



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΚΡΗΤΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Μ.Π.Σ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΣΥΝ-ΚΑΥΣΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΤΗΣ
ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ ΜΕ ΒΙΟΜΑΖΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ
ΤΗΣ ΗΠΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΣΤΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ**

ΛΟΥΚΑΚΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ-ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

κ. ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

κ. ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ, Καθηγητής

**ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια και επιβλέπουσα κυρία Δέσποινα Βάμβουκα - Καλούμενου για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις πολύτιμες γνώσεις και τη σημαντική προσφορά του.

Ευχαριστίες αποδίδω επίσης στους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ.Αλεβίζο Γεώργιο και κα. Δέσποινα Πεντάρη, για τη διάθεση των συσκευών και των μηχανημάτων των εργαστηρίων τους. Ιδιαίτέρως ευχαριστώ και το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ.Μιχάλη Γαλετάκη και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Αλεβίζο Γεώργιο, για τη συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς βιομαζικών υλικών (αγκινάρα, ακακία, σίτος, βαμβάκι και στερεά ανακυκλώσιμα υλικά) κατά τη συν-καύση τους με λιγνίτες Πτολεμαΐδας. Η συν-καύση βιομάζας-γαιάνθρακα συντελεί σημαντικά στην παραγωγή ενέργειας και συμβάλει στη μείωση της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων. Επίσης, αντιπροσωπεύει μια βραχυπρόθεσμη, χαμηλού κινδύνου και χαμηλού κόστους βιώσιμη επιλογή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για μείωση των εκπομπών CO₂, SO_x και NO_x.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA/DTG) με σκοπό τη μελέτη της προσεγγιστικής ανάλυσης των δειγμάτων, καθώς και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πυρόλυσης και της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τους λιγνίτες, όσο και για μίγματα αυτών. Ακόμα, διεξήχθησαν πειραμάτα ήπιας πυρόλυσης, στα βιομαζικά δείγματα. Στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε χημικός και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός και ανάλυση ευτηκτότητας για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης.

Κατά την συν-καύση των δύο λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά, παρατηρήθηκε ότι αυξανόμενου του ποσοστού συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα αυξήθηκε ο ρυθμός καύσης του μίγματος και το μέγιστο του ρυθμού στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στα μίγματα των λιγνιτών με τις πυρολυμένες βιομάζες ο ρυθμός καύσης αυξήθηκε, με εξαίρεση το δείγμα της αγκινάρας, ενώ το μέγιστο στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε ελαφρά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν πως οι περισσότερες βιομάζες παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και καλίου. Οι λιγνίτες, σε σύγκριση με τα βιομαζικά υλικά εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αργίλιο, σίδηρο και μαγνήσιο. Επιπλέον, τα βιομαζικά υλικά εμφάνισαν υψηλή συγκέντρωση σε Cu, και Sr, ενώ οι λιγνίτες εμφανίσαν σχετικά υψηλά ποσοστά Ni, Cr, Sr και Cu. Με την προσθήκη βιομάζας στους δύο λιγνίτες αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε πυρίτιο στα μίγματα, ενώ μείωθηκε το ποσοστό του αργιλίου. Ακόμα, παρατηρήθηκε αύξηση των ποσοστών Cr και Sr.

Κατά τη μελέτη των θερμοκρασιών τήξης, παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη βιομαζικών υλικών στους λιγνίτες αυξήθηκε η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης στα μίγματα, καθώς και η θερμοκρασία ροής σε σχέση με τη θερμοκρασία ροής των μεμονωμένων δειγμάτων λιγνίτη.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 Ο Ρόλος των Λιγνιτών στην Παγκόσμια Παράγωγή Ενέργειας και στην Ελλάδα	3
2.2 Η Συμβολή της Βιομάζας στην Παραγωγή Ενέργειας	6
2.3 Υπολειμματική Βιομάζα.....	8
2.4 Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας.....	11
2.5 Συν-καύση Γαιανθράκων και Υπολειμματικής Βιομάζας.....	14
2.5.1 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας στη λειτουργία και απόδοση των μονάδων καύσης.....	15
2.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη συν-καύση	17
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ	20
3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων.....	20
3.1.2 Προσεγγιστική ανάλυση και στοιχειακή ανάλυση.....	21
3.1.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	24
3.2 Ήπια Πυρόλυση Βιομαζικών Υλικών	24
3.2.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία	26
3.2.2 Μετρήσεις απόδοσης προϊόντων	26
3.3 Θερμοβαρυντομετρική Ανάλυση	27
3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού	27
3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας και πειραματική διαδικασία	29
3.4 Αναλύσεις Τεφρών	30
3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση.....	30
3.4.2 Χημική ανάλυση.....	31
3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας	36
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	38
4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Λιγνιτών και Βιομαζικών Υλικών.....	38
4.2 Πυρόλυση Μεμονωμένων Δειγμάτων-Χαρακτηριστικές Παράμετροι Θερμικής Ανάλυσης	39
4.2.1 Επεξεργασία θερμογραφημάτων.....	39
4.2.2 Χαρακτηριστικές παραμέτροι πυρόλυσης.....	40
4.3 Καύση Εξανθρακωμάτων Μεμονωμένων Δειγμάτων Χαρακτηριστικές Παραμέτροι Θερμικής Ανάλυσης.....	42
4.4 Καύση Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας-Χαρακτηριστικές Παραμέτροι Θερμικής Ανάλυσης	46
4.5 Επίδραση της Ήπιας Πυρόλυσης των Βιομαζικών Υλικών στις Χαρακτηριστικές Παραμέτρους Πυρόλυσης και Καύσης κατά τη Θερμική Ανάλυση	50

4.6 Επίδραση της Ήπιας Πυρόλυσης των Βιομαζικών Υλικών στις Χαρακτηριστικές Παραμέτρους Καύσης των Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζα κατά τη Θερμική Ανάλυση	56
4.7. Χαρακτηρισμός Τεφρών Μεμονωμένων Δειγμάτων- Επίδραση Θερμοκρασίας.....	61
4.7.1 Ορυκτολογικές φάσεις.....	61
4.7.2 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	63
4.7.3 Θερμοκρασίες τήξης.....	68
4.8 Χαρακτηρισμός Τεφρών Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας	69
4.8.1 Ορυκτολογικές φάσεις.....	69
4.8.2 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	71
4.8.3 Θερμοκρασίες τήξης.....	72
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	78

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η εκμετάλλευση της βιομάζας παίζει καθοριστικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά, όσον αφορά την παραγωγή θερμότητας. Η συν-καύση των μιγμάτων βιομάζας-γαιάνθρακα είναι μια αποτελεσματική μέθοδος. Συντελεί σημαντικά στην παραγωγή ενέργειας και συμβάλει στη μείωση της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων. Επίσης, η καύση βιομάζας-γαιάνθρακα αντιπροσωπεύει μια βραχυπρόθεσμη, χαμηλού κινδύνου και χαμηλού κόστους, βιώσιμη επιλογή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που υπόσχεται μείωση των εκπομπών CO₂, SO_x και NO_x.

Η διεργασία συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα σε παραδοσιακούς λέβητες, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος παράγει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η υγρασία, η τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας αποτελούν τις παραμέτρους που επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων καύσης και συν-καύσης. Συγκεκριμένα, η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, υπερβολικά υψηλές εκπομπές κ.α. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις, δημιουργώντας αρκετά προβλήματα στη λειτουργία και στην απόδοση των μονάδων καύσης.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, εξετάστηκε η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς βιομαζικών υλικών (αγκινάρα, ακακία, σίτος, βαμβάκι και στερέα ανακυκλώσιμα υλικά) κατά τη συν-καύση τους με λιγνίτες Πτολεμαΐδας, με απότερο μελλοντικό στόχο τη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτική ανάλυση με τη χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry - TGA). Η TGA ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της προσεγγιστικής ανάλυσης των δειγμάτων, μέσω πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακωμάτος, καθώς και για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πυρόλυσης και της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τους λιγνίτες, όσο και για τα μίγματά τους. Ακόμα, διεξήχθησαν πειράματα ήπιας πυρόλυσης στα βιομαζικά δείγματα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας κατά την καύση.

Στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων, καθώς και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας που προήλθαν μετά την καύση, πραγματοποιήθηκε χημικός και

ορυκτολογικός χαρακτηρισμός για την ποσοτική και ποιοτική σύστασή τους και ανάλυση ευτηκτότητας για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών. Σκοπός, ήταν να προκύψουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά των τεφρών κατά την καύση και τη συν-καύση, όσο αφορά τη δημιουργία επικαθήσεων και επισκωριώσεων στους καυστήρες, καθώς και τη ρύπανση του εδάφους κατά την απόθεσή τους.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

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

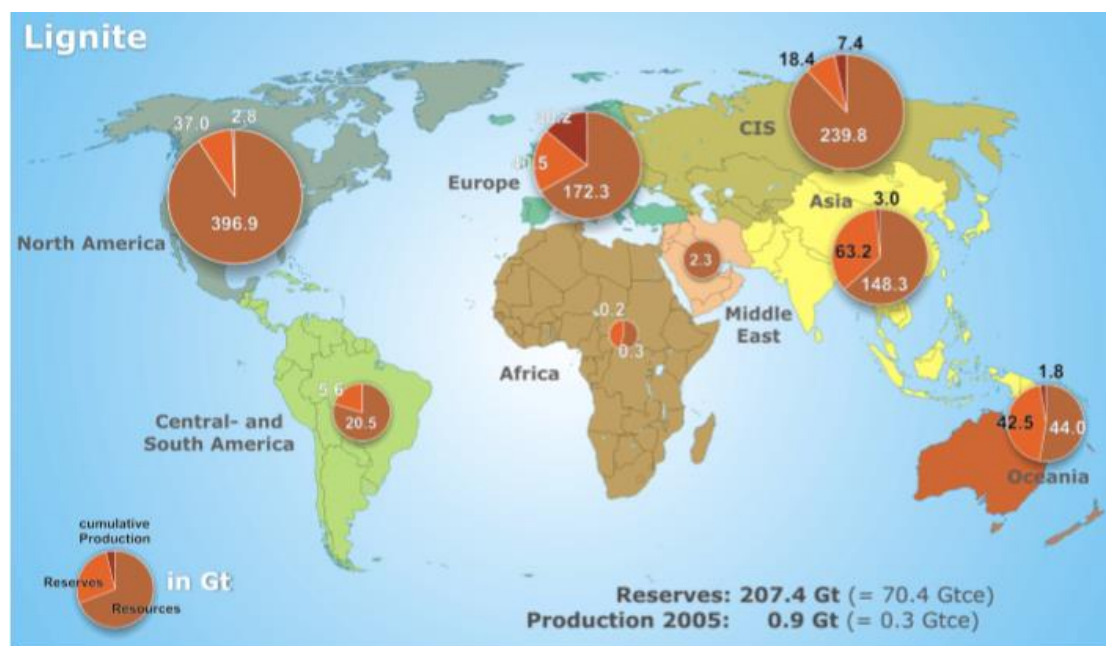
Ο λιγνίτης, συχνά αναφερόμενος ως φαιάνθρακας, χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά ως καύσιμο για την παραγωγή ατμού-ηλεκτρικής ενέργειας. Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, μερικές φορές έως και 45%.

Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια και της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, ο λιγνίτης δεν μπορεί να μεταφερθεί εύκολα κι ως εκ τούτου χρησιμοποιείται από εργοστάσια που είναι τοποθετημένα πολύ κοντά σε ορυχεία λιγνίτη. Για τους ίδιους λόγους ο λιγνίτης δεν αποτελεί συχνό εμπόρευμα στην παγκόσμια αγορά, αλλά χρησιμοποιείται τοπικά από την κάθε χώρα εξόρυξής του (www.wikipedia.gr).

Υπάρχουν κοιτάσματα άνθρακα σε πολλές χώρες είτε πρόκειται για χώρες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ), είτε για αναπτυσσόμενες χώρες. Το γεγονός αυτό κάνει τον άνθρακα να έχει ένα τεράστιο γεωστρατηγικό πλεονέκτημα σε σύγκριση με το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Περίπου το 70% των αποθεμάτων αυτών συγκεντρώνεται μεταξύ της βορειοδυτικής Σιβηρίας σε όλη την περιοχή της Κασπίας και των παράκτιων κρατών του Περσικού Κόλπου.

Οι παγκόσμιες πηγές λιγνίτη ανέρχονται σε 1025 δισεκατομμύρια τόνους. Από το 1800 μέχρι και σήμερα έχουν ήδη εξαχθεί και καταναλωθεί περίπου 62,5 δισεκατομμύρια τόνοι. Το 1988 άρχισε σταδιακά να παρατηρείται μείωση στην εξαγωγή λιγνίτη, η οποία συνεχίστηκε έως και το 1999 όπου παραχθήκαν μόλις 0,9 δισ. τόνοι. Ωστόσο τα τελευταία είκοσι χρόνια η παγκόσμια παραγωγή παραμένει σταθερή, με ρυθμούς ανάπτυξης από 0 έως 2%. Με βάση αυτά τα στοιχεία υπολογίζεται πως τα εναπομείναντα αποθέματα λιγνίτη θα έχουν εξαντληθεί μέχρι το 2100 (Thielemann et al.,2007).

Σύμφωνα με μέτρησεις, το 30,5% του παγκόσμιου αποθέματος λιγνίτη εντοπίζεται στην Ασία (63,2 δις.τ), το 20,5% (42,5 Gt) στην Ωκεανία, το 19,5% (40,5 Gt) στην Ευρώπη, το 17,8% (37 Gt) στη Βόρεια Αμερική, το 8,9% στην Πρώην Σοβιετική Ένωση (18,4 Gt), 2,7% (5,6 Gt) στην Κεντρική και Νότια Αμερική, 0,1% (0,2 Gt) στην Αφρική, και πολύ μικρές ποσότητες στη Μέση Ανατολή. Μεγάλο ποσοστό της τάξεως του 25% των παγκόσμιων μη-εξορυγμένων αποθεμάτων λιγνίτη βρίσκονται στην Αυστραλία. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η κατανομή αυτών των αποθεμάτων παγκοσμίως, η συσσωρευμένη παραγωγή από το 1800, καθώς και οι πόροι συγκεκριμένων περιοχών (Thielemann et al.,2007).



Σχήμα 2.1: Παγκόσμια κατανομή συνολικού δυναμικού του λιγνίτη το 2005 (Thielemann et al., 2007).

Στην Ελλάδα ο λιγνίτης αποτελεί ουσιαστικά το μοναδικό εγχώριο ορυκτό καύσιμο. Η ανάγκη για αξιοποίηση εγχώριων πηγών και το παραδοσιακό χαμηλό κόστος του λιγνίτη ήταν οι κύριες αιτίες που η Ελλάδα στράφηκε ήδη από τη δεκαετία του 1950 στην καύση λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Με τα σημερινά τεχνικό -οικονομικά δεδομένα, τα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην Ελλάδα ανέρχονται περίπου 3,2 δις τόνους (www.dei.gr). Τα κυριότερα κοιτάσματα βρίσκονται στη:

- Δυτική Μακεδονία (Πτολεμαίδα, Αμύνταιο και Φλώρινα) με απόθεμα 1,8 δις τόνους.
- Πελοπόννησο (Μεγαλόπολη) με απόθεμα 223 εκ. τόνους
- Δράμα με απόθεμα 900 εκ. τόνους
- Ελασσόνα με 169 εκ. τόνους

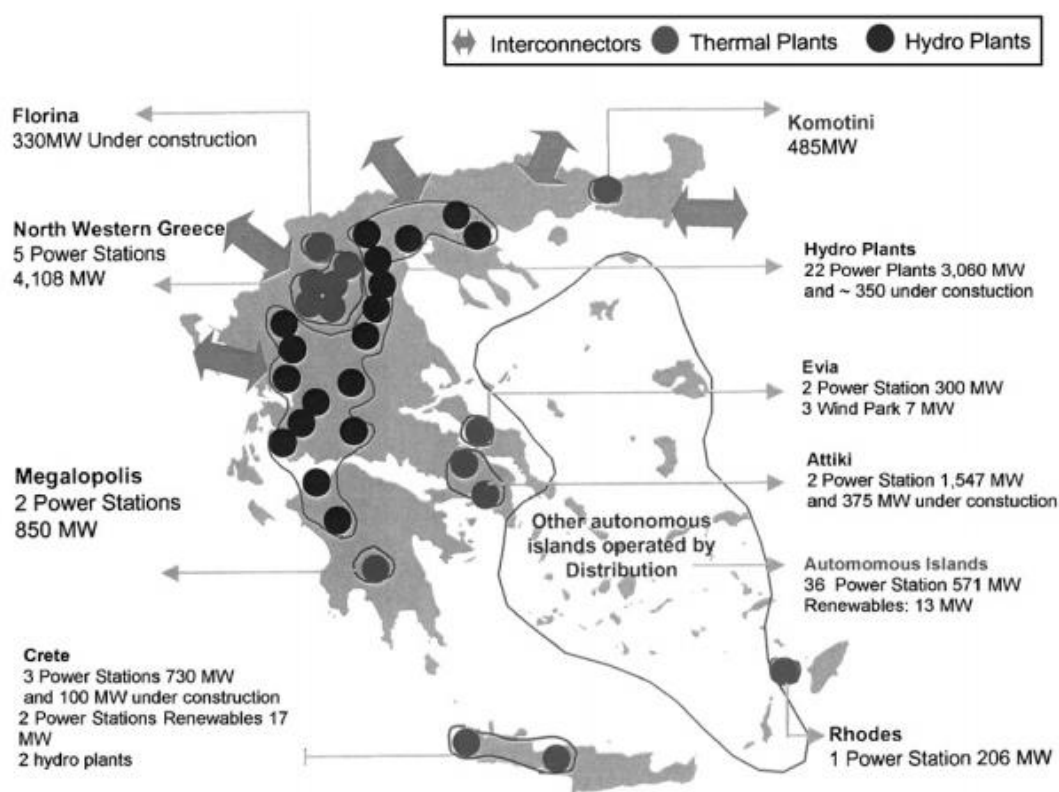
Τα κοιτάσματα στην περιοχή της Δράμας και της Ελασσόνας δεν είναι ακόμα εκμεταλλεύσιμα (www.dei.gr).

Έχει υπολογιστεί πως σύμφωνα με τα συνολικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη της χώρας και τον προγραμματιζόμενο ρυθμό κατανάλωσης στο μέλλον, τα αποθέματα αυτά επαρκούν για περισσότερο από 45 χρόνια. Τα συνολικά αποδεδειγμένα αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα ανέρχονται σε περίπου 5,8 δισεκατομμύρια τόνους.

Από αυτά τα 3.1 δισεκατομμύρια τόνοι είναι εκμεταλλεύσιμα αποθέματα κατάλληλα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Kavouridis, 2007). Μέχρι σήμερα οι εξορυχθείσες ποσότητες λιγνίτη φτάνουν περίπου στο 29% των συνολικών αποθεμάτων. Η συνολική ετήσια εξόρυξη λιγνίτη έφτασε το μέγιστό της το 2004, με 72 εκατομμύρια τόνους για να πέσει το 2013 στα 54 εκ. τόνους (www.dei.gr). Η Ελλάδα, είναι η 7η χώρα στον κόσμο και 3η στην Ε.Ε (πίσω από τη Γερμανία και την Πολωνία) στην εξόρυξη λιγνίτη (<https://gr.boell.org>).

Περίπου το 97% του λιγνίτη που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με λιγνίτη στην Ελλάδα, εξορύσσεται από την ΔΕΗ, η οποία είναι ο κυρίαρχος παραγωγός του λιγνίτη. Η ΔΕΗ κατέχει ηγετική θέση στην ελληνική αγορά ενέργειας και παράγει περίπου το 90% της συνολικής ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα. Επί του παρόντος, η συνολική παραγωγική δυναμικότητα της Ελλάδας ανέρχεται σε 12.695MW, εκ των οποίων 5288MW προέρχεται από την αξιοποίηση των λιγνιτών. Η παραγωγική ικανότητα της ΔΕΗ αντιπροσωπεύει το 92% της συνολικής παραγωγικής δυναμικότητας στην Ελλάδα. Το Σχήμα 2.2 παρουσιάζει τη θέση των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής της ΔΕΗ και τις διασυνδέσεις με τις γειτονικές χώρες (Αλβανία, Ιταλία, FYROM και Βουλγαρία) (Kavouridis, Koukoulas.,2007).

Τα πλεονεκτήματα από την εκμετάλλευση του λιγνίτη στη χώρα μας είναι αρκετά. Αρχικά ο λιγνίτης είναι ένα πολύ οικονομικό καύσιμο. Από τα διαθέσιμα οικονομικά στοιχεία προκύπτει ότι το μέσο κόστος της λιγνιτικής MWh, κατά μέσο όρο, για το σύνολο των λιγνιτικών σταθμών κυμαίνεται από 70 έως 80 €/ MWh. Ακόμα, ο λιγνίτης ως εγχώριο καύσιμο ανοίγει θέσεις εργασίας σε περιοχές όπου λειτουργούν ορυχεία και θερμοηλεκτρικές μονάδες. Σύμφωνα με απολογιστικά οικονομικά στοιχεία, από τη ΔΕΗ αποδίδονται στις τοπικές κοινωνίες που αναπτύσσεται η λιγνιτική δραστηριότητα σε ετήσια βάση πάνω από € 380 εκ. με τη μορφή μισθών, έργων και τοπικών προμηθειών. Ένα ακόμη σημαντικό όφελος που έχει αποφέρει η εκμετάλλευση του λιγνίτη είναι η τηλεθέρμανση. Σήμερα, η θέρμανση της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης γίνεται με ζεστό νερό, το οποίο εξασφαλίζεται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της περιοχής. Έτσι οι πόλεις αυτές, με τη συνεργασία της ΔΕΗ, προσφέρουν στους κατοίκους τους, με οικολογικό τρόπο, φθηνή οικιακή θέρμανση. Η τηλεθέρμανση ξεκίνησε για πρώτη φορά στην Πτολεμαΐδα, με τη συνεργασία της ΔΕΗ. Σήμερα εγκαταστάσεις T/Θ διαθέτουν οι πόλεις της Κοζάνης, Πτολεμαΐδας, Αμύνταιου, Φιλώτα, Μεγαλόπολης και των Σερρών που αξιοποιούν το θερμικό φορτίο των γειτονικών θερμοηλεκτρικών σταθμών (Βάμβουκα, 2002).



Σχήμα 2.2: Θέσεις των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (www.dei.gr)

2.2 Η Συμβολή της Βιομάζας στην Παραγωγή Ενέργειας

Με τον όρο βιομάζα καλούμε την ύλη που έχει βιολογική προέλευση, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Συγκεκριμένα, με τον όρο βιομάζα εννοούμε τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), τα ζωικά απόβλητα (κοπριά, υποπροϊόντα σφαγείων), τα φυτά που καλλιεργούνται στις ενεργειακές φυτείες για να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας, καθώς επίσης και αστικά απορρίμματα, τα υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, της αγροτικής βιομηχανίας και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων.

Η βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες και προέρχεται από τον ήλιο. Παρόλο που το ποσοστό της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στη γη και δεσμεύεται από την οργανική ύλη είναι πολύ μικρό, αντιστοιχεί στο οκταπλάσιο της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας. Η εγκλωβισμένη βιοενέργεια ανακυκλώνεται με τη βοήθεια φυσικοχημικών διεργασιών στα

φυτά, στο έδαφος και την υπόλοιπη έμβια ύλη. Η διεργασία αυτή μπορεί να παραστεί ως εξής:



Η βιομάζα, ουσιαστικά, είναι η μοναδική φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας με άνθρακα που τα αποθέματά της είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων. Αποτελούσε ανέκαθεν μια σημαντική πηγή ενέργειας για την ανθρωπότητα και προς το παρόν εκτιμάται ότι έχει συμβολή στο παγκόσμιο ενεργειακό εφοδιασμό, της τάξεως 10-14% (McKendry, 2002). Οι ποσότητες της βιομάζας που παράγονται ετησίως ανέρχονται περίπου σε 220 δις τόνοι ξηρού υλικού/έτος, με ενεργειακό περιεχόμενο που ισοδυναμεί με 4,500 EJ.

Η σύστασή της περιλαμβάνει ως βασικά στοιχεία άνθρακα και υδρογόνο, ενώ σε μικρότερα ποσοστά βρίσκονται το άζωτο, το θείο και η τέφρα. Η αξία του κάθε τύπου βιομάζας εξαρτάται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των μορίων της. Η βιομάζα γενικά θεωρείται μια πηγή ενέργειας, η οποία είναι παντελώς ουδέτερη στο ισοζύγιο του CO₂, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο. Επιπλέον, καθώς είναι ευρέως καταναεμημένη, αποτελεί μια καλή επιλογή για την παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής της στην αγορά υπό μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών.

➤ Χρήσεις βιομάζας

Η βιομάζα είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί προς κάλυψη ποικίλων ενεργειακών αναγκών. Συνολικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- ως καύσιμο προς παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας
- ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαερίου ή φυσικού αερίου
- ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και “biodiesel” για μηχανές εσωτερικής καύσης

Μια ακόμα σημαντική χρήση της βιομάζας είναι εκείνη της τηλεθέρμανσης. Ένας βιομαζικός κεντρικός σταθμός παραγωγής θερμότητας, μπορεί να εξασφαλίσει ζεστό νερό για θέρμανση και γενικά είναι δυνατή η χρήση του από κτίρια ή οικισμούς. Η μεταφορά της παραγόμενης θερμότητας πραγματοποιείται μέσω ενός δικτύου αγωγών, που ξεκινούν από το σταθμό παραγωγής και καταλήγουν στα κτίρια ή τους οικισμούς.

2.3 Υπολειμματική Βιομάζα

Με τον όρο “Υπολειμματική Βιομάζα” καλούμε τα απορριπτόμενα υλικά που περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Παράγεται συνήθως από ανθρώπινες δραστηριότητες και φυσικά γεγονότα.

Περιλαμβάνει:

- Αγροτικά Υπολείμματα
- Δασικά Υπολείμματα
- Αστικά Απορρίμματα
- Βιομηχανικά Απόβλητα

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι δε χρησιμοποιείται μέρος της καλλιέργειας που είναι ωφέλιμο για τον άνθρωπο (σπόροι των καλλιεργειών), γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στη μείωση του επισιτισμού στον κόσμο (Mafu et al., 2015).

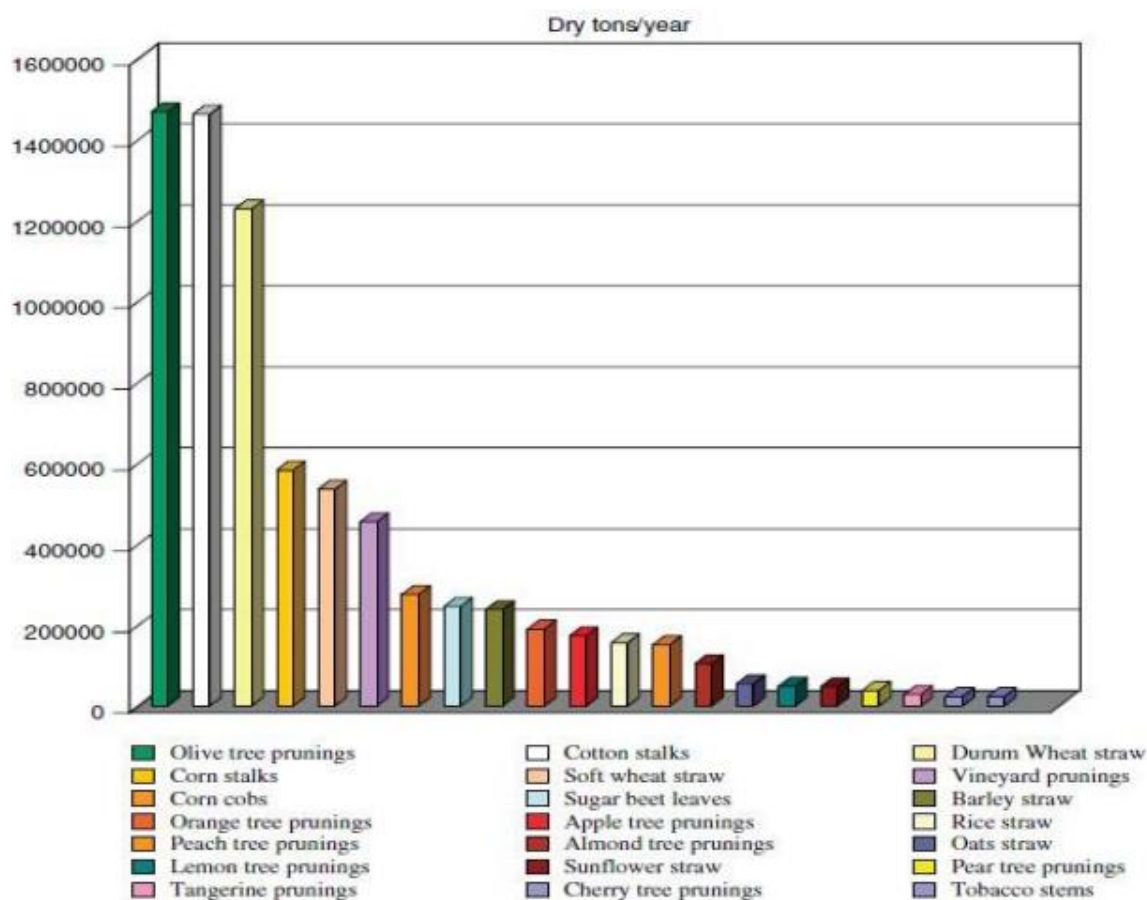
Σύμφωνα με τα στατιστικά της διεθνής Υπηρεσίας Ενέργειας (International Energy Agency) η υπολειμματική βιομάζα αντιπροσώπευε το 10% της παγκόσμιας ζήτησης πρωτογενούς ενέργειας το 2005 (Whein-Hsin et al., 2010). Στην Ευρώπη παράγονται 118 με 138 χιλιάδες τόνοι περίπου, υπολειμματικής βιομάζας ετησίως. Στην Ελλάδα, σύμφωνα με στοιχεία του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), παράγονται ετησίως 1,5 εκατομμύριο τόνοι ξηρής βιομάζας από υπολείμματα καλλιεργειών (άχυρο σιτηρών, υπολείμματα καλαμποκιού κλπ.).

➤ Αγροτικά Υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα φυτών όπου παράγονται και εγκαταλείπονται στον αγρό. Διαχωρίζονται μεταξύ των υπολειμμάτων τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, (φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ.) και των υπολειμμάτων από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελών, (κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ.) (Βάμβουκα.,2009).

Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι τόνοι των βασικών αγροτικών υπολειμμάτων που παράγονται στην Ελλάδα ανα έτος. Παρατηρείται πως από τα από κλαδέματα ελιάς

και τα στελέχη αραβοσίτου παράγεται το μεγαλύτερο μέρος της αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας.



Σχήμα 2.3: Βασικά αγροτικά υπολείμματα που παράγονται στην Ελλάδα ανά έτος (<http://dspace.uowm.gr>)

➤ Δασικά Υπολείμματα

Η βιομάζα που προέρχεται από δασικά απόβλητα και μπορεί να αξιοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς είναι καυσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας, υπό τη μορφή φλοιού, κορυφών δένδρων, κλαδιών, φύλλων και βελόνων κωνοφόρων τα οποία παραμένουν στο έδαφος του δάσους, υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές.

Οι δυνητικές πηγές δασικών καυσίμων στα 25 κράτη μέλη της Ε.Ε ανέρχονται στα 173εκ. κυβικά μέτρα υπολειμμάτων υλοτόμησης ετησίως. Στην Ελλάδα, το δυναμικό υπολειμμάτων υλοτομίας ανέρχεται στα 1,7εκ. τόνοι. Σύμφωνα με έρευνα του παγκόσμιου δυναμικού παραγωγής ενέργειας το 2050 το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16 EJ ετησίως.

➤ Αστικά Απορρίμματα

Τα αστικά απορρίμματα προσφέρουν ευκαιρίες για συνδυασμένη αποκομιδή απορριμμάτων και ανάκτηση ενέργειας και χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα δημοτικά στερεά απόβλητα (αστικά απορρίμματα και σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα και ιλύς). Τα αστικά απορρίμματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, το ξύλο και τα υπολείμματα των τροφών. Τα κύρια βιο-στερεά (στερεά τα οποία είτε καθιζάνουν, είτε αιωρούνται) περιέχονται σε υδάτινα απορρίμματα από οικιακές πηγές, στη βιομηχανία, στη διήθηση των επιγείων υδάτων και στην απορροή των υδάτων των καταιγίδων (Βάμβουκα.,2009).

Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας σήμερα στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4%. Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται σε ~ 199100 MWh, ενώ η ενέργεια η οποία παράγεται για θέρμανση είναι ~718 TJ.

Στον παρακάτω πίνακα περιλαμβάνεται μια μέση σύνθεση των οικιακών αποβλήτων.

Πίνακας 2.1. Μέση σύνθεση οικιακών αποβλήτων (www.physis.gr)

Απόβλητα	Ποσοστό (%)
Ζυμώσιμα	50
Χαρτί	20
Υφάσματα, ξύλα, δέρμα	6
Μέταλλα	6
Πλαστικά	8
Γυαλί	4
Αδρανή και υπόλοιπα	6

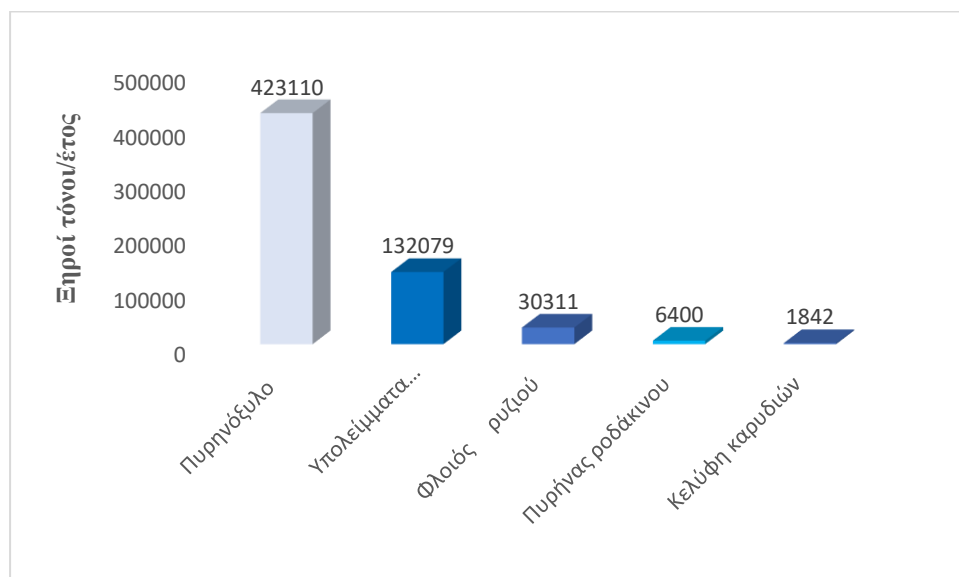
➤ Βιομηχανικά Απόβλητα

Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν μία από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Από τα βιομηχανικά απόβλητα παράγονται υγρά, τα οποία τις περισσότερες φορές καταλήγουν σε επιφανειακά νερά και θάλασσες, ρυπογόνα αέρια και στερεά απόβλητα.

Η παγκόσμια παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 3,5 δις,τόνους ετησίως (Signh Nigam et al., 2009). Τα κύρια αγροτοβιομηχανικά

υπολείμματα υπό μορφή φλοιών, κέλυφων, πυρήνων κλπ., προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες (βιομηχανίες ρυζιού και καλαμποκιού, αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες παραγωγής ελαιολάδου, οινοποιεία κτλ.).

Η βιομηχανία ξυλείας περιλαμβάνει τις μονάδες παραγωγής χάρτου, τα πριονιστήρια και τις μονάδες κατασκευής επίπλων, και παράγει μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων ξύλου. Μια ακόμα σημαντική πηγή είναι το απόβλητο ξύλο το οποίο συλλέγεται από οικοδομικές εργασίες και κατεδαφίσεις, καθώς και από συσκευασίες με χρήση ξύλου. Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων κατεργασίας ξύλου ανέρχεται σε 290.000 τόνους ξηρής ύλης (Βάμβουκα., 2009). Στο Σχήμα 2.4 απεικονίζεται η εκτιμώμενη ετήσια παραγωγή.



Σχήμα 2.4: Παραγωγή αγροτο – βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα (Βάμβουκα, 2009).

2.4 Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας

Η αξιοποίηση της βιομάζας γίνεται με διαφορετικές μεθόδους κάθε φορά, με διαφορετικά κόστη και διαφορετικές αποδόσεις, οφειλόμενη στη διαφορετική προέλευση της. Συμβάλει στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Ακόμα, στην ενεργειακή αξιοποίηση περιλαμβάνεται και η παραγωγή καυσίμων κίνησης το λεγόμενο “biodiesel”.

Στον ορισμό που δόθηκε για τη βιομάζα, συμπεριλαμβάνονται η *λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα*, το οργανικό μέρος των αποβλήτων και οι *σακχαρώδεις καλλιέργειες*. Η μέθοδος της *θερμοχημικής μετατροπής* της βιομάζας πραγματοποιείται με την αξιοποίηση της

λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας μέσω της καύσης, της αεριοποίησης και της πυρόλυσης. Στα απόβλητα (αγροτικά, λίπη, ζωικά, αστικά, υδατάνθρακες) και στις σακχαρώδεις καλλιέργειες, η συνήθης μετατροπή τους είναι μέσω της βιοχημικής μετατροπής τους, ή αλλιώς μέσω της αναερόβιας, αερόβιας και αλκοολικής ζύμωσης. Παρακάτω θα αναλυθούν οι μέθοδοι της καύσης και της συν-καύσης, της πυρόλυσης, της αεριοποίησης, της υδροποίησης, και της αναερόβιας χώνευσης.

➤ Καύση και Συν – καύση

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

Η απευθείας καύση ενός οργανικού υλικού για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρισμού είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, διότι όταν πραγματοποιηθεί κάτω από καλά ελεγχόμενες συνθήκες, είναι ενεργειακά αποδοτικότερη. Η χρήση αγροτικών ή δασικών παραπροϊόντων ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας ώθησε την τεχνολογία να βελτιώσει τις μονάδες καύσης και σταδιακά αντικαθίσταται από την καύση πελετών. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μονάδες καύσης αχύρου, υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου, υπολειμμάτων ξύλου ακόμα και στην ηλεκτροπαραγωγή. Ήδη στη Δανία από το 1980, υπήρχαν 20.000 μικροί καυστήρες για αγροτική χρήση ικανοί να καύσουν ο καθένας 10-20 t/y αχύρου (FAST, 1981).

➤ Πυρόλυση

Πρόκειται για τη θερμική διάσπαση της βιομάζας στους 400 – 800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι περίπλοκη διεργασία. Τα προϊόντα πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε αέρια, υγρά (βιοέλαιο) και στερεά προϊόντα (ξυλάνθρακας). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο αντίδρασης. Από την άλλη μεριά όμως, τα προϊόντα της πυρόλυσης δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν πλήρως, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με μερικά διαβρωτικά προϊόντα προκαλούν μείωση του χρόνου ζωής των δοχείων αντίδρασης.

➤ Αεριοποίηση

Πρόκειται για μία διεργασία, όπου η θερμοχημική μετατροπή για την παραγωγή βιοαερίου των στερεών αγροτικών ή οικιακών απορριμμάτων πραγματοποιείται στους 700-1100°C. Γίνεται με παρουσία αέρα ή οξυγόνου (εξώθερμες αντιδράσεις) είτε παρουσία μίγματος αέρα-υδρατμών ή αζώτου (ενδόθερμες αντιδράσεις). Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ασβεστοκαμίνους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους (IGCC) για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

➤ Υγροποίηση

Κατά τη διαδικασία της υγροποίησης τα στερεά λιγνοκυτταρινούχα υλικά όταν βρίσκονται υπό πίεση, παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπονται με θέρμανση σε υγρό που αποτελείται από έλαια και νερό. Η διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα σε ένα ή σε δύο στάδια. Στην πρώτη από τις παραπάνω περιπτώσεις η απόδοση σε έλαιο πυρόλυσης ευνοείται σημαντικά από την αρχική πίεση του υδρογόνου (Meier & Faix, 1988). Επιπλέον, σε πιέσεις 13MPa παρατηρείται σχηματισμός μικρής ποσότητας βαριών κλασμάτων (ασφαλτένια). Στην περίπτωση που η βιομάζα πρώτα εκχυλίζεται με οργανικούς διαλύτες και μετά υγροποιείται, προκύπτουν ελαφρά και μεσαίου βάρους έλαια σχεδόν ελεύθερα από οξυγόνο. Η μέγιστη απόδοση σε υγρό προϊόν που πετυχαίνεται εργαστηριακά είναι 50-55%.

➤ Αναερόβια χώνευση

Στην αναερόβια χώνευση η βιομάζα μετατρέπεται σε CH₄ και CO₂ μέσω της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου. Αποτελεί βιοχημική διεργασία, κατά τη διάρκεια της οποίας σύνθετα οργανικά στοιχεία αποσυντίθεται απουσία οξυγόνου, από διάφορους τύπους αναερόβιων μικροοργανισμών. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι κοινή σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα όπως τα ιζήματα θαλάσσιου ύδατος, το στομάχι των μηρυκαστικών ή τα έλη τύρφης.

Σε μία εγκατάσταση βιοαερίου, το αποτέλεσμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο και το κομπόστ. Οι ενδιάμεσες δράσεις περιλαμβάνουν την ενζυμική μετατροπή των αδιάλυτων οργανικών ενώσεων σε διαλύτες (π.χ. μετατροπή 30 της κυτταρίνης με σελλουλάσες) και τη ζύμωση των προϊόντων της πρώτης μετατροπής, με μικροοργανισμούς που δεν παράγουν μεθάνιο, σε οργανικά οξέα (κυρίως οξικό και

προπιονικό). Ακολουθώντας, τα οξέα αυτά μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία περίπου 0,25:0,69 από ειδικά βακτηρίδια.

Πλεονεκτήματα –Μειονεκτήματα

Οποιαδήποτε μορφή ενέργειας παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κατά την αξιοποίηση της. Για να καταφέρει η βιοενέργεια να γίνει ανταγωνιστική σε οποιαδήποτε μορφή έναντι των υπολοίπων συμβατικών μορφών ενέργειας, θα πρέπει να ξεπεραστούν τα διάφορα προβλήματα που παρουσιάζονται και να αντιμετωπιστούν, είτε αυτά είναι οικονομικής φύσεως (οικονομικά βιώσιμη ενέργεια) είτε οικολογικής (οικολογικά βιώσιμη). Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.

Πίνακας 2.2: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα αξιοποίησης βιομάζας

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Περιορίζει το φαινόμενο του θερμοκηπίου με δέσμευση εκ νέου του CO ₂ από την πρώτη ύλη (βιομάζα)	Μεγάλος όγκος και υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ανά μονάδα ενέργειας
Περιορίζονται οι εκπομπές SO ₂ . Η καύσιμη ύλη είναι απαλλαγμένη από θείο	Προβλήματα συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης πρώτης ύλης
Ενεργειακή αυτονομία χώρας	Υψηλό κόστος εξοπλισμού για την παραγωγή βιοκαυσίμων
Νέες θέσεις εργασίας	Χαμηλότεροι βαθμοί απόδοσης βιοκαυσίμων
Αειφορία	Εποχιακή παραγωγή πρώτης ύλης

2.5 Συν-καύση Γαιανθράκων και Υπολειμματικής Βιομάζας

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

Η καύση βιομάζας-άνθρακα αντιπροσωπεύει μια βραχυπρόθεσμη, χαμηλού κινδύνου και χαμηλού κόστους, βιώσιμη επιλογή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που υπόσχεται μείωση των καθαρών εκπομπών CO₂ και μείωση των εκπομπών SO_x και NO_x.

Τα τεχνικά ζητήματα που σχετίζονται με τη συν-καύση περιλαμβάνουν την προμήθεια καυσίμων, το χειρισμό και την αποθήκευση των υλικών, τις πιθανές αυξήσεις στη διάβρωση, τη μείωση της συνολικής απόδοσης, τις εκπομπές ρύπων, και τις επιπτώσεις στο εμπόριο τέφρας (Baxter.,2005).

2.5.1 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας στη λειτουργία και απόδοση των μονάδων καύσης

Η διεργασία συν – καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα σε παραδοσιακούς λέβητες, 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 στο κόστος, στην αποδοτικότητα και στο ύψος των εκπομπών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται βιομάζα, το σχετικό κόστος είναι χαμηλότερο και η ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (Ross, 2002).

Το τυπικό εύρος λειτουργίας των μονάδων καύσης είναι μεταξύ 50 MWe και 700 MWe, με λίγες μονάδες μεταξύ 5 και 50 MWe. Η πλειοψηφία των μονάδων είναι εφοδιασμένες με λέβητες για κονιορτοποιημένο γαιάνθρακα, όπου η συν-καύση μπορεί να εφαρμοσθεί κατά τέσσερις διαφορετικούς τρόπους (Βάμβουκα, 2009):

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

Επίδραση στη σύνθεση της τροφοδοσίας

Οι παράμετροι που επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων καύσης και συν –καύσης είναι η υγρασία, η τέφρα και το μέγεθος των

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

Η υγρασία καθιστά αναγκαία μία υψηλή θερμοκρασία κυρίου αέρα για ξήρανση στους μύλους, περιορίζει τους ρυθμούς τροφοδοσίας των συσκευών κονιοποίησης και επιδρά στην αλεσιμότητα του υλικού. Σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, η κατανάλωση ενέργειας για την άλεση καθίσταται απαγορευτική και απαιτείται ξήρανση του καύσιμου, απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα πρωτεύοντα αέρα και περίσσειας αέρα κατά την καύση, μειώνει τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης, αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα των απαερίων και μεταφέρει χρήσιμη θερμότητα (Werther et al., 2000, Βάμβουκα, 2002, Ferrer et al., 2005, Demirbas, 2005). 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 εμπλέκονται στη λειτουργία του συστήματος (Βάμβουκα, 2009). Η βιομάζα περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από ότι οι γαιάνθρακες, συνήθως άνω του 25%, ενώ κάποιες φορές ξεπερνά το 50%.

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της καύσης (Βάμβουκα Δ., 2009). Η ύλη αυτή συνεισφέρει τόσο στις εκπομπές των καπνοδόχων όσο και στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας στον κλίβανο. Επίσης, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Κατά την καύση, οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες επηρεάζουν την καθαρή αποδοτικότητα και τη λειτουργία όλων των λεβήτων. Η έκταση των προβλημάτων που συνδέονται με την τέφρα εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις (Βάμβουκα, 2002).

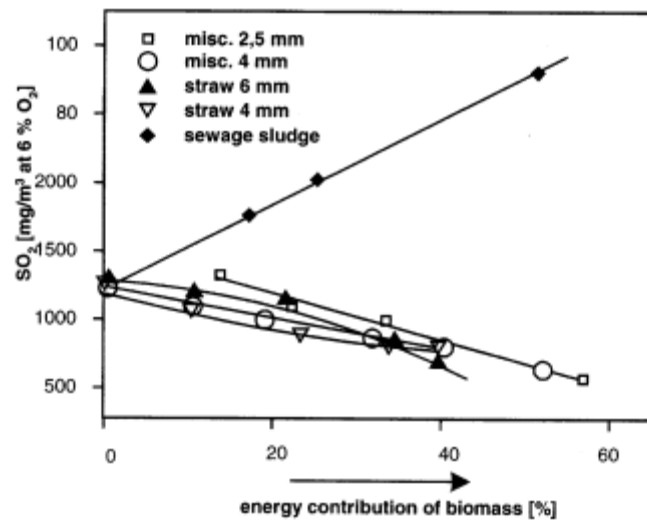
Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την καύση είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διαδικασία της καύσης (Βάμβουκα, 2009). Τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στο θάλαμο καύσης για μια δεδομένη θερμοκρασία. Η βιομάζα είναι λιγότερο εύθρυπτη από το

γαιάνθρακα και η άλεσή της επιτυγχάνεται με διαφορετικό εξοπλισμό και μεγαλύτερο κόστος. Για να επιτευχθεί συν-καύση σε λέβητες κονιορτοποιημένου γαιάνθρακα απαιτείται μέγεθος σωματιδίων βιομάζας της τάξης των 5 mm.

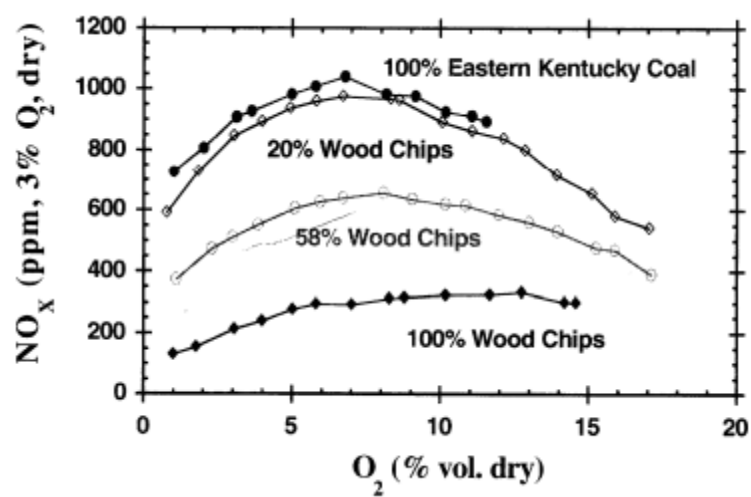
2.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη συν-καύση

Σε Θερμοηλεκτρικούς Σταθμούς, η συν-καύση λιγνίτη με βιομάζα μπορεί να προκαλέσει διάβρωση στις σωληνώσεις, λόγω του ότι απελευθερώνεται HCl. Το πρόβλημα αυτό δημιουργείται συνήθως εάν η βιομάζα προέρχεται από απορρίμματα. Η αυξημένη διάβρωση των σωλήνων και του υπερθερμαντήρα προκαλεί μείωση της απόδοσης των εγκαταστάσεων και κατά συνέπεια πλήρη διακοπή της λειτουργίας του σταθμού (www.cres.gr).

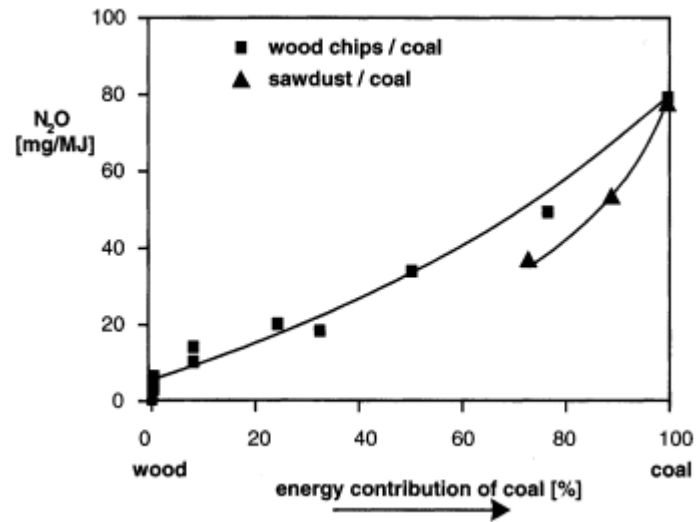
Η συν-καύση οδηγεί σε αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και έχει πολλές ευεργετικές επιδράσεις στα επίπεδα εκπομπών. Η συν-καύση σε πολλές χώρες αποτελεί την αποδοτικότερη μέθοδο για την επίτευξη του στόχου μείωσης των εκπομπών CO₂ και κατά συνέπεια η επένδυση για τη συν-καύση μπορεί να αντισταθμιστεί με τη μείωση των φόρων εκπομπών CO₂. Οι εκπομπές SO_x και NO_x συνήθως μειώνονται, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο και άζωτο, σε σύγκριση με το γαιάνθρακα (Spliethoff and Hein, 1998, Salzmann and Nussbaumer, 2001, Wan et al., 2008) (Σχήματα 2.5 και 2.6). Ακόμα, η παρουσία αλκαλικών ενώσεων στην τέφρα της βιομάζας μπορεί να έχει κάποια επίδραση στην απομάκρυνση των SO_x. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε πτητική ύλη είναι υψηλή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο επανάκαυσης για μείωση των NO_x, τα οποία παράγονται από την καύση του γαιάνθρακα, πράγμα το οποίο δίνει επιπρόσθετη δυναμική στην προσπάθεια για μείωση των εκπομπών NO_x (Miller and Bowman, 1989, Nussbaumer, 2003). Πέρα από τις εκπομπές NO και NO_x, μπορούν να μειωθούν και οι εκπομπές N₂O με τη συν-καύση της βιομάζας σε λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης για καύση γαιάνθρακα (Liu et al., 2002) (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.5: Επίδραση συν - καύσης βιοκαυσίμων στις εκπομπές SO_2 (Nussbaumer, 2003).



Σχήμα 2.6: Επίδραση συν-καύσης βιοκαυσίμων στις εκπομπές NO_x (Nussbaumer, 2003).



Σχήμα 2.7: Επίδραση συν-καύσης στις εκπομπές NO₂ σε λέβητα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων με ανακυκλοφορία (Nussbaumer, 2003).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ

3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διάφορα ήδη βιομάζας και δύο λιγνίτες.

Τα βιομαζικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υπολείμματα συγκομιδής από: α) άγρια αγκινάρα, β) ακακία, γ) σίτο, δ) στελέχη βαμβακιού. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν στερεά ανακυκλώσιμα υλικά (RDF) τα οποία χαρακτηρίζονται ως αστικά απορρίμματα.

Η άγρια αγκινάρα παραχωρήθηκε από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας). Η ακακία, όπως και ο σίτος, προήλθαν από την περιοχή της Πτολεμαΐδας και τα στελέχη βαμβακιού από τη Στερεά Ελλάδα .

Τα στερεά ανακυκλώσιμα υλικά (RDF) συλλέχθηκαν από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ (Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων). Το μίγμα αυτό περιείχε κυρίως βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά από κήπους και τρόφιμα, χαρτί έντυπο (εφημερίδες, περιοδικά) και συσκευασίας, (τετραπάκ, χαρτοκιβώτια, χαρτοσακούλες) και πλαστικό (PET).

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

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

Τέλος, τα δείγματα κάηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (550°C, 900°C) για την παραγωγή τεφρών. Η καύση τους έγινε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, με σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας και παραμονή των δειγμάτων σε αυτήν μέχρι σταθερής απώλειας βάρους.

3.1.2 Προσεγγιστική ανάλυση και στοιχειακή ανάλυση

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335 για τις βιομάζες και ASTM D1102-84 για τους λιγνίτες, 2 g αντιπροσωπευτικού δείγματος ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110°C. Εν συνεχεία, παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία υπολογίστηκε από τη σχέση :

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

Όπου :

W= αρχικό βάρος δείγματος σε (g)

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

➤ Προσδιορισμός τέφρας

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

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

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Η περιγραφή των θερμοβαρυτικών πειραμάτων περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 3.2. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου και διατηρήθηκε εκεί για 15 λεπτά έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Πτητικά}(\% \text{ επί ξηρού}) = \frac{(W_{110^{\circ}\text{C}} - W_{850^{\circ}\text{C}})}{W_{110^{\circ}\text{C}}} * 100 \quad (3.3)$$

Όπου

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

$W_{850^{\circ}\text{C}}$ = Το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

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

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

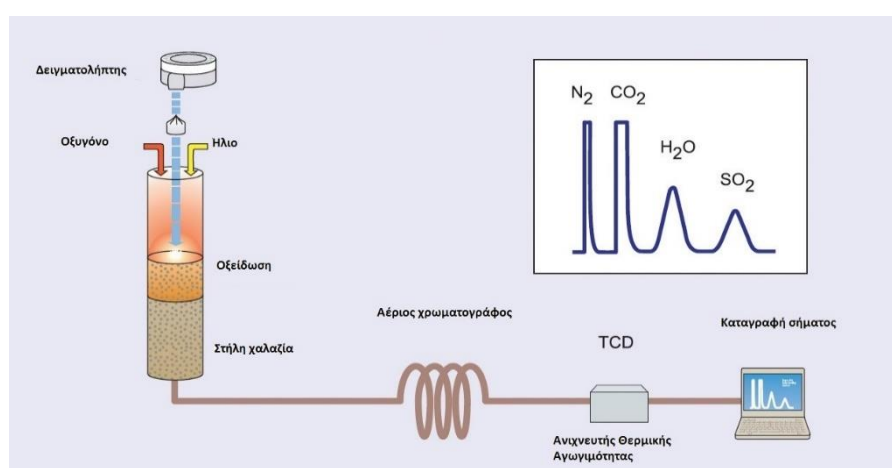
- Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S O έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.1), στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.1: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (www.pragolab.cz)

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



Σχήμα 3.2: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (www.pragolab.cz)

Ο στοιχειακός αναλυτής περιέχει ένα φούρνο καύσης, ο οποίος διατηρείται κατά την ανάλυση σε θερμοκρασία 900°C. Στο φούρνο καύσης υπάρχει στήλη από χαλαζία, η

οποία περιέχει δύο καταλύτες που διευκολύνουν, διαδοχικά, την οξείδωση και αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από CuO και το αναγωγικό τμήμα από Cu.

Κατά την οξείδωση, στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες περίπου ίσες με 1800°C. Στη θερμοκρασία αυτή, το στερεό δείγμα οξειδώνεται πλήρως στα αέρια CO₂, H₂O, NO_x και SO₃. Στη συνέχεια, τα αέρια αυτά εισέρχονται δια μέσω της αναγωγικής ζώνης (Cu) στην οποία τα NO_x ανάγονται σε N₂ και το SO₃ ανάγεται σε SO₂.

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

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

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

3.1.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

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

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

Όπου:

C, H, O, N: Οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, και αζώτου αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα.

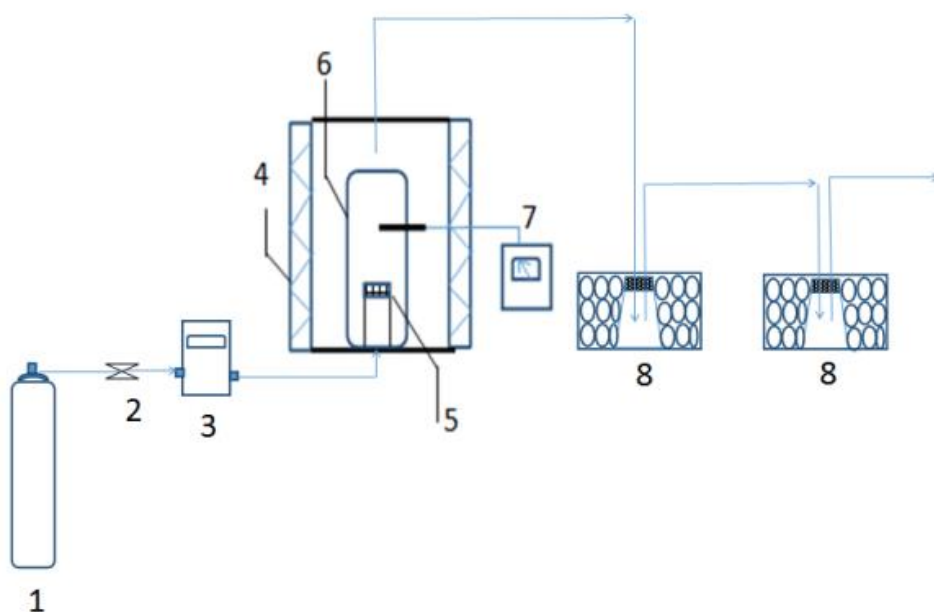
3.2 Ήπια Πυρόλυση Βιομαζικών Υλικών

Τα πειράματα για την ήπια πυρόλυση των βιομαζικών υλικών πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο μηχανολογικός εξοπλισμός που πραγματοποιήθηκε ήταν αντιδραστήρας πυρόλυσης στερεής κλίνης.

Κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης, η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7 cm και ύψους 13 cm κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που σφραγίζεται με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα.

Η συσκευή φέρει δύο οπές. Στην πρώτη συνδέεται ο σωλήνας εισόδου αερίου αζώτου, ενώ στη δεύτερη το αντίστοιχο του θερμοστοιχείου, για να υπάρχει διαρκής

έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης και των επιμέρους θερμοκρασιών της (στη βάση του αντιδραστήρα πυρόλυσης και στο μέσον). Στο καπάκι υπάρχει μια οπή που εξυπηρετεί στη διαφυγή των πτητικών συστατικών, τα οποία απομακρύνονται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με ένα πλαστικό σωλήνα. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στην Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων

Όπου:

1. Φιάλη φέροντος αερίου N_2
2. Βαλβίδα ελέγχου ροής
3. Μετρητής ροής
4. Προγραμματιζόμενος φούρνος
5. Δείγμα
6. Αντιδραστήρας
7. Θερμοστοιχείο με δείκτη
8. Παγόλουτρο

3.2.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία

Αντιπροσωπευτική ποσότητα βιομάζας της τάξεως; 15-20 g τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια, η οποία ήταν τοποθετημένη επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Κατόπιν, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν άζωτο και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση και εξασφάλιση σταθερής ροής με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min, ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης μέσα στον αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με αγωγό συνεχούς ροής αζώτου για 30min για την επικράτηση συνθηκών απουσίας οξυγόνου. Μετά το πέρας των 30min ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών, ευρισκόμενη εντός παγόλουτρου. Παράλληλα, ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης με την εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός του θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου, ο οποίος είχε τεθεί σε λειτουργία για προκαθορισμένη θερμοκρασία με ρυθμό αύξησης 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία έφτασε την τελική της τιμή, 280°C παρέμεινε σταθερή για χρόνο παραμονής 30min μέχρι το σβήσιμο του φούρνου. Τέλος, τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν αφαιρέθηκαν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύτηκαν για περαιτέρω χρήση.

3.2.2 Μετρήσεις απόδοσης προϊόντων

Τα προϊόντα που παράχθηκαν ήταν το βιοεξανθράκωμα, το βιοέλαιο και το βιοαέριο. Τα πειράματα της ήπιας πυρόλυσης αποσκοπούν στον προσδιορισμό της απόδοσης της πυρόλυσης στα παραχθέντα προϊόντα.

- Ως απόδοση βιοεξανθρακώματος ορίζεται το πηλίκον της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή, εκφρασμένο επί τοις εκατό (%). Έτσι λοιπόν η απόδοσή του ορίζεται:

$$\text{Βιοεξανθράκωμα}(\%) = (M_{\text{τελική}} / M_{\text{αρχική υλικού}}) * 100 \quad (3.6)$$

Όπου :

$M_{\text{τελική}}$ = η μάζα του βιο-εξανθρακώματος (g).

$M_{\text{αρχική υλικού}}$ = η μάζα του ανεπεξέργαστου υλικού (g).

- Ως απόδοση βιοελαίου ορίζεται η διαφορά του τελικού βάρους της ισοπροπανόλης και του ελαίου με το καθαρό βάρος της ισοπροπανόλης εκφρασμένο επί τοις εκατό (%). Η απόδοση λοιπόν ορίζεται:

$$\text{Βιοέλαιο} = \frac{[(\text{Τελικό βάρος ισοπροπανόλης} + \text{βιοέλαιο}) - (\text{Καθαρό βάρος ισοπροπανόλης})]}{\text{Καθαρό βάρος ισοπροπανόλης}} * 100$$

(3.7)

- Ως απόδοση βιοαερίου (%) ορίζεται η διαφορά :

$$\text{Βιοαέριο} = 100 - M_{\text{βιοεξανθρακώματος}} - \text{βιοέλαιο}$$

(3.8)

3.3 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση

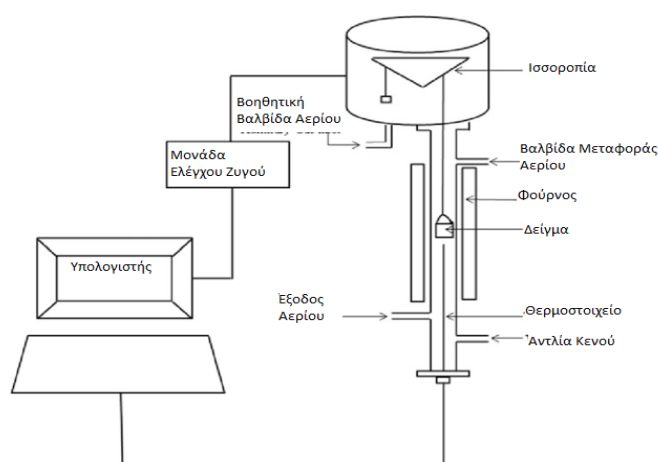
Η θερμοβαρυτική ανάλυση δειγμάτων με θερμοζυγό (thermogravimetry-TGA), αποτελεί ένα κλάδο της οικογένειας των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Σκοπός των πειραμάτων που γίνονται με την TGA ανάλυση είναι η προσεγγιστική ανάλυση του δείγματος, μέσω πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακώματος σε σύστημα θερμοζυγού,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

3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού

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



Σχήμα 3.4: Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, εταιρίας Perkin Elmer (www.researchndevopement.com)



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα της συσκευής του θερμοζυγού

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

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

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Έτσι καταγράφεται το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη βοήθεια του λογισμικού Pyris, της Perkin Elmer έχουν μορφή γραφημάτων. Στα γραφήματα απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας

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

- Στα αέρια της ατμόσφαιράς της αντίδρασης (αέρας αν πρόκειται για καύση ή άζωτο (N_2) αν πρόκειται για πυρόλυση). Εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού
- Στα αέρια του ζυγού, [ήλιο (He), αργό (Ar) ή άζωτο (N_2)]. Εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας και πειραματική διαδικασία

Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων θερμοβαρυτικής ανάλυσης έπρεπε να προσδιοριστούν βασικοί παραμέτροι. Η πρώτη βασική παράμετρος που έπρεπε να ληφθεί υπόψη είναι η κοκκομετρία του δείγματος, διότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα. Η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δείγμα. Με την πυκνή τοποθέτηση του υλικού εμποδίζεται η έξοδος των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης (Κυριάκου, 2000). Τέλος μικρές μάζες δειγμάτων (20-25 mg), με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm , είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα.

Στο θερμοζυγό εκτελέστηκαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης. Για την εκτέλεση 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.

Στη διαδικασία των πειραμάτων της πυρόλυσης το δείγμα παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό και μετά η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C με ρυθμό 10°C/min με

παραμονή 15 λεπτά για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 110°C στους 850°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε σε αυτή την τιμή για 10min.

Το εξανθράκωμα που προέκυψε από τα πειράματα της πυρόλυσης υπόκειται σε καύση μέχρι την θερμοκρασία των 850°C και ρυθμό 10°C/min για τον υπολογισμό της τέφρας του δείγματος και των χαρακτηριστικών καύσης. Το αέριο της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν αέρας, με ρυθμό ροής 35 mL/min. Ο χρόνος παραμονής στους 850°C ήταν 10min. Τα μίγματα, με την χρήση του θερμοζυγού, υπέστησαν ξήρανση στους 110°C και εν συνεχεία καύση με αέρα στους 850°C με ρυθμό 10°C/min.

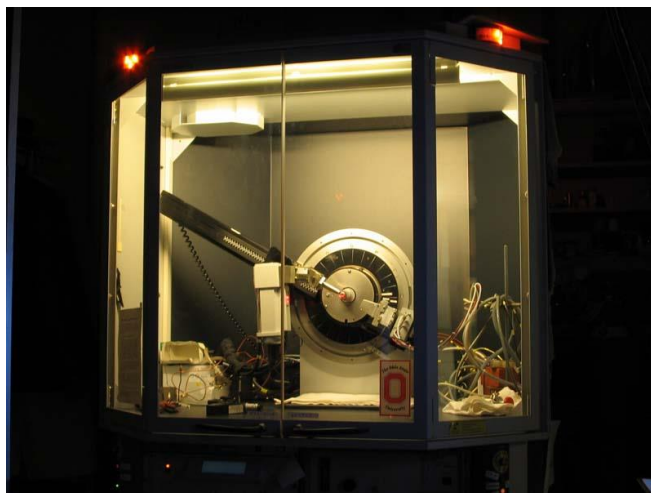
3.4 Αναλύσεις Τεφρών

Οι τέφρες οι οποίες προήλθαν από την καύση των αρχικών δειγμάτων αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του περιεχομένου κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, για την εύρεση των ορυκτολογικών τους φάσεων και τέλος για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).

Για τον προσδιορισμό του πυριτίου πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις επίδραση οξέων και στη συνέχεια τα διαλύματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Για τον προσδιορισμό του φωσφόρου πραγματοποιήθηκαν επίσης διαλυτοποιήσεις και εν συνεχεία τα διαλύματα αναλύθηκαν με την μέθοδο του χρωματομετρικού προσδιορισμού. Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας Ακτινών –X (XRD) . Τέλος ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς τήξης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου.

3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμέτρίας ακτίνων – X (XRD) , τύπου D-8 Advance , της εταιρίας Bruker (Σχήμα 3.6) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.6: Περιθλασίμετρο D-8 Advance, της εταιρίας Bruker (<https://cbc-wb01x.chemistry.com>)

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

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

3.4.2 Χημική ανάλυση

➤ Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).

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

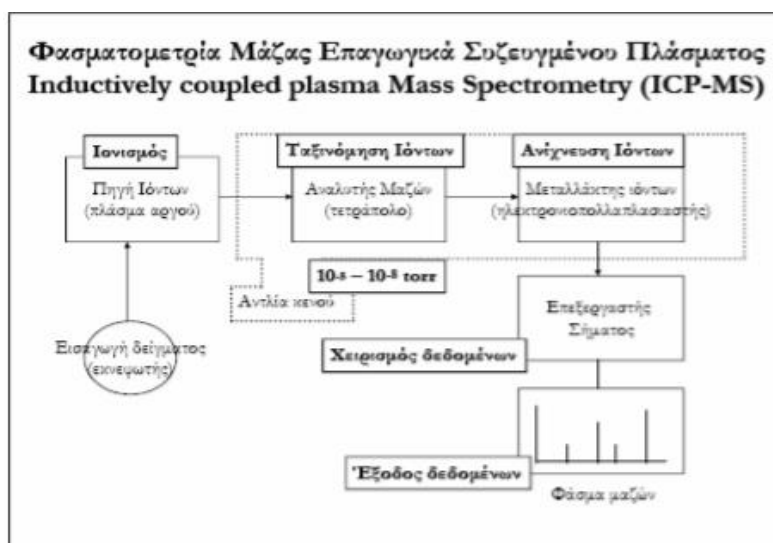
Το φασματόμετρο μάζας ICP-MS είναι ένα ταχύτατο αναλυτικό όργανο, το οποίο έχει την δυνατότητα ανάλυσης 75 στοιχείων του περιοδικού συστήματος με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (1ppb) τόσο σε απλά υδατικά διαλύματα, όσο και σε σύνθετα

δείγματα. Επιτρέπει δε τον άμεσο προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε ένα διάλυμα χωρίς προηγούμενη προσυγκεντρώσή του. Το όργανο έχει επιπλέον εφοδιαστεί με τετραπολικό φίλτρο μάζας ώστε να αυξηθούν κατά πολύ οι ταχύτητες σάρωσης (www.thermofisher.com). Η μέτρηση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε σε υγρά δείγματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών.

Το όργανο όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8, αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), τον αναλυτή μάζας, τον ανιχνευτή ιόντων και τον επεξεργαστή σήματος (Στράτης, κ.α, 2004), και είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-50, της εταιρίας Agilent Technologies.



Σχήμα 3.7: ICP-MS 7500cx (www.speciation.net)



Σχήμα 3.8: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP – MS (Στράτης, κ.α, 2004).

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

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

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP-MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Na	40,95	Mn	0,41
Mg	63,68	Cu	41,85
Al	0,01	Zn	6,37
K	17,17	As	1,18
Ca	1,63	Se	56,48
Fe	0,03	Sr	34,20
		Cd	3,26
		Hg	10,76
		Pb	1,96

➤ Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

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



Σχήμα 3.9: Φασματόμετρο AAAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer (www.speciation.net)

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

Τέλος, υπολογίστηκε για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του πυριτίου σε mg ανά κιλό υλικού (ppm), έπειτα υπολογίστηκε η αντίστοιχη συγκέντρωση του SiO₂ και τέλος το ποσοστό του SiO₂ επί τοις εκατό ξηρού δείγματος.

➤ Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου που περιέχεται στις τέφρες πραγματοποιήθηκε η μέθοδος του χρωματογραφικού προσδιορισμού με τη

χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U εταιρίας Hach (Σχήμα 3.11), στο Εργαστήριο Ανόργανη Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

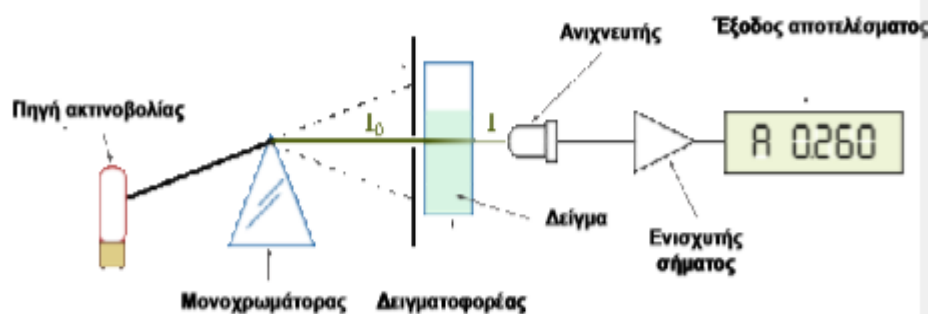


Σχήμα 3.10: Φασματοφωτόμετρο DR/4000 U, της εταιρίας Hach (www.hach.com)

Οι τέφρες διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης με επίδραση οξέων. Για τη διαλυτοποίηση ενός δείγματος με επίδραση οξέων χρησιμοποιείται συνήθως και ανάλογα με το δείγμα μείγμα οξέων. Αν υπάρχει οργανική ουσία καταστρέφεται με την επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ή υπερχλωρικού οξέος.

Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης (Σχήμα 3.11). Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460 nm, στη οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Αρχικά τοποθετήθηκε τυφλό δείγμα μέσα στο δειγματοφορέα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε η απορρόφηση αυτή ίση με το μηδέν. Έπειτα έγιναν οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μμηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P_2O_5 στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του P_2O_5 σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) και το ποσοστό του, επί τοις εκατό ξηρού δείγματος. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν τα 0,09 ppm P_2O_5 .



Σχήμα 3.11: Διάταξη λειτουργίας φασματοφωμέτρου (www.wikipedia.com)

3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας

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



Σχήμα 3.12: Θερμονόμενο μικροσκόπιο οριζοντίου άξονα (www.tainstruments.com)

Το μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει έως τους 1550°C και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν $9\text{-}13^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ο προσδιορισμός της αρχικής θερμοκρασίας παραμόρφωσης, μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής έγινε σύμφωνα με το πρότυπο CEN/ITS 15370 σε οξειδωτικές συνθήκες.

Ελάχιστη ποσότητα τέφρας τοποθετήθηκε στο θερμαινόμενο μικροσκόπιο έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία μεταξύ 400°C -750 °C για να παρατηρηθεί μια μικρή αλλοίωση (λιώσιμο) του δείγματος και να γίνει λήψη της πρώτης φωτογραφία. Καθώς η ώρα περνούσε η θερμοκρασία αυξανόταν και το δείγμα καιγόταν πιο πολύ με αποτέλεσμα να φτάσει στη μέγιστη θερμοκρασία του και να καεί τελείως. Να σημειωθεί πως το θερμαινόμενο μικροσκόπιο διαθέτει τη δυνατότητα λήψης φωτογραφιών κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Με χρήση των συγκεκριμένων φωτογραφιών ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας αλλοίωσης του δείγματος.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των αναλύσεων που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3. Στο Παράρτημα παραθέτονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία.

4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Λιγνιτών και Βιομαζικών Υλικών

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία (αεροξηρανθέν)	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	9,8	71,0	13,3	15,7
Ακακία (ΑΚ)	7,7	86,8	6,3	6,9
Σίτος (ΣΙΤ)	7,2	81,2	7,3	11,5
RDF	4,9	81,0	11,8	7,2
Βαμβάκι (ΒΑΜ)	9,7	80,5	10,6	8,9
Λιγνίτης Μαυροπηγής (Λ.Μ)	16,1	57,5	17,1	25,4
Λιγνίτης Νοτίου Πεδίου (Λ.ΝΠ)	14,3	60,6	24,8	14,6

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.1, τα δείγματα βιομάζας έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από τους λιγνίτες, πράγμα που σημαίνει πως οι βιομάζες αναφλέγονται και καίγονται ευκολότερα, καθώς τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου.

Τα ποσοστά τέφρας στα βιομαζικά υλικά κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα από τους λιγνίτες. Εξαίρεση αποτελεί η αγκινάρα, η οποία έχει αρκετά υψηλό ποσοστό τέφρας, το οποίο ξεπερνά το ποσοστό τέφρας του Λιγνίτη Νοτίου Πεδίου. Το χαμηλό ποσοστό τέφρας, σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά, καθιστούν τη βιομάζα καλύτερης ποιότητας καύσιμο σε σχέση με το λιγνίτη. Τέλος, παρατηρείται χαμηλό ποσοστό μονίμου άνθρακα στις βιομάζες σε σχέση με τους λιγνίτες.

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

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/Kg)
ΑΓΚ	41,2	6,1	2,8	0,2	34,0	15,7	21,6
ΑΚ	48,9	6,7	1,1	-	36,4	6,9	22,3
ΣΙΤ	46,9	7,1	1,0	-	33,5	11,5	24,1
RDF	45,9	6,8	1,3	-	38,8	7,2	20,9
BAM	45,5	6,5	2,2	0,2	33,9	15,7	21,1
Λ.Μ	44,9	5,3	2,0	0,5	21,8	25,4	28,7
Λ.ΝΠ	51,1	5,5	1,6	0,5	26,6	14,6	25,7

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη άνευ τέφρας

Όπως είναι εμφανές από τον Πίνακα 4.2, για τα βιομαζικά υλικά αγκινάρα, βαμβάκι και για το λιγνίτη Μαυροπηγής η ποσοστιαία τιμή του αζώτου υπερβαίνει το 2%. Αυτή η τιμή θεωρείται οριακή για την πιθανότητα εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση). Τα ποσοστά του θείου κυμαίνονται σε μηδαμινές ποσότητες, έτσι δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών.

Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, σε αντίθεση με την τέφρα και το οξυγόνο. Η αρχική θερμογόνος δύναμη των βιομαζικών υλικών είναι συγκρίσιμη με αυτή των λιγνιτών, με το σίτο να έχει τη μεγαλύτερη ΑΘΔ από τις υπόλοιπες βιομάζες.

4.2 Πυρόλυση Μεμονωμένων Δειγμάτων-Χαρακτηριστικές Παράμετροι Θερμικής Ανάλυσης

4.2.1 Επεξεργασία θερμογραφημάτων

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση και την καύση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα, διαγράμματα δηλαδή στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης. Από την επεξεργασία των καμπυλών TG προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε πτητική ύλη και μόνιμο άνθρακα, όπως περιγράφηκε κατά την προσεγγιστική ανάλυση στην Παράγραφο 3.1.2.

Από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων, υπολογίστηκαν τα εξής χαρακτηριστικά:

α) ο μέγιστος ρυθμός – R_{\max} (min^{-1}) της αντίδρασης, ο οποίος αντιστοιχεί στην τιμή του ακρότατου σημείου της DTG καμπύλης (mg/min),

β) η θερμοκρασία – T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$), η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{\max}).

γ) η θερμοκρασία έναρξης – T_i ($^{\circ}\text{C}$) της πυρόλυσης στο 1% της μετατροπής

δ) η θερμοκρασία λήξης – T_f ($^{\circ}\text{C}$) της πυρόλυσης

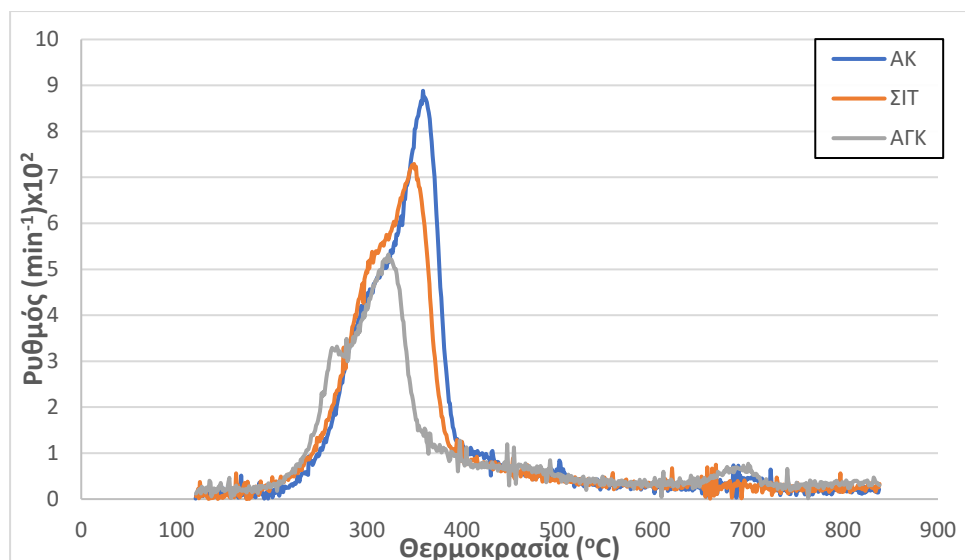
4.2.2 Χαρακτηριστικές παραμέτροι πυρόλυσης

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι παράμετροι πυρόλυσης των μεμονωμένων δειγμάτων. Για να διαπιστώσουμε πιο από τα παραπάνω δείγματα είναι πιο αντιδραστικό χρησιμοποιούμε τον λόγο R_{\max}/T_{\max} . Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο λόγος, τόσο πιο αντιδραστικό είναι το δείγμα. Σύμφωνα λοιπόν με τους υπολογισμούς, πιο αντιδραστικό βιομαζικό υλικό είναι η ακακία. Ακολουθούν το βαμβάκι, το σιτάρι, η αγκινάρα και τέλος το RDF. Να σημειωθεί πως οι λιγνίτες είναι λιγότερο αντιδραστικοί από όλα τα βιομαζικά υλικά. Ο Λ.ΝΠ είναι πιο αντιδραστικός σε σχέση με τον Λ.Μ.

Στα Σχήματα 4.1, 4.2, και 4.3 παρουσιάζονται τα θερμοδιαγράμματα του ρυθμού της πυρόλυσης (DTG) των μεμονωμένων δειγμάτων κατά την διαδικασία των πειραμάτων πυρόλυσης στον θερμοζυγό.

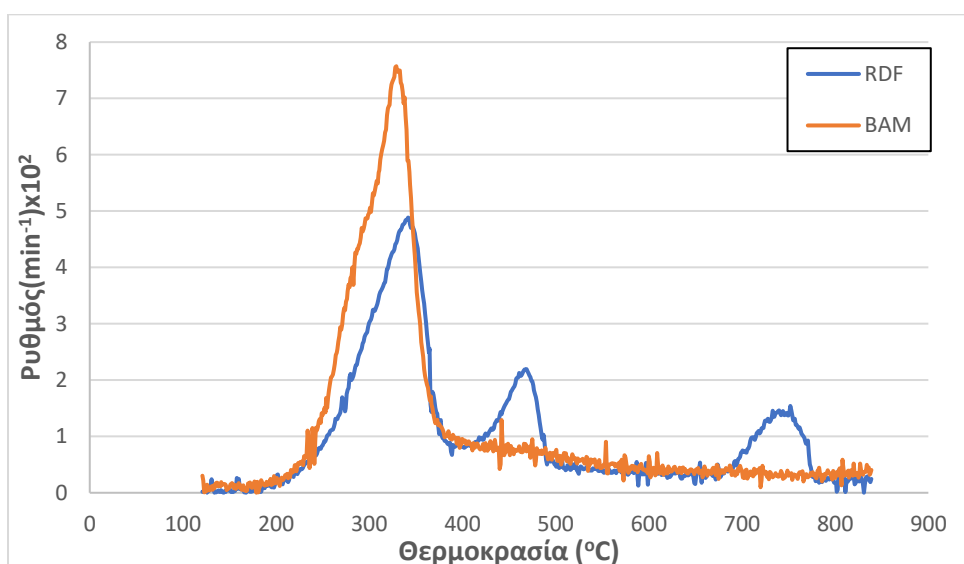
Πίνακας 4.3. Χαρακτηριστικές παραμέτροι πυρόλυσης των δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	$R_{\max} \cdot 10^2$ (min^{-1})	R_{\max}/T_{\max}	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Πτητικά (επί ξηρού %)	Εξανθράκωμα (επί ξηρού %)
ΑΓΚ	145	323	5,4	0,017	740	71,0	29,0
ΑΚ	197	360	8,9	0,025	760	86,8	13,2
ΣΙΤ	194	349	7,3	0,02	573	81,2	18,8
RDF	214	343	4,9	0,014	764	81,0	19,0
BAM	188	329	7,5	0,022	587	80,5	19,5
Λ.Μ	119	362	1,2	0,003	790	57,5	42,5
Λ.ΝΠ	128	327	1,5	0,004	705	60,6	39,4



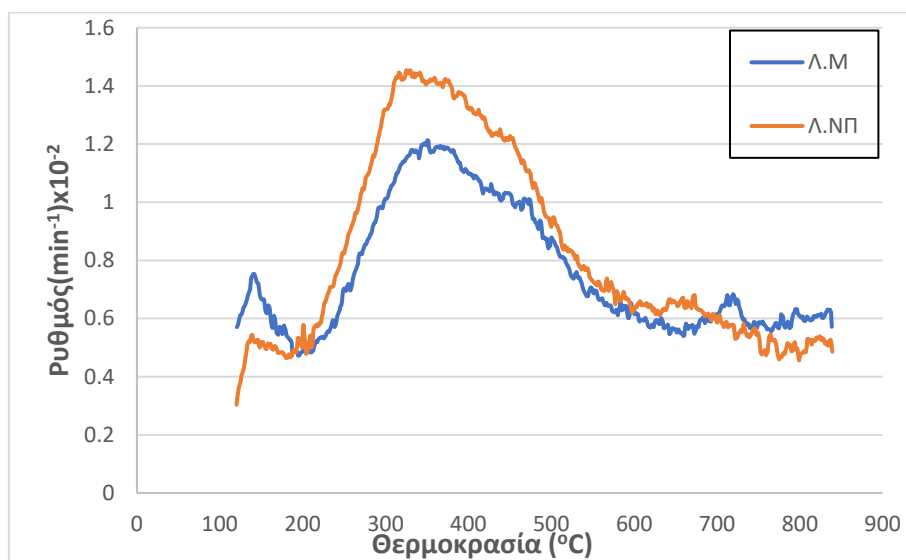
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών ακακία, σιτάρι και αγκινάρα συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, της ακακίας (ΑΚ) της αγκινάρας (ΑΓΚ) και του σιταριού (ΣΙ). Παρατηρείται πως από την θερμοκρασία των 200°C μέχρι περίπου τους 380°C, τα πτητικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και μέρος της λιγνίνης) απελευθερώνονται και η πυρόλυση ολοκληρώνεται περίπου στους 550°C. Από τα τρία δείγματα, η ακακία εμφανίζει μεγαλύτερο ρυθμό.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών RDF και βαμβάκι συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας δύο βιομαζικών υλικών, του RDF και του βαμβακιού (BAM). Το βαμβάκι εμφανίζει μια κορυφή από τους 200°C μέχρι τους 380°C, όπου σε αυτές τις θερμοκρασίες απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά. Από την άλλη, το RDF είναι πιο ετερογενές υλικό, καθώς παρουσιάζει τρεις χαμηλότερες κορυφές μεταξύ 200°C-400°C, 400°C-500°C και 700°C-780°C, περίπου.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα DTG καμπύλης των λιγνιτών Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.3 παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία δύο λιγνιτών, του λιγνίτη Μαυροπηγής (Λ.Μ) και του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου (Λ.ΝΠ). Και στους δύο λιγνίτες παρατηρείται μία κορυφή ανάμεσα στις θερμοκρασίες 300°C-550°C περίπου, και η πυρόλυση ολοκληρώνεται περίπου στους 700°C. Τέλος, ο λιγνίτης Νοτίου Πεδίου είναι αντιδραστικότερος καθώς, όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, ο ρυθμός πυρόλυσης του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου είναι υψηλότερος από τον λιγνίτη Μαυροπηγής.

4.3 Καύση Εξανθρακωμάτων Μεμονωμένων Δειγμάτων Χαρακτηριστικές Παραμέτροι Θερμικής Ανάλυσης

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η θερμοκρασία έναρξης της καύσης των εξανθρακωμάτων (T_i), η οποία αντιστοιχεί στο σημείο τομής δύο εφαπτομένων της TG καμπύλης: της εφαπτομένης στο σταθερό τμήμα της καμπύλης μάζας - θερμοκρασίας, όπου το δείγμα έχει απαλλαγεί από υγρασία και της εφαπτομένης στο σημείο εκείνο της καμπύλης που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πρώτης κορυφής της καμπύλης DTG, η

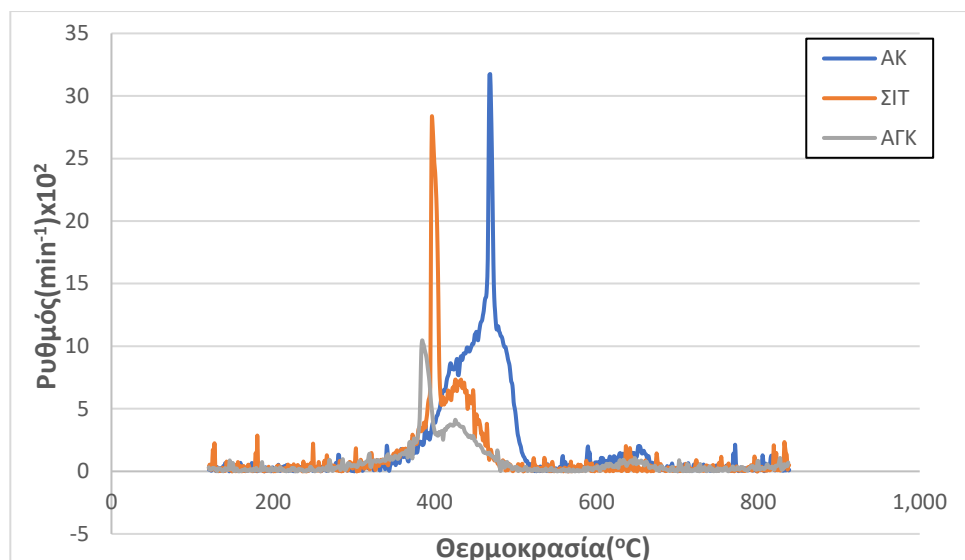
μέγιστη θερμοκρασία (T_{\max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{\max}), η τελική θερμοκρασία (T_f) της αντίδρασης, η οποία αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη μάζας – θερμοκρασίας τείνει να σταθεροποιηθεί μετά το σημείο του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, καθώς και ο μόνιμος άνθρακας και η τέφρα των δειγμάτων. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφηκε στη Παράγραφο 3.3.2.

Στα Σχήματα 4.4 ,4.5 και 4.6 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης των εξανθρακωμάτων μεμονωμένων δειγμάτων, κατά τη διαδικασία των πειραμάτων στο θερμοζυγό (Παράγραφος 3.3.1).

Πίνακας 4.4. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των εξανθρακωμάτων

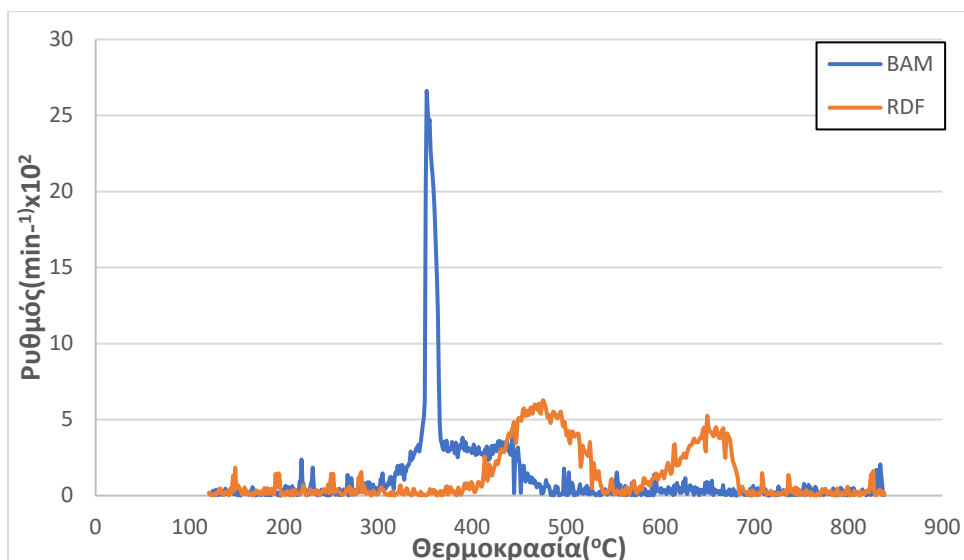
ΔΕΙΓΜΑ	T_i (°C)	T_{\max} (°C)	$R_{\max} \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	T_f (°C)	Τέφρα (επί ξηρού %) του δείγματος	Τέφρα (επί ξηρού %) του εξανθρακώματος
ΑΓΚ	269	384	10,6	700	13,6	46,9
ΑΚ	330	469	33,2	694	4,4	33,3
ΣΙΤ	310	397	28,3	500	5,1	16,5
RDF	380	475	6,3	611	7,0	36,8
BAM	279	353	26,7	507	6,3	32,3
Λ.Μ	316	398	3,6	733	25,9	60,9
Λ.ΝΠ	323	427	7,5	723	12,6	20,8

Τα βιομαζικά υλικά, εκτός του σίτου, παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά τέφρας του εξανθρακώματος που ξεπερνούν τα αντίστοιχα του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου. Μεγαλύτερο ποσοστό από τα βιομαζικά υλικά εμφανίζει η αγκινάρα (46,9 %) και από τους λιγνίτες ο λιγνίτης Μαυροπηγής (60,9%). Τέλος, υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης (R_{\max}) παρουσιάζει η ακακία και ακολουθεί ο σίτος και το βαμβάκι. Οι λιγνίτες παρουσιάζουν πολύ μικρότερο R_{\max} , με τον Λ.Μ να εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή από όλα τα δείγματα.



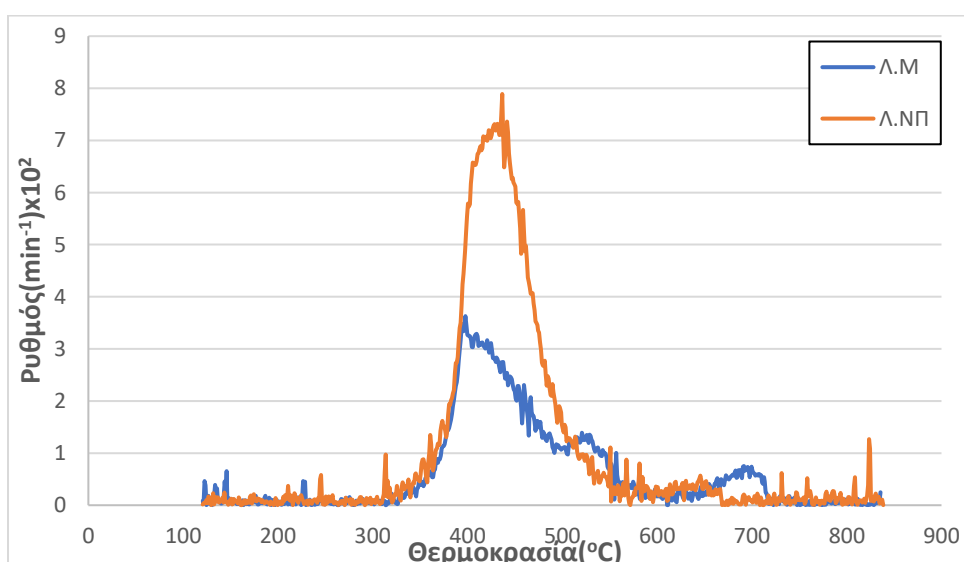
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών (ΑΚ), (ΣΙ) και (ΑΓΚ) συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.4 παρουσιάζεται η DTG καμπύλη τριών μεμονωμένων βιομαζικών υλικών (ακακία, σιτάρι, αγκινάρα), σε πείραμα καύσης των εξανθρακωμάτων στο θερμοζυγό. Οι κορυφές εμφανίζονται ανάμεσα στις θερμοκρασίες 380-500°C περίπου. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται καύση της μη πτητικής οργανικής ύλης και κυρίως της λιγνίνης. Και στα τρία βιομαζικά υλικά του Σχήματος 4.4 παρατηρείται πως η καύση του εξανθρακώματος γίνεται σε δύο θερμοκρασιακά εύρη (εμφανίζονται δύο κορυφές σε κάθε δείγμα). Το γεγονός αυτό ίσως μαρτυρά την ύπαρξη ενός ετερογενούς εξανθρακώματος, με ενώσεις που αντιδρούν με υψηλότερο ρυθμό στις χαμηλότερες θερμοκρασίες της δεύτερης αυτής φάσης της καύσης και με χαμηλότερο ρυθμό στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η τελευταία κορυφή, και στα τρία δείγματα, πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη του CaCO_3 , το οποίο βρέθηκε σε μεγάλες ποσότητες στην ανάλυση XRD (Πίνακας 4.13), η θερμοκρασία διάσπασης του οποίου είναι άνω των 600°C.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών βαμβακιού, και RDF συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.5 παρουσιάζεται η DTG καμπύλη των δύο μεμονωμένων βιομαζικών υλικών βαμβάκι, RDF, σε πείραμα καύσης εξανθρακωμάτων στο θερμοζυγό. Το βαμβάκι παρουσιάζει δύο κορυφές σε θερμοκρασίες 330-480°C περίπου, όπου εκεί πραγματοποιείται η καύση των υπολειμμάτων λιγνίνης και εξανθρακώματος. Το RDF επίσης, παρουσιάζει δύο κορυφές μικρής έντασης σε θερμοκρασίες από 400-550°C και από 600-700°C, όπου εκεί ολοκληρώνεται η καύση του εξανθρακώματος.



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα DTG καμπύλης των λιγνιτών Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.6 παρουσιάζεται η DTG καμπύλη των δύο λιγνιτών (Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου), σε πείραμα καύσης των εξανθρακωμάτων στον θερμοζυγό. Οι λιγνίτες παρουσιάζουν δύο κορυφές σε θερμοκρασίες από 300-550°C περίπου, και υπάρχει και μία δεύτερη μικρή κορυφή σε θερμοκρασίες από 600-700°C, γεγονός που πιθανόν οφείλεται σε διάσπαση ανθρακικών CaCO_3 .

Γενικότερα, η αντιδραστικότητα ενός δείγματος είναι ανάλογη με το ύψος της κορυφής της DTG καμπύλης και αντιστρόφως ανάλογη με την θερμοκρασία της στην οποία αντιστοιχεί η συγκεκριμένη κορυφή. Επομένως, συγκρίνοντας τα δείγματα παρατηρούμε ότι πιο αντιδραστικά είναι η ακακία, το σιτάρι και το βαμβάκι.

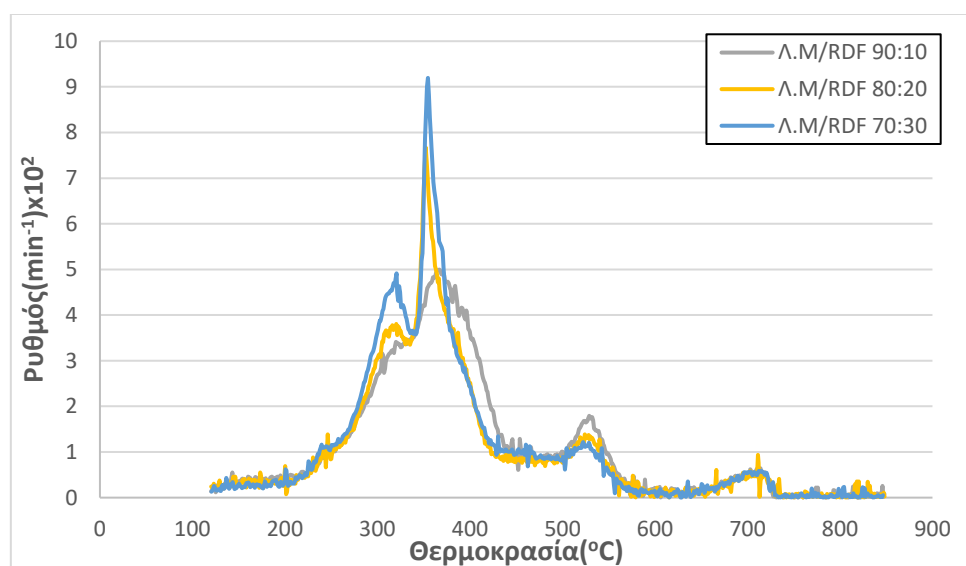
Τα εξανθρακώματα βιομάζας (εκτός της ακακίας και του RDF), όπως είναι εμφανές από το Πίνακα 4.4, αναφλέγονται πιο γρήγορα σε σχέση με τους λιγνίτες, με την αρχική θερμοκρασία των βιομαζών (T_i) να κυμαίνεται από 269-310°C έναντι των λιγνιτών που κυμαίνεται από 316-323°C.

4.4 Καύση Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας-Χαρακτηριστικές Παραμέτρους Θερμικής Ανάλυσης

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παραμέτρους καύσης για τα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30. Επίσης, παραθέτονται η θερμοκρασία έναρξης της καύσης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{\max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{\max}), η τελική θερμοκρασία (T_f) και το ποσοστό τέφρας. Στα Σχήματα 4.7 και 4.8 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης του λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά στις διάφορες αναλογίες λιγνίτη/βιομάζας. Η καύση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε στο θερμοζυγό (Παράγραφος 3.3.1).

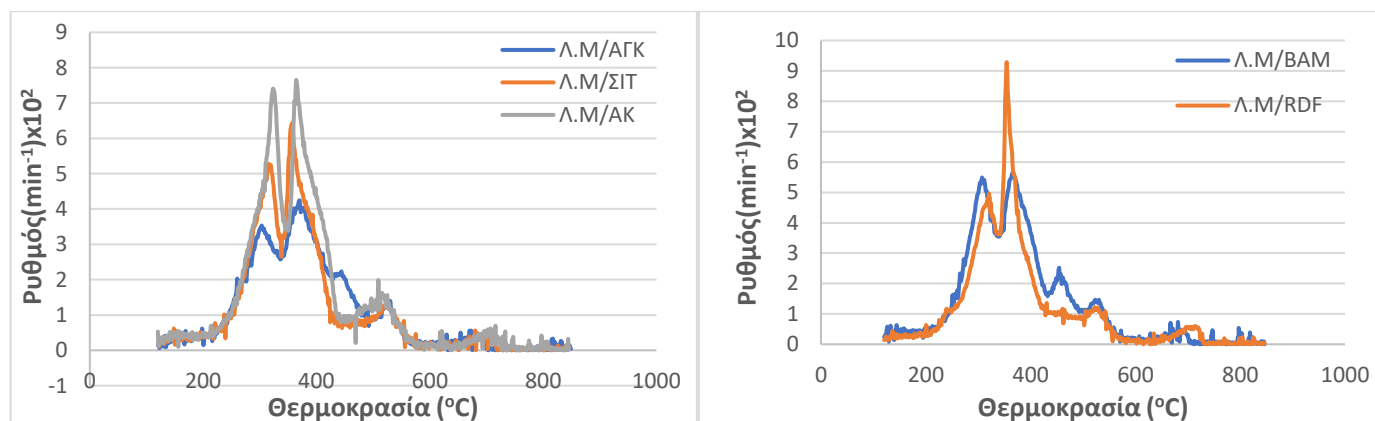
Πίνακας 4.5. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας

ΔΕΙΓΜΑ	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	T _f (°C)	Τέφρα (επί ξηρού %)
Λ.Μ/ΑΓΚ 90:10	217	371	4,1	730	24,7
Λ.Μ/ΑΓΚ 80:20	207	368	4,2	718	23,7
Λ.Μ/ΑΓΚ 70:30	200	367	4,3	705	22,0
Λ.Μ/ΑΚ 90:10	133	360	6,7	727	24,7
Λ.Μ/ΑΚ 80:20	134	365	6,8	721	21,8
Λ.Μ/ΑΚ 70:30	134	365	7,6	721	18,4
Λ.Μ/ΣΙΤ 90:10	220	364	5,1	723	22,8
Λ.Μ/ΣΙΤ 80:20	212	361	6,0	720	21,6
Λ.Μ/ΣΙΤ 70:30	198	361	6,4	717	19,7
Λ.Μ/RDF 90:10	217	348	4,9	730	23,8
Λ.Μ/RDF 80:20	209	352	7,6	725	22,3
Λ.Μ/RDF 70:30	198	361	9,3	720	20,8
Λ.Μ/BAM 90:10	219	370	4,9	730	23,5
Λ.Μ/BAM 80:20	205	365	5,4	730	21,4
Λ.Μ/BAM 70:30	194	364	5,7	706	19,7

**Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα DTG καμπύλης των μιγμάτων Λ.Μ/RDF σε αναλογίες 90:10, 80:20 και 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.7 παρουσιάζεται το μίγμα λιγνίτη Μαυροπηγής με το RDF στις τρεις διαφορετικές αναλογίες. Παρατηρείται πως η DTG καμπύλη του μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής/RDF σε αναλογία 90:10 έχει μικρότερο ρυθμό καύσης, από τα άλλα μίγματα. Το ίδιο παρατηρείται και για τα υπόλοιπα δείγματα από τον Πίνακα 4.5. Όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας τόσο αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος.

Από τον Πίνακα 4.4 παρατηρείται πως η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) και η τελική θερμοκρασία (T_f) του μίγματος Λ.Μ/βιομάζα μειώνεται αυξανόμενου του ποσοστού βιομάζας στο μίγμα, και αυξάνεται ο μέγιστος ρυθμός καύσης (R_{max}).



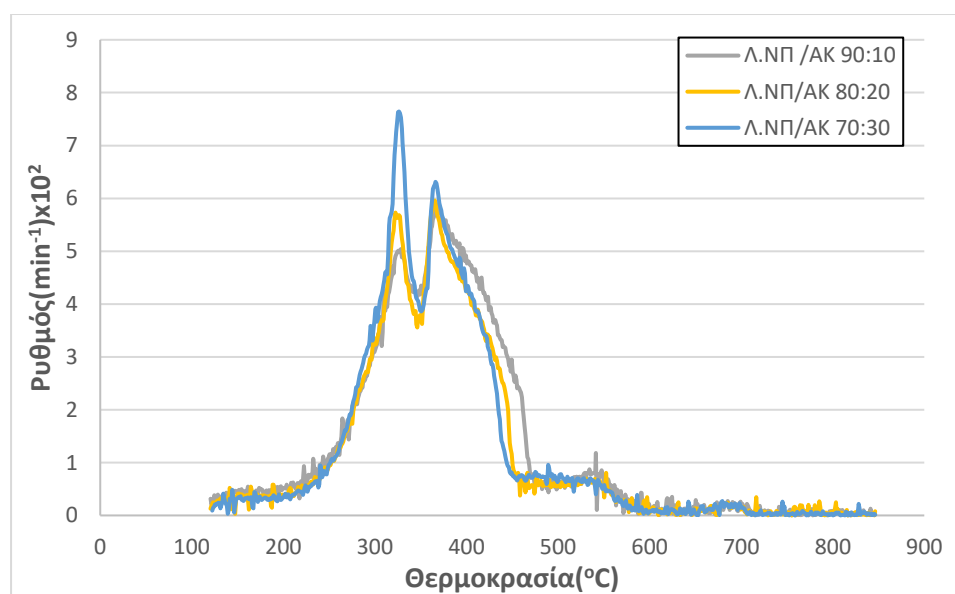
Σχήμα 4.8: Διαγράμματα DTG καμπυλών των μιγμάτων Λ.Μ/βιομάζα σε αναλογία 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.8 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής με όλα τα βιομαζικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, σε αναλογία 70:30. Συγκριτικά με το Σχήμα 4.6 παρατηρείται πως ο λιγνίτης Μαυροπηγής επηρεάζεται από την παρουσία των βιομαζών και έτσι η μέγιστη κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, το μίγμα Λ.Μ/βιομάζα φέρει μεγαλύτερες τιμές R_{max} από ότι ο μεμονωμένος λιγνίτης Μαυροπηγής, με το μίγμα Λ.Μ/ΡΔΦ να έχει τη μεγαλύτερη τιμή (9,3 (mg/min)).

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογίες 90:10,80:20,70:30. Παραθέτονται ακόμα, η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η τελική θερμοκρασία (T_f) και το ποσοστό τέφρας. Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα βιομαζικά υλικά στις διάφορες αναλογίες λιγνίτη/βιομάζας. Η καύση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε στο θερμοζυγό (Παράγραφος 3.3.1).

Πίνακας 4.6. Καύση μινμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/βιομάζας

ΔΕΙΓΜΑ	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	T _f (°C)	Τέφρα (επί ξηρού %)
Λ.ΝΠ/ΑΓΚ 90:10	218	363	5,3	705	12,6
Λ.ΝΠ/ΑΓΚ 80:20	203	364	5,6	704	12,7
Λ.ΝΠ/ΑΓΚ 70:30	192	372	6,0	700	12,8
Λ.ΝΠ/ΑΚ 90:10	185	367	5,9	723	12,0
Λ.ΝΠ/ΑΚ 80:20	192	365	6,0	720	11,6
Λ.ΝΠ/ΑΚ 70:30	196	324	7,6	711	11,0
Λ.ΝΠ/ΣΙΤ 90:10	162	350	5,7	706	11,9
Λ.ΝΠ/ΣΙΤ 80:20	165	350	6,3	700	11,4
Λ.ΝΠ/ΣΙΤ 70:30	167	350	7,5	697	11,3
Λ.ΝΠ/RDF 90:10	167	340	5,9	719	12,3
Λ.ΝΠ/RDF 80:20	175	346	6,9	716	11,7
Λ.ΝΠ/RDF 70:30	191	349	7,6	708	11,1
Λ.ΝΠ/BAM 90:10	207	367	5,8	711	11,8
Λ.ΝΠ/BAM 80:20	205	366	5,9	698	11,5
Λ.ΝΠ/BAM 70:30	188	355	7,0	648	11,4

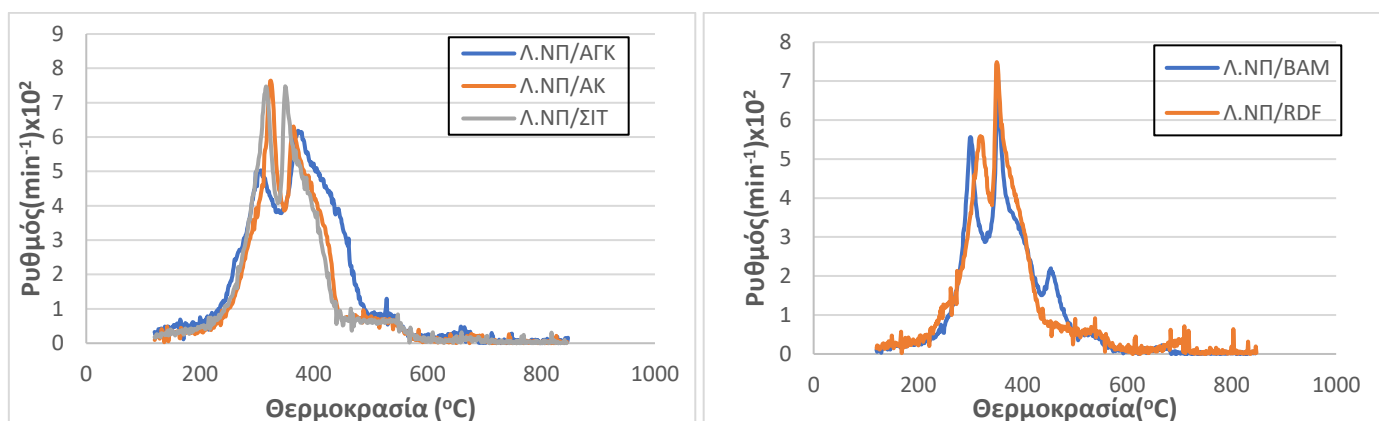


Σχήμα 4.9: Διάγραμμα DTG καμπύλης των μινμάτων Λ.ΝΠ/ΑΚ σε αναλογίες 90:10, 80:20 και 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

Από τον Πίνακα 4.6 παρατηρείται πως συναρτήσει του ποσοστού της βιομάζας στο μίγμα αυξάνεται ο μέγιστος ρυθμός καύσης (R_{max}) και θερμοκρασία έναρξης (T_i) της καύσης (εκτός των μινμάτων Λ.ΝΠ/ΑΓΚ και Λ.ΝΠ/BAM), και μειώνεται η τελική θερμοκρασία (T_f) και το ποσοστό της τέφρας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.9 παρουσιάζεται το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με την ακακία σε αναλογίες 90:10,80:20,70:30. Παρατηρείται πως η DTG καμπύλη του

μίγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Ακακίας σε αναλογία 70:30 έχει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης σε σχέση με τα άλλα δύο, επομένως και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο λιγνίτη Μαυροπηγής, η βιομάζα αυξάνει το ρυθμό καύσης του μίγματος. Το ίδιο παρατηρείται και για τα υπόλοιπα δείγματα από τον Πίνακα 4.6. Όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος.



Σχήμα 4.10: Διαγράμματα DTG καμπυλών των μιγμάτων Λ.ΝΠ/βιομάζα σε αναλογία 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στα διάγραμματα του Σχήματος 4.10 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με όλα τα βιομαζικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, σε αναλογία 70:30. Συγκριτικά με το Σχήμα 4.6, παρατηρείται πως ο λιγνίτης Νοτίου Πεδίου επηρεάζεται από την παρουσία των βιομαζών και έτσι η μέγιστη κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

4.5 Επίδραση της Ήπιας Πυρόλυσης των Βιομαζικών Υλικών στις Χαρακτηριστικές Παραμέτρους Πυρόλυσης και Καύσης κατά τη Θερμική Ανάλυση

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η απόδοση των προϊόντων της ήπιας πυρόλυσης σε θερμοκρασία 280°C (Παράγραφος 3.2) σε μεμονωμένα βιομαζικά υλικά. Όπως παρατηρείται, οι βιομάζες παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος και σχετικά χαμηλό ποσοστό στην παραγωγή βιοελαίου.

Το μεγαλύτερο ποσοστό βιοεξανθρακώματος το παρουσιάζει το βαμβάκι (68,3%) και το μικρότερο η αγκινάρα (52,9%). Από την άλλη μεριά όμως, η αγκινάρα εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό στην παραγωγή βιοαερίου (19,8%), ενώ το RDF

εμφανίζει το χαμηλότερο ποσοστό (7.6%). Στην παραγωγή βιοελαίου το RDF εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό (35,5%) και το βαμβάκι το μικρότερο (14,6 %).

Πίνακας 4.7. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Βιοεξανθράκωμα	Βιοέλαιο	Βιοαέριο
ΑΓΚ	52,9	27,3	19,8
ΑΚ	63,1	22,2	14,7
ΣΙΤ	57,9	26,2	15,9
RDF	56,9	35,5	7,6
BAM	68,3	17,2	14,6

Στον Πίνακα 4.8 παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση των πυρολυμένων δειγμάτων και η θερμογόνο δύναμη τους. Όπως παρατηρείται, το ποσοστό της τέφρας στο σύνολο των δειγμάτων κυμαίνεται από 5,3 έως 25,7% με την πυρολυμένη αγκινάρα να κατέχει το υψηλότερο ποσοστό. Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στην θερμογόνο δύναμη του δείγματος, σε αντίθεση με την τέφρα και στο στοιχειακό οξυγόνο. Το ποσοστό αζώτου κυμαίνεται κάτω του 2%, γεγονός που δεν μας ανησυχεί για εκπομπές NO_x. Το ποσοστό του θείου θεωρείται αμελητέο.

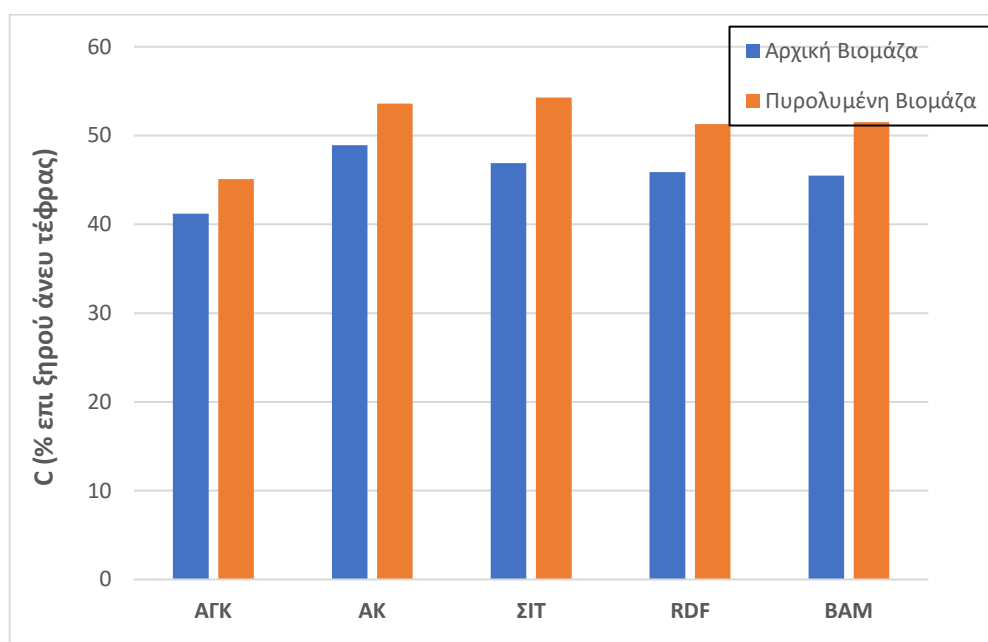
Σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.2 που παρουσιάζει τη στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά στα ποσοστά αζώτου και θείου. Πρέπει όμως να επισημανθεί η μείωση στα ποσοστά στοιχειακού οξυγόνου και η αύξηση του άνθρακα που παρατηρείται στα πυρολυμένα δείγματα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.8. Στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένων δειγμάτων επί ξηρού και θερμογόνο δύναμη

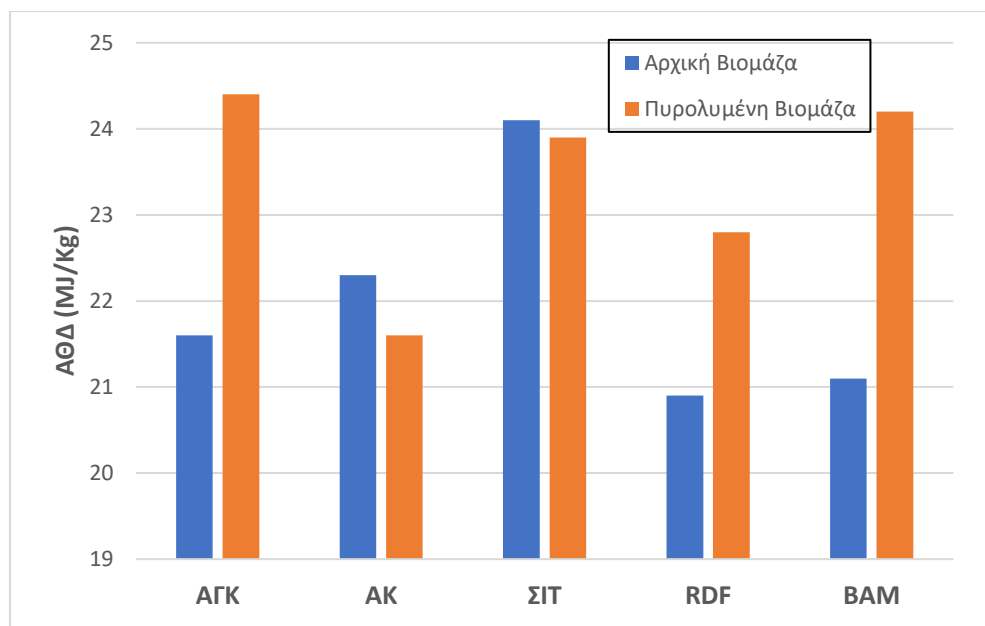
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/Kg)
ΑΓΚπ	45,1	4,7	2,7	0,3	21,5	25,7	24,4
ΑΚπ	53,6	5,8	1,6	0	33,7	5,3	21,6
ΣΙΤπ	54,3	5,9	1,3	0	28,8	9,7	23,9
RDFπ	51,3	5,4	1,5	0	31,1	10,8	22,8
BAMπ	51,5	5,6	2,4	0,3	26,3	13,9	24,2

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη άνευ τέφρας



Σχήμα 4.11: Συγκριτικό ραβδόγραμμα ποσοστών άνθρακα σε αρχικές και πυρολυμένες βιομάζες.



Σχήμα 4.12: Συγκριτικό ραβδόγραμμα ΑΘΔ σε αρχικές και πυρολυμένες βιομάζες.

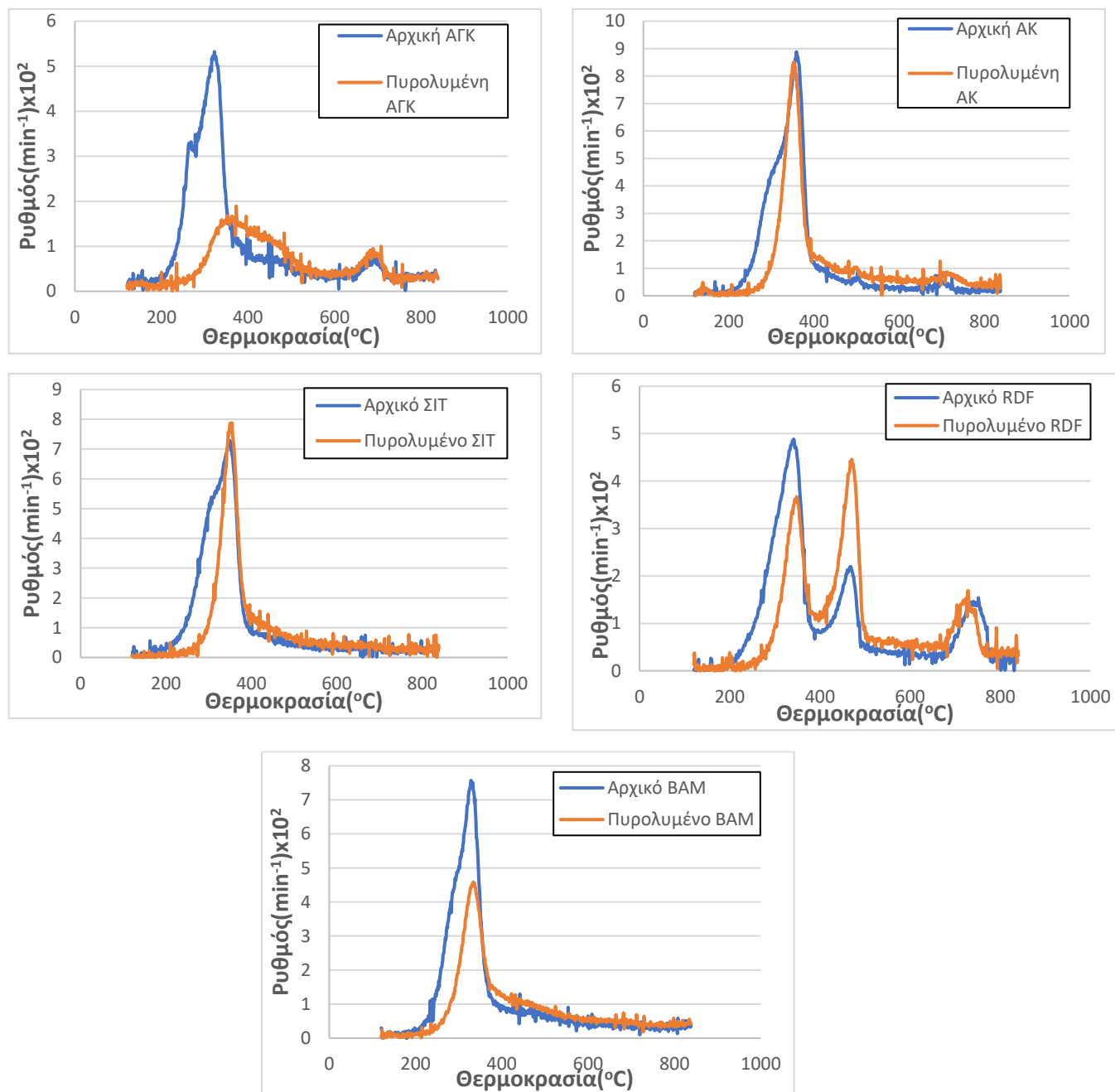
Στο Σχήμα 4.11 και 4.12 παρουσιάζεται το συγκριτικό ραβδόγραμμα ποσοστών άνθρακα και το συγκριτικό ραβδόγραμμα ΑΘΔ (ανώτερης θερμογόνου δύναμης) σε αρχικές και πυρολυμένες βιομάζες αντίστοιχα. Παρατηρείται πως στις πυρολυμένες βιομάζες το ποσοστό οργανικού άνθρακα και οι τιμές της ΑΘΔ είναι υψηλότερες με εξαίρεση την ακακία.

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται τα πυρολυμένα βιομαζικά υλικά. Παραθέτονται ακόμα, η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η τελική θερμοκρασία (T_f), το ποσοστό των πτητικών ουσιών και το ποσοστό του εξανθρακώματος.

Συγκριτικά με τα αρχικά δείγματα (Πίνακας 4.3), παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του εξανθρακώματος και μείωση των πτητικών ουσιών, όπως είναι αναμενόμενο. Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.13 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTG των αρχικών βιομαζών σε σχέση με τις πυρολυμένες. Είναι εμφανές, πώς οι πυρολυμένες βιομάζες ξεκινούν να αντιδρούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες απ' ό,τι οι αρχικές βιομάζες, και παρουσιάζουν παραπλήσιο ή χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Επιπλέον, στις πυρολυμένες βιομάζες βαμβάκι και σίτος, η αντίδραση τελειώνει σε λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Στα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά, οι τελικές θερμοκρασίες είναι παρόμοιες με εκείνες των αρχικών δειγμάτων. Αξιοσημείωτη διαφορά παρουσιάζει η πυρολυμένη αγκινάρα, της οποίας ο ρυθμός αντίδρασης είναι πολύ χαμηλός (1,8 (mg/min)) σε σχέση με την αρχική αγκινάρα (5,4 (mg/min)).

Πίνακας 4.9. Επίδραση ήπιας πυρόλυσης στις χαρακτηριστικές παραμέτρους πυρόλυσης των δειγμάτων κατά τη θερμική ανάλυση

ΔΕΙΓΜΑ	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	T _f (°C)	Πτητικά (επί ξηρού %)	Εξανθράκωμα (επί ξηρού %)
ΑΓΚπ	146	362	1,8	740	47,9	52,1
ΑΚπ	190	353	8,6	758	77,8	22,2
ΣΙΤπ	236	350	7,9	673	65,5	34,5
RDFπ	247	471	4,5	775	71,1	28,9
BAMπ	187	335	4,5	700	61,1	38,9

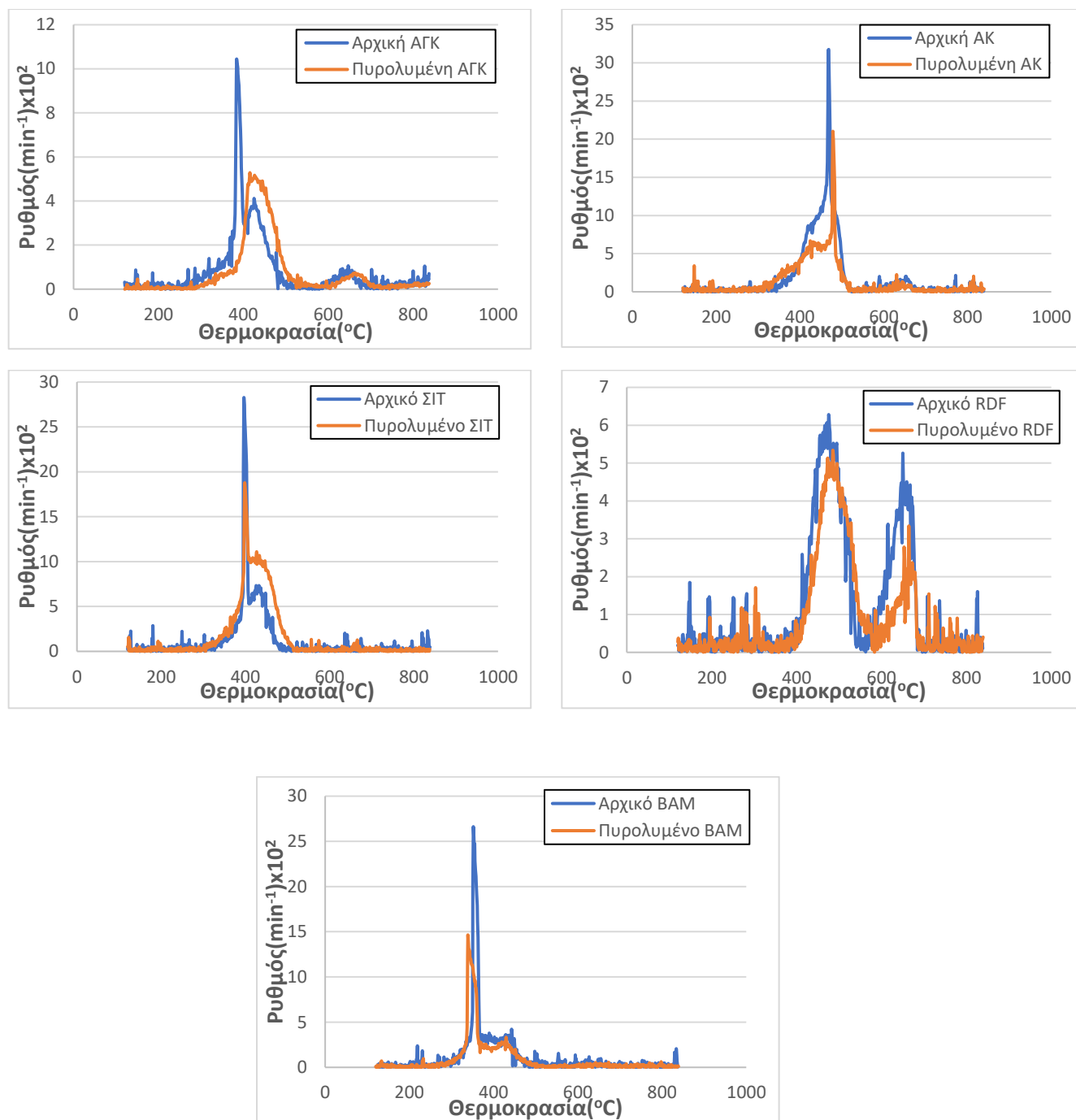


Σχήμα 4.13: Συγκριτικά διαγράμματα DTG καμπυλών αρχικών και πυρολυμένων βιομαζών.

Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι πυρολυμένες βιομάζες κατά τη διεργασία καύσης των εξανθρακωμάτων. Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.4, όπου παρουσιάζονται τα αρχικά δείγματα σε διεργασία καύσης, παρατηρείται μείωση της αρχικής θερμοκρασίας (T_i) στη διεργασία της ήπιας πυρόλυσης, εκτός από την αρχική θερμοκρασία της αγκινάρας που αυξάνεται. Η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) γενικά μεταβάλλεται πολύ λίγο εκτός από την αγκινάρα, και ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης (R_{max}) μειώνεται σε όλα τα δείγματα. Τέλος, η αντίδραση στα πυρολυμένα δείγματα τελειώνει σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι στα αρχικά δείγματα εξανθρακωμάτων. Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.14 συγκρίνεται η καύση των εξανθρακωμάτων των αρχικών βιομαζών σε σχέση με τις πυρολυμένες σε διεργασία καύσης.

Πίνακας 4.10. Επίδραση ήπιας πυρόλυσης στις χαρακτηριστικές παραμέτρους καύσης των δειγμάτων κατά την θερμική ανάλυση

ΔΕΙΓΜΑ	T_i (°C)	T_{max} (°C)	$R_{max} \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	T_f (°C)	Τέφρα (επί ξηρού %)
ΑΓΚπ	281	427	5,2	726	25,7
ΑΚπ	277	468	21,1	691	5,3
ΣΙΤπ	292	400	18,8	555	9,7
RDFπ	380	480	5,3	685	10,8
BAMπ	254	339	14,6	672	13,9



Σχήμα 4.14: Συγκριτικά διαγράμματα DTG καμπυλών αρχικών και πυρολυμένων εξανθρακωμάτων σε διεργασία καύσης.

4.6 Επίδραση της Ήπιας Πυρόλυσης των Βιομαζικών Υλικών στις Χαρακτηριστικές Παραμέτρους Καύσης των Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζα κατά τη Θερμική Ανάλυση

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται τα πυρολυμένα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής/Βιομάζα σε αναλογία 70:30 κατά τη διεργασία καύσης. Επίσης,

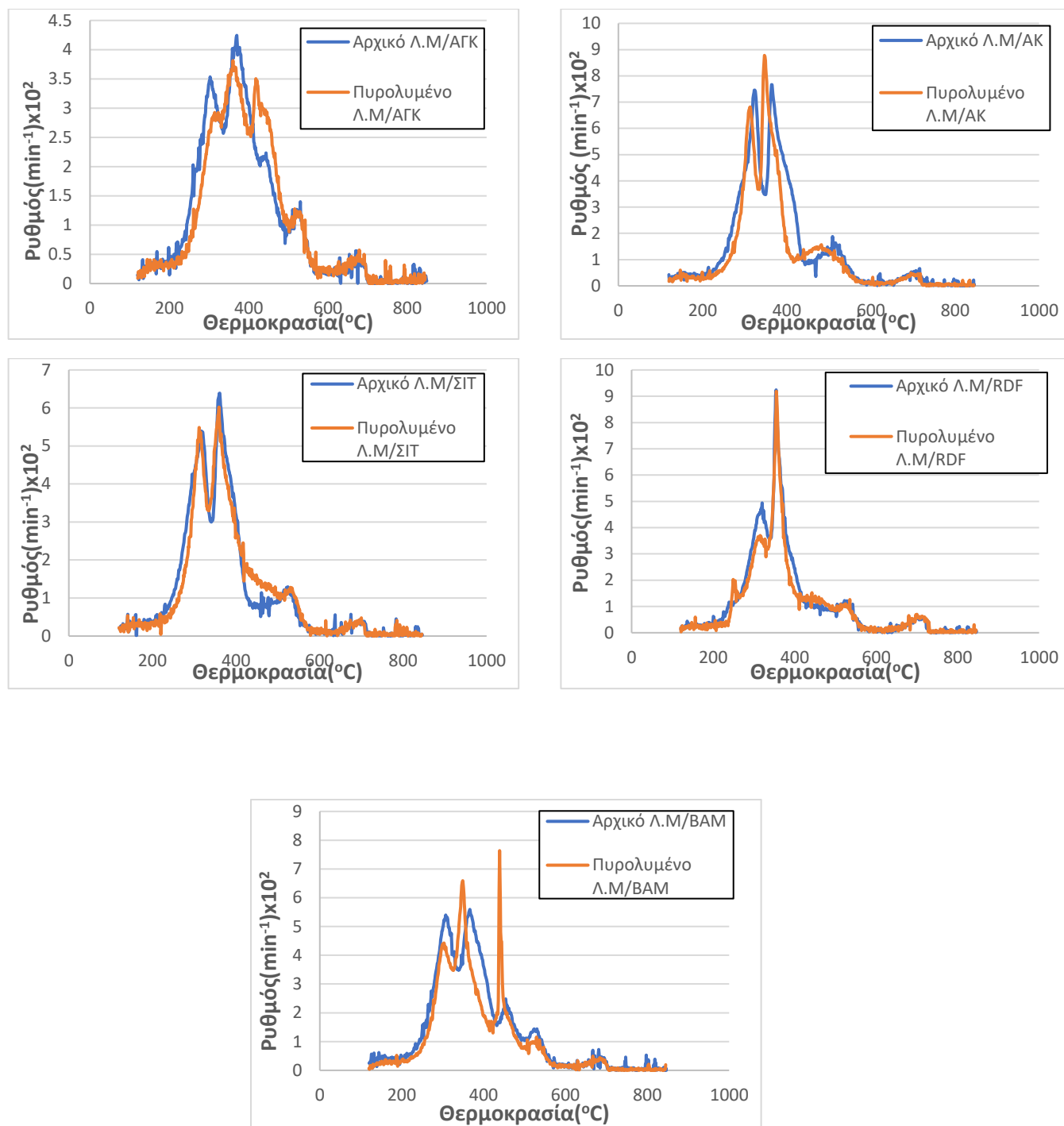
παραθέτονται η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η τελική θερμοκρασία (T_f) και το ποσοστό τέφρας.

Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.5, παρατηρείται πως τα πυρολυμένα μίγματα ξεκινούν να αντιδρούν σε λίγο μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα αρχικά μίγματα.

Πίνακας 4.11. Επίδραση ήπιας πυρόλυσης στις χαρακτηριστικές παραμέτρους καύσης των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζα 70:30

ΔΕΙΓΜΑ	T_i (°C)	T_{max} (°C)	$R_{max} \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	T_f (°C)	Τέφρα (%)
Λ.Μ/ΑΓΚπ	150	361	3,8	730	25,8
Λ.Μ/ΑΚπ	133	350	8,8	730	19,3
Λ.Μ/ΣΙΤπ	145	360	6,1	715	20,3
Λ.Μ/RDFπ	148	356	9,2	722	22,4
Λ.Μ/BAMπ	210	436	7,6	709	22,3

Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.15 παρουσιάζονται τα αρχικά μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής/Βιομάζα σε σχέση με τα πυρολυμένα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής/Βιομάζα σε διεργασία καύσης. Γενικότερα, στη μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) και στη τελική (T_f) δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές. Στα μίγματα των λιγνιτών με τις πυρολυμένες βιομάζες ο ρυθμός καύσης αυξήθηκε, με εξαίρεση το δείγμα της αγκινάρας, ενώ το μέγιστο στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε ελαφρά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.15: Συγκριτικά διαγράμματα DTG καμπυλών αρχικών μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/Βιομάζα και πυρολυμένων μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/Βιομάζα σε αναλογία 70:30 κατά την διεργασία καύσης.

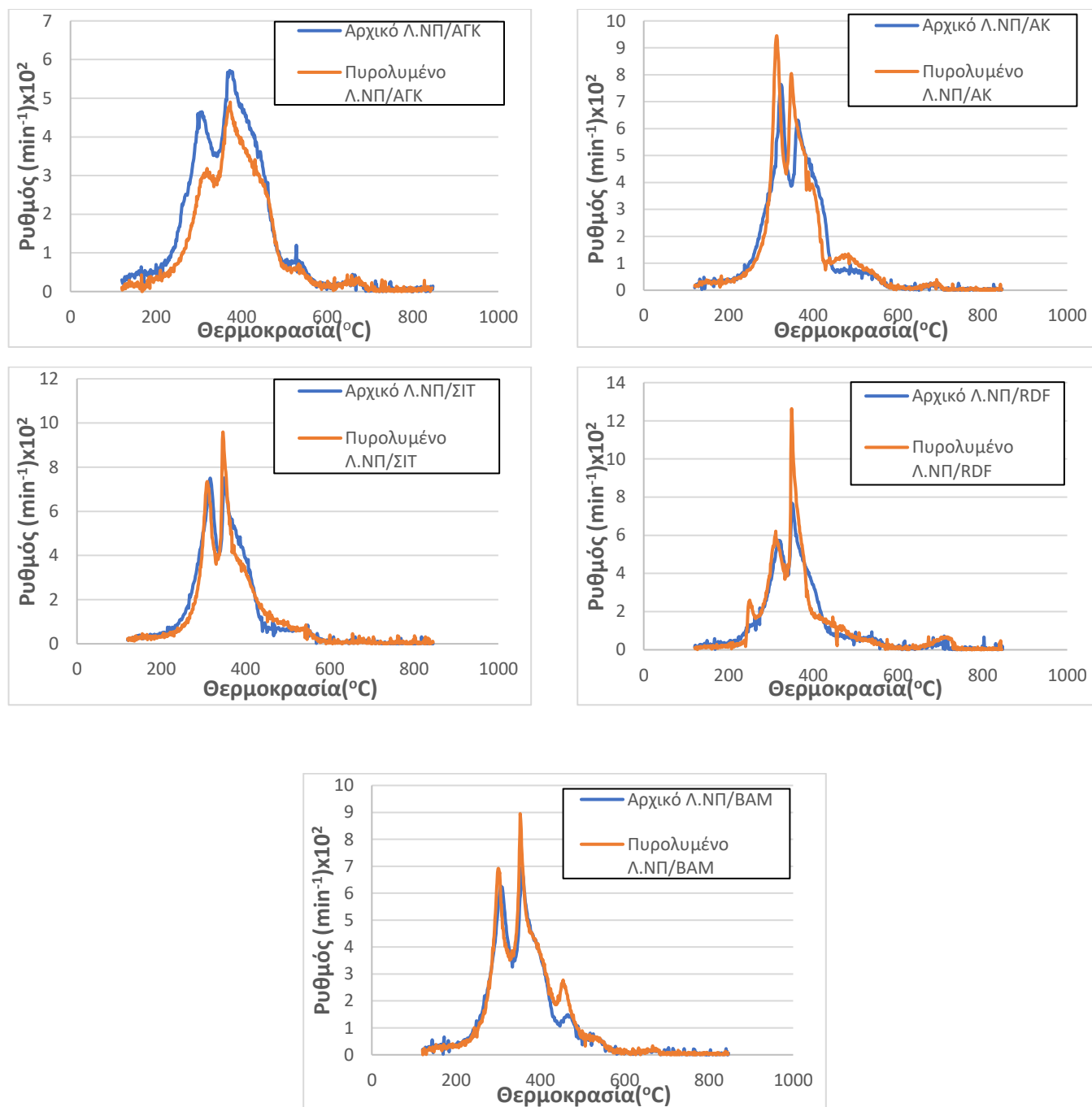
Στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα πυρολυμένα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βιομάζας σε αναλογία 70:30 κατά τη διεργασία καύσης. Ακόμα, παραθέτονται η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η τελική θερμοκρασία (T_f) και το ποσοστό τέφρας.

Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.6, παρατηρείται ότι τα μίγματα ξεκινούν να αντιδρούν σε λίγο μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα αρχικά μίγματα.

Πίνακας 4.12. Επίδραση ήπιας πυρόλυσης στις χαρακτηριστικές παραμέτρους καύσης των μιγμάτων Νοτίου Πεδίου/βιομάζα 70:30

ΔΕΙΓΜΑ	T_i (°C)	T_{max} (°C)	$R_{max} \cdot 10^2$ (min^{-1})	T_f (°C)	Τέφρα (%)
Λ.ΝΠ/ΑΓΚπ	186	372	5,0	723	17,5
Λ.ΝΠ/ΑΚπ	140	314	9,5	707	9,8
Λ.ΝΠ/ΣΙΤπ	148	347	9,6	685	12,3
Λ.ΝΠ/RDFπ	180	349	12,4	708	12,6
Λ.ΝΠ/BAMπ	149	354	8,9	692	11,8

Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.16 παρουσιάζονται τα αρχικά μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βιομάζα σε σχέση με τα πυρολυμένα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βιομάζα σε διεργασία καύσης. Επίσης παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας (T_{max}) και της τελικής θερμοκρασίας (T_f). Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης μειώνεται στα μίγματα ΛΝΠ/ΑΓΚπ, ενώ αυξάνεται σημαντικά στο μίγμα ΛΝΠ/RDFπ και λιγότερο σε όλα τα υπόλοιπα μίγματα.



Σχήμα 4.16: Συγκριτικά διαγράμματα DTG καμπυλών αρχικών μινμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βιομάζα και πυρολυμένων μινμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βιομάζα σε αναλογία 70:30 κατά τη διεργασία καύσης.

4.7. Χαρακτηρισμός Τεφρών Μεμονωμένων Δειγμάτων- Επίδραση Θερμοκρασίας

4.7.1 Ορυκτολογικές φάσεις

Στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 550°C. Παρατηρείται πως ο χαλαζίας (SiO_2) υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα στα βιομαζικά δείγματα ακακία, σιτάρι και βαμβάκι και στους λιγνίτες Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου. Επίσης, είναι εμφανής η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων ασβεστίτη (CaCO_3) στους λιγνίτες και στα περισσότερα βιομαζικά υλικά, με εξαίρεση το RDF και το βαμβάκι. Επιπλέον, ο αρκανίτης (K_2SO_4) βρίσκεται σε αξιοσημείωτες ποσότητες στα βιομαζικά υλικά σιτάρι και βαμβάκι, με το τελευταίο να παρουσιάζει σημαντική ποσότητα και σε δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ακόμα, υψηλή ποσότητα συλβίτη (KCl) εμφανίζεται στην αγκινάρα και ιδιαίτερα στο βαμβάκι.

Τέλος, στις τέφρες των λιγνιτών εμφανίζεται και ανυδρίτης ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) σε αρκετή ποσότητα. Τα διαγράμματα των προτύπων ορυκτολογικών φάσεων (XRD) παραθέτονται στο κεφάλαιο Α του Παραρτήματος.

Πίνακας 4.13. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασία 550°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ						
	ΑΓΚ	ΑΚ	ΣΙΤ	RDF	BAM	Λ.Μ	Λ.ΝΠ
Αλίτης NaCl	++						
Συλβίτης KCl	++	+	+		+++		
Ασβεστίτης CaCO ₃	++	+++	++	+	+	++	++
Χαλαζίας SiO ₂	+	+++	+++	+	++	+++	++
Περίκλαστο MgO	+				+		
Αφθιταλίτης K ₃ Na(SO ₄) ₂	+						
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+					+	+
Κραουσίτης KFe(SO ₄) ₂ H ₂ O	+						
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+				+		
Ναιερερίτης Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	+						
Νατροφερτσαλινίτης NaCa(CO ₃) ₂	+						
Αλβίτης calcian (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈					+	+	+
Μικροκλινής maximum K(Si ₃ Al)O ₈				+		+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄		+	++		++		
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)		+	+				
Σιδερίτης FeCO ₃		+					
Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂					++		
Ενδεβεργίτης Ca(Fe,Mg)(SiO ₃) ₂					+		
Βεζουβιάνος, Ca ₁₉ Mg _{,85} Fe _{,9} Al _{,6} Ti _{,1} Mn , ₀₅ Al ₈ Si ₈ O ₇₈ H _{15,5}					+		
Τάλκης Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀				+			
Αλβίτης Low Na(AlSi ₃ O ₈)			+				
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈			+				
Ανυδρίτης Ca(SO ₄)			+	+		++	++
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂₁			+				
Μοσχοβίτης KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂						+	+

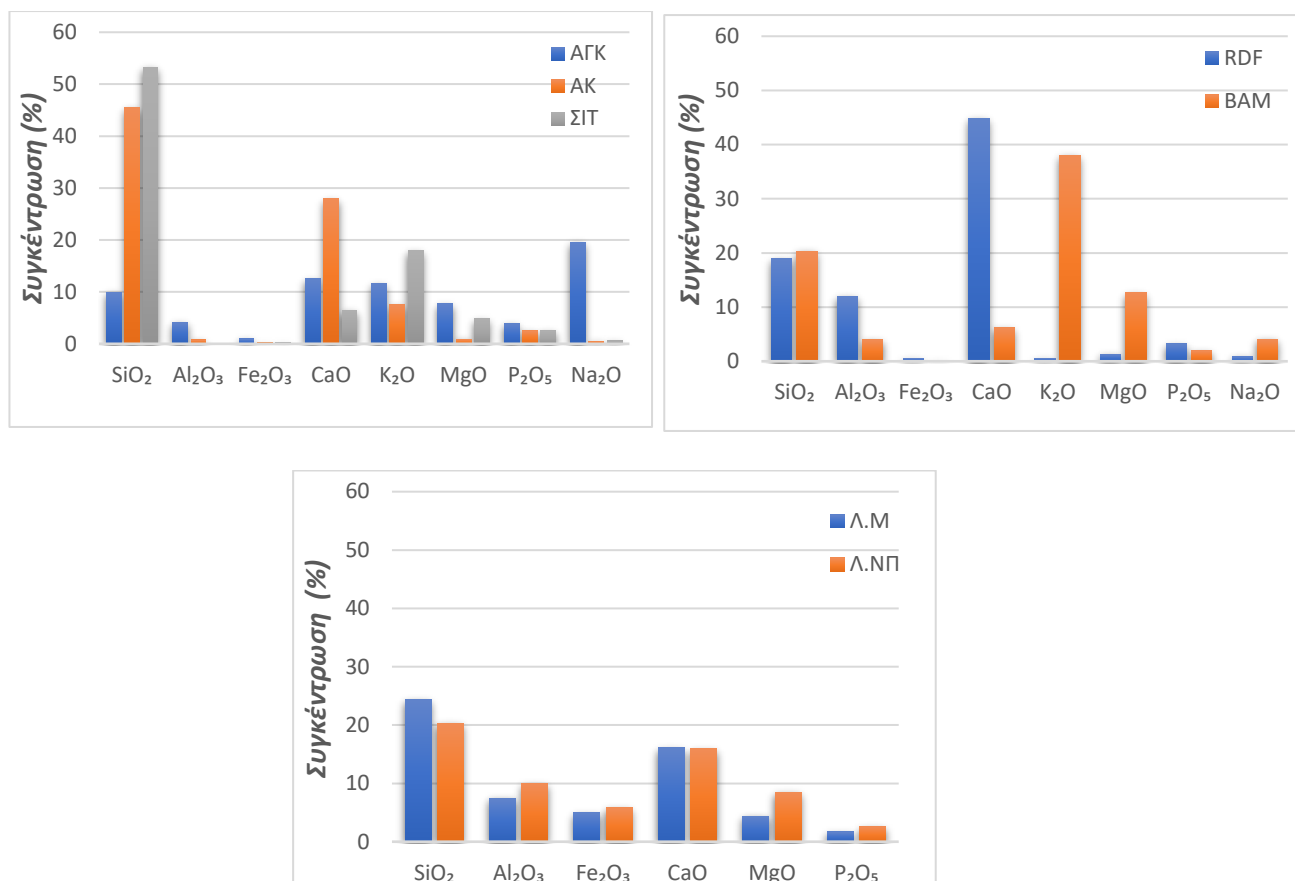
Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

4.7.2 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών των αρχικών δειγμάτων. Στον x -άξονα απεικονίζονται τα κύρια οξείδια και στον y-άξονα η συγκέντρωσή τους (%) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.13, παρατηρείται πως η χημική ανάλυση συμφωνεί με την ορυκτολογική. Οι βιομάζες ακακία και σίτος, εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις SiO_2 , γεγονός που συμφωνεί στην υψηλή ένταση εμφάνισης χαλαζία (SiO_2) στα δείγματα. Το RDF παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση CaO που δικαιολογείται από την ύπαρξη ασβεστίτη (CaCO_3) και ανυδρίτη ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$), και το βαμβάκι λόγω των ορυκτών συλβίτη (KCl) και αρκανίτη (K_2SO_4), εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση K_2O .

Οι λιγνίτες, σε σύγκριση με τα βιομαζικά υλικά εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Al_2O_3 , Fe_2O_3 και MgO , που δικαιολογείται από την ύπαρξη των ορυκτών μοσχοβίτη ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), αλβίτη ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$), αιματίτη (Fe_2O_3) και περίκλαστο (MgO). Τα ανόργανα στοιχεία Na και K ήταν κάτω του ορίου, για αυτό και δεν αναφέρονται στο διάγραμμα. Τα δεδομένα της ανάλυσης σε κύρια οξείδια της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 550°C , παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.



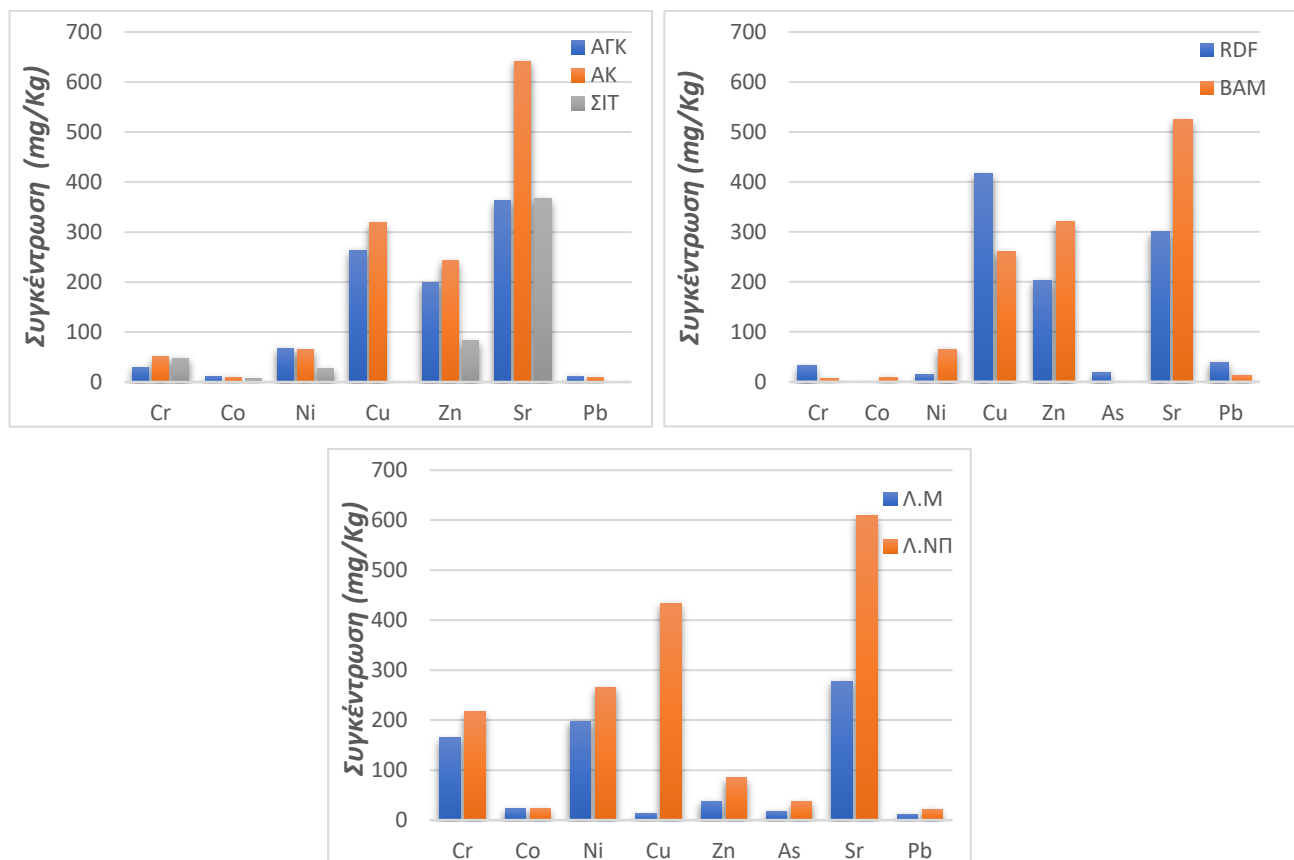
Σχήμα 4.17: Χημική ανάλυση τερφών (550°C) αρχικών δειγμάτων σε κύρια οξείδια

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 550°C. Στον x -άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία και στον y-άξονα η συγκέντρωσή τους και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Με μια πρώτη ματιά, τα βιομαζικά υλικά έχουν υψηλή συγκέντρωση σε Cu, και Sr. Ειδικότερα η ακακία και το βαμβάκι έχουν πολύ υψηλή συγκέντρωση στροντίου, (το βαμβάκι παρουσιάζει επίσης υψηλή συγκέντρωση Zn), το RDF σε χαλκό, ενώ τα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Ο λιγνίτης ΝΠ από την άλλη, εμφανίζει σχετικά υψηλά ποσοστά Ni, Cr, Sr και Cu. Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων Cr είναι ανησυχητική, καθώς το χρώμιο είναι πολύ τοξικό και μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα.

Όλες οι ποσότητες των βαρέων μετάλλων που υπολογίστηκαν στα δείγματα, είναι χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα ανώτατα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Για παράδειγμα, η μεγαλύτερη τιμή για το Cr στα δείγματα είναι 164.7ppm (όριο 500ppm), για το Cu 443.5 ppm (όριο 1750 ppm), για το Ni 265.7ppm (όριο 400ppm), και για το Zn 320.6ppm (όριο 4000ppm) (Vamvuka et al.,2018). Τα δεδομένα

της ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία (mg/kg– ppm) της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 550°C παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.18: Χημική ανάλυση τερφών (550°C) αρχικών δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των τερφών των αρχικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 900°C. Σε σύγκριση με τους λιγνίτες του Πίνακα 4.13, παρατηρείται η ύπαρξη νέων ορυκτολογικών φάσεων όπως των γκελενίτη, ανορθίτη, μπραουμιλερρίτη, οξειδίου του ασβεστίου, περίκλαστο και λαρνίτη, σε μικρές ποσότητες. Η παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700°C οφείλεται στην εξής αντίδραση:



Οι ορυκτολογικές φάσεις του λαρνίτη και του περίκλαστου είναι σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες. Οπότε ίσως ήδη προϋπήρχαν σε μικρότερες θερμοκρασίες, αλλά σε αμελητέες ποσότητες. Τα διαγράμματα XRD παρατίθενται στο κεφάλαιο Α του Παραρτήματος.

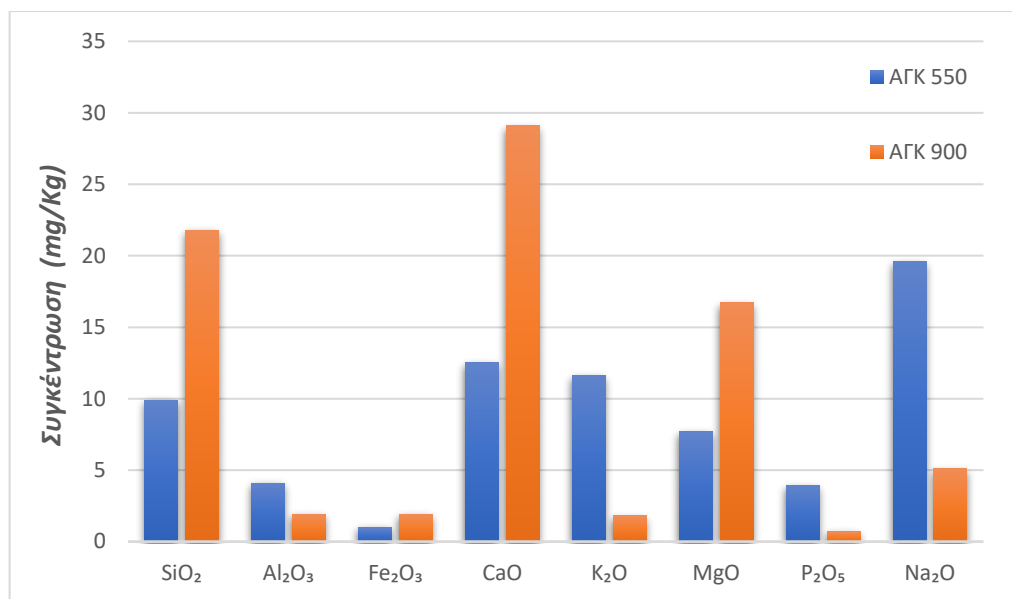
Πίνακας 4.14. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των αρχικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 900°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ	
	Λ.Μ	Λ.ΝΠ
Χαλαζίας SiO_2	+++	+++
Ανυδρίτης $\text{Ca}(\text{SO}_4)$	++	++
Αιματίτης Fe_2O_3	+	+
Γκελενίτης $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$	++	++
Ανορθίτης $\text{Ca}_{,66}\text{Na}_{,34}\text{Al}_{1,66}\text{Si}_{2,34}\text{O}_8$	++	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	+	+
Μπραουμιλερρίτης $\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$	+	+
Οξειδίο του Ασβεστίου CaO	+	+
Περίκλαστο MgO	+	+
Λαρνίτης Ca_2SiO_4	+	

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

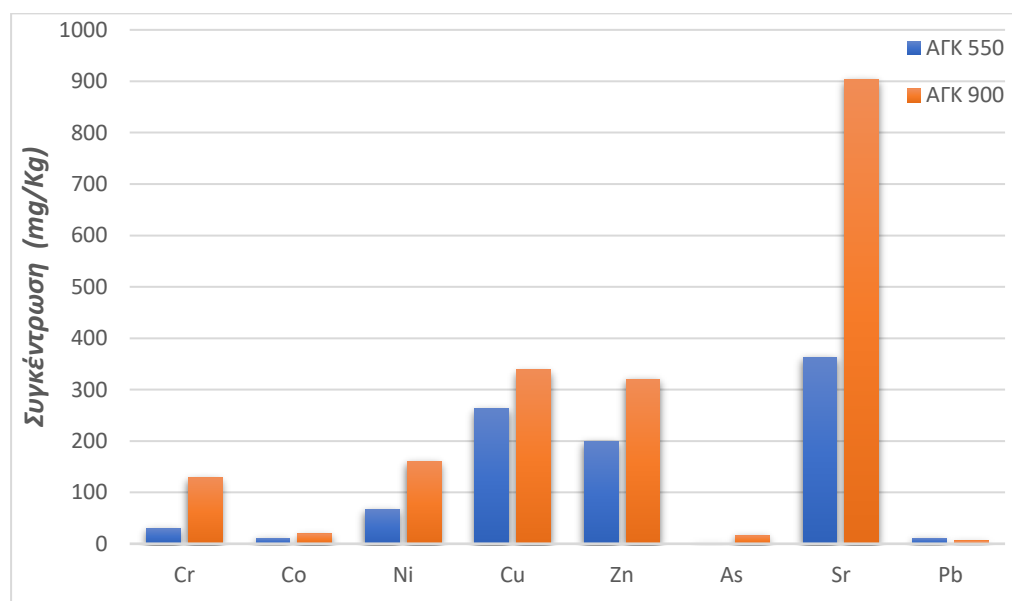
Στο Σχήμα 4.19 συγκρίνεται το ραβδόγραμμα της χημικής ανάλυσης των τεφρών της αγκινάρας σε θερμοκρασίες 550°C και 900°C. Στον x-άξονα απεικονίζονται τα κύρια οξείδια, στον y-άξονα η συγκέντρωσή τους και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων. Οι χημικές αναλύσεις τεφρών των υπολοίπων μεμονωμένων δειγμάτων παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.

Παρατηρείται πως σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζεται αύξηση στις περιεκτικότητες των διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και οξειδίου του μαγνησίου (MgO) και μείωση περιεκτικότητας οξειδίου του νατρίου (Na_2O), οξειδίου του καλίου (K_2O) και πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5). Η μείωση K και Na στους 900°C οφείλεται στις πτητικές ενώσεις KCl , NaCl , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Niu et al., 2014). Ακόμα η μείωση Na οφείλεται και σε μερική διάσπαση του ναιερερίτη ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) στους 900°C (Πίνακας 4.13).



Σχήμα 4.19: Χημική ανάλυση τεφρών αγκινάρας (550°C και 900°C) σε κύρια οξείδια

Στο Σχήμα 4.20 συγκρίνεται το ραβδόγραμμα της χημικής ανάλυσης των τεφρών της αγκινάρας σε ιχνοστοιχεία σε θερμοκρασίες 550°C και 900°C. Στον x-άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία, στον y-άξονα η συγκέντρωσή τους και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων. Παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας όλων των ιχνοστοιχείων στη θερμοκρασία των 900°C. Τα δεδομένα της ανάλυσης παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.20: Χημική ανάλυση τεφρών αγκινάρας (550°C και 900°C) σε ιχνοστοιχεία

4.7.3 Θερμοκρασίες τήξης

Για να μελετηθούν καλύτερα οι τάσεις επικαθήσεων και επισκωριάσεων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, προσδιορίστηκαν τέσσερις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια τήξης των τεφρών στο θερμαινόμενο μικροσκόπιο (Παράγραφος 3.4.3) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15.

Παρατηρείται πως η αρχική παραμόρφωση της τέφρας του σίτου, του βαμβακιού και ειδικά της αγκινάρας συνέβη σε χαμηλή θερμοκρασία (1010°C, 1050°C και 867°C, αντίστοιχα) (Πίνακας 4.13). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι θα προκληθούν προβλήματα επικαθήσεων και επισκωριάσεων στα συστήματα καύσης. Τα βιομαζικά υλικά ακακία και RDF παρουσιάζουν αξιοσημείωτο ενδιαφέρον διότι έχουν υψηλή θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, αλλά και πολύ υψηλή θερμοκρασία ροής. Συνεπάγεται λοιπόν, πως είναι καλύτερα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά από άποψη λειτουργικότητας των κλιβάνων.

Η αγκινάρα, παρόλο που παρουσιάζει χαμηλή θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης έχει το χαμηλότερο ρυθμό τήξης μεταξύ των δειγμάτων. Αυτό, ίσως να οφείλεται στην παρουσία χαλαζία στο δείγμα ο οποίος τήκεται στους 1700°C. Η τέφρα της ακακίας, παρόλο που έχει υψηλή θερμοκρασία ροής τήκεται πιο γρήγορα σε σύγκριση με την τέφρα της αγκινάρας. Επίσης, υψηλό ρυθμό τήξης της τέφρας εμφανίζει και το βαμβάκι. Το σημείο ροής του είναι πολύ χαμηλό, γεγονός που ίσως οφείλεται στην υψηλή εμφάνιση συλβίτη, ο οποίος τήκεται στους 790°C περίπου (Vamvuka et al., 2018).

Πίνακας 4.15. Προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας των αρχικών δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ			
	Αρχική Παραμόρφωση (°C)	Μαλάκυνση (°C)	Ημισφαίριο (°C)	Ροή (°C)
ΑΓΚ	867	1240	1480	1490
ΑΚ	1330	1390	1440	1480
ΣΙΤ	1010	1080	1140	1240
RDF	1300	1310	1500	>1500
BAM	1050	1120	1178	1190
Λ.Μ	1120	1220	1335	1360
Λ.ΝΠ	1107	1200	1380	1395

4.8 Χαρακτηρισμός Τεφρών Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας

4.8.1 Ορυκτολογικές φάσεις

Στον Πίνακα 4.16, παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στα μίγματα Λιγνίτη/Βιομάζας σε αναλογία 70:30 από την καύση τους στους 550°C. Διαπιστώνεται η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων χαλαζία (SiO_2), ανυδρίτη [$\text{Ca}(\text{SO}_4)$] και ασβεστίτη (CaCO_3). Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.13 παρατηρείται ότι οι ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν στα μίγματα είναι οι ίδιες με αυτές των μεμονωμένων δειγμάτων. Εξάιρεση αποτελεί το μίγμα BAM/Λ.Μ όπου παρατηρείται εμφάνιση CaO , από την διάσπαση του δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Τα πρότυπα διαγράμματα XRD παρατίθενται στο κεφάλαιο Β του Παραρτήματος.

Πίνακας 4.16. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 70:30 σε θερμοκρασία 550°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ									
	ΣΙΤ/Λ.Μ	ΣΙΤ/Λ.ΝΠ	ΑΚ/Λ.Μ	ΑΚ/Λ.ΝΠ	ΑΓΚ/Λ.Μ	ΑΓΚ/Λ.ΝΠ	RDF/Λ.Μ	RDF/Λ.ΝΠ	BAM/Λ.Μ	BAM/Λ.ΝΠ
Οξειδίο του Ασβεστίου CaO									+	
Συλβίτης KCl		+				+				
Ασβεστίτης CaCO ₃	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
Χαλαζίας SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++	++	++	+	++	++
Αλίτης NaCl					+	+				
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+		+	+		+	+	+
Αφθιταλίτης K ₃ Na(SO ₄) ₂						+				
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F						+			+	+
Αλβίτης calcian (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈		+	+	+	+	+		+	+	+
Μικροκλινής maximum K(Si ₃ Al)O ₈		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+	+	+	+					+	+
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+	+	+	+						
Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂										+
Τάλκης Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀							+			
Αλβίτης Low Na(AlSi ₃ O ₈)	+									
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈	+									
Ανυδρίτης Ca(SO ₄)	++	++	+	++	++	+	+	+	++	++
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂₁		+								
Μοσχοβίτης KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

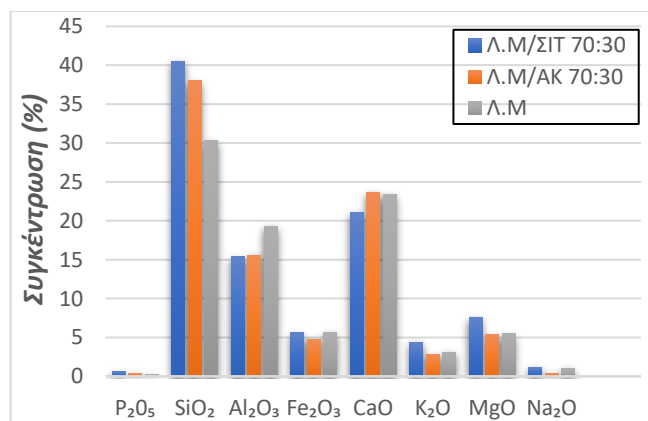
Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

4.8.2 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

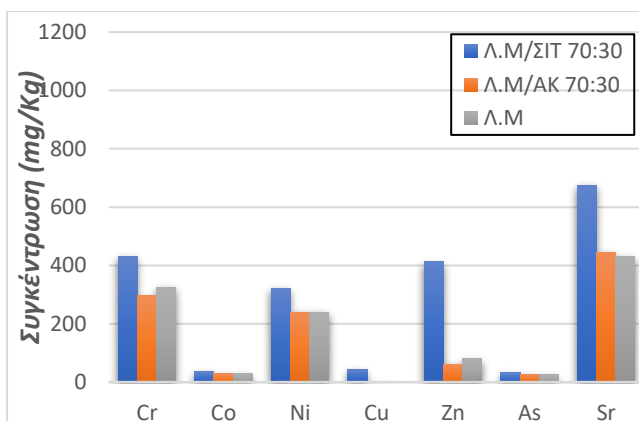
Στα Σχήματα 4.21 και 4.22 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/σιτάρι και λιγνίτη Μαυροπηγής/ακακία σε αναλογία 70:30, σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία αντίστοιχα στους 900°C.

Στο Σχήμα 4.21 παρατηρείται πως με την προσθήκη βιομάζας στο λιγνίτη Μαυροπηγής αυξήθηκε το ποσοστό του SiO_2 , και λιγότερο των οξειδίων των αλκάλιων (K_2O , Na_2O). Αντίθετα, μείωση παρατηρείται στα ποσοστά των CaO και Al_2O_3 . Ακόμα, με την προσθήκη βιομάζας στον λιγνίτη Μαυροπηγής παρατηρείται αύξηση των ποσοστών Cr, Zn και Sr (Σχήμα 4.22).

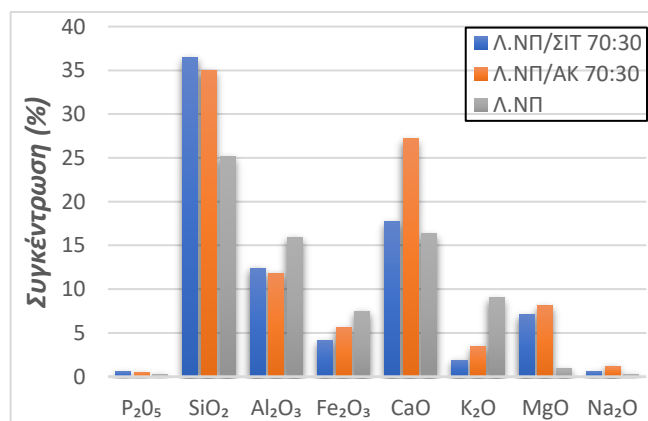
Η προσθήκη βιομάζας στο λιγνίτη Νοτίου Πεδίου αυξάνει σημαντικά τα ποσοστά των SiO_2 , CaO , ενώ μειώνει τα ποσοστά των Al_2O_3 , Fe_2O_5 και K_2O (Σχήμα 4.23). Στο Σχήμα 4.24 παρατηρείται πως η συμβολή της βιομάζας αυξάνει τα ποσοστά των Cr και Sr. Τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων παρατίθενται στο κεφάλαιο Δ του Παραρτήματος.



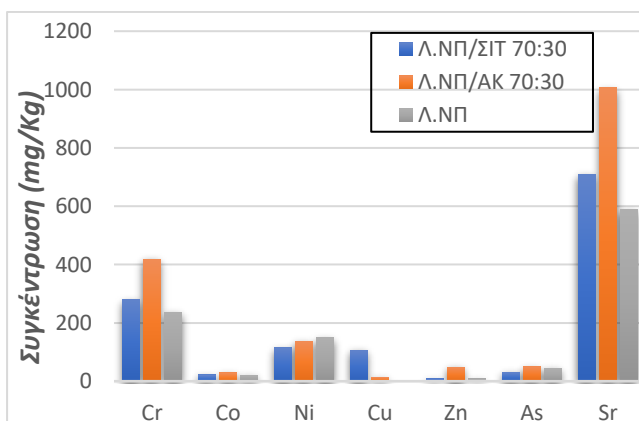
Σχήμα 4.21: Χημική ανάλυση μιγμάτων Λ.Μ/ΣΙΤ, Λ.Μ/ΑΚ και Λ.Μ σε αναλογία 70:30 σε κύρια οξείδια



Σχήμα 4.22: Χημική ανάλυση μιγμάτων Λ.Μ/ΣΙΤ, Λ.Μ/ΑΚ και Λ.Μ σε αναλογία 70:30 σε ιχνοστοιχεία



Σχήμα 4.23: Χημική ανάλυση μιγμάτων Λ.ΝΠ/ΣΙΤ, Λ.ΝΠ/ΑΚ και Λ.ΝΠ σε αναλογία 70:30 σε κύρια οξείδια



Σχήμα 4.24: Χημική ανάλυση μιγμάτων σε Λ.ΝΠ/ΑΚ, Λ.ΝΠ/ΣΙΤ και Λ.ΝΠ σε αναλογία 70:30 σε ιχνοστοιχεία

4.8.3 Θερμοκρασίες τήξης

Στον Πίνακα 4.17. παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε αναλογία 70:30. Είναι εμφανές πως στους λιγνίτες με την προσθήκη των βιομαζικών υλικών που είχαν υψηλότερη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, αυξήθηκε η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης στα μίγματα.

Η τέφρα της αγκινάρας παρόλο που είχε τη μικρότερη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, δε μείωσε αυτή των λιγνιτών στο μίγμα. Ακόμα παρατηρείται πως με την προσθήκη βιομάζας στους λιγνίτες, η θερμοκρασία ροής αυξήθηκε σε σχέση με τη θερμοκρασία ροής των μεμονωμένων δειγμάτων λιγνίτη (Πίνακας 4.15).

Πίνακας 4.17. Προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε αναλογία 70:30

ΔΕΙΓΜΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ			
	Αρχική Παραμόρφωση (°C)	Μαλάκυνση (°C)	Ημισφαίριο (°C)	Ροή (°C)
ΑΚ/Λ.Μ	1010	1230	1370	1400
ΑΚ/Λ.ΝΠ	1006	1227	1388	1430
ΣΙΤ/Λ.Μ	1015	1200	1290	1398
ΣΙΤ/Λ.ΝΠ	1010	1270	1345	1360
ΑΓΚ/Λ.Μ	914	1231	1368	1400
ΑΓΚ/Λ.ΝΠ	910	1209	1395	1425
RDF/Λ.Μ	1050	1230	1400	1430
RDF/Λ.ΝΠ	1035	1233	1421	1455
BAM/Λ.Μ	1019	1200	1295	1315
BAM/Λ.ΝΠ	1010	1183	1350	1363

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βιομαζικά υλικά, σε σύγκριση με τους λιγνίτες, είχαν υψηλότερα ποσοστά πτητικών και χαμηλότερα ποσοστά τέφρας. Η ανώτερη θερμογόνοος δύναμη άνευ τέφρας (ΑΘΔ) των βιομαζών ήταν συγκρίσιμη με αυτή των λιγνιτών.

Η πυρόλυση των βιομαζικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες από 200 έως 550°C, και των λιγνιτών από 200 έως 700°C, περίπου. Το πιο αντιδραστικό βιομαζικό υλικό ήταν η ακακία και ακολούθως το βαμβάκι, το σιτάρι, η αγκινάρα και τέλος το RDF. Ο λιγνίτης Νοτίου Πεδίου ήταν πιο αντιδραστικός σε σχέση με το λιγνίτη Μαυροπηγής.

Η καύση όλων των εξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες από 300 έως 600°C, περίπου. Υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης παρουσίασε η ακακία και ακολούθως ο σίτος, το βαμβάκι, η αγκινάρα και το RDF. Οι λιγνίτες παρουσίασαν πολύ μικρότερο ρυθμό αντίδρασης, με το λιγνίτη Μαυροπηγής να εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή από όλα τα δείγματα.

Κατά τη συν-καύση των δύο λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά παρατηρήθηκε ότι, αυξανόμενου του ποσοστού συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα αυξήθηκε ο ρυθμός καύσης του μίγματος και το μέγιστο του ρυθμού στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στις πυρολυμένες βιομάζες το ποσοστό οργανικού άνθρακα και οι τιμές της ανώτερης θερμογόνοος δύναμης γενικά αυξήθηκαν. Στα πυρολυμένα δείγματα ο ρυθμός αντίδρασης κατά την πυρόλυση και την καύση των εξανθρακωμάτων παρουσίασε μικρή μείωση και το μέγιστο στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε γενικά σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στα μίγματα των λιγνιτών με τις πυρολυμένες βιομάζες το μέγιστο του ρυθμού καύσης αυξήθηκε, με εξαίρεση το δείγμα της αγκινάρας, ενώ το μέγιστο στις καμπύλες DTG μετατοπίστηκε ελαφρά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι βιομάζες ακακία και σίτος, παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις SiO₂, λόγω εμφάνισης χαλαζία. Το RDF εμφάνισε υψηλή συγκέντρωση CaO, λόγω ασβεστίτη και ανυδρίτη, και το βαμβάκι λόγω των ορυκτών συλβίτη και αρκανίτη, εμφάνισε υψηλή συγκέντρωση K₂O. Οι λιγνίτες, σε σύγκριση με τα βιομαζικά υλικά, εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Al₂O₃, Fe₂O₃ και MgO.

Τα βιομαζικά υλικά εμφάνισαν υψηλή συγκέντρωση σε Cu, και Sr, ενώ οι λιγνίτες εμφάνισαν σχετικά υψηλά ποσοστά Ni, Cr, Sr και Cu. Όλες οι ποσότητες των βαρέων μετάλλων που υπολογίστηκαν στα δείγματα ήταν χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα ανώτατα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Με την προσθήκη βιομάζας στους δύο λιγνίτες αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε πυρίτιο στα μίγματα, ενώ μειώθηκε το ποσοστό του αργιλίου. Ακόμα, παρατηρήθηκε αύξηση του Sr.

Κατά τη μελέτη των θερμοκρασιών τήξης, παρατηρήθηκε πως η αρχική παραμόρφωση της τέφρας του σίτου, του βαμβακιού και ειδικά της αγκινάρας συνέβη σε χαμηλή θερμοκρασία (1010°C, 1050°C και 867°C, αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι πιθανόν να προκληθούν προβλήματα επικαθίσεων και επισκωριάσεων στα συστήματα καύσης. Η τέφρα της αγκινάρας είχε το χαμηλότερο ρυθμό τήξης μεταξύ των δειγμάτων. Οι τέφρες της ακακίας και του βαμβακιού παρουσίασαν τον υψηλότερο ρυθμό τήξης. Στους λιγνίτες με την προσθήκη των βιομαζικών υλικών αυξήθηκε η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης στα μίγματα, καθώς και η θερμοκρασία ροής σε σχέση με τη θερμοκρασία ροής των μεμονωμένων δειγμάτων λιγνίτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

Baxter L.(2005). Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. Fuel, vol 84, p. 1295-1302.

Demirbas A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 31, p. 171– 192.

Faix O., Meier D., Fortmann I (1988). Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of two trimeric lignin model compounds with alkyl-aryl ether structure. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol 14, p. 135-148.

Ferrer E., Aho M., Silvennoinen J., Nurminen R.V. (2005). Fluidized bed combustion of refused – derived fuel in presence of protective coal ash. Fuel Processing Technology, vol. 87, p. 33 – 44

Kavouridis K., Koukouzas N. (2007). Coal and sustainable energy supply challenges and barriers. Energy Policy, vol 36, p. 693-703

Lihle D.M., Neomagus H W.J.P., Everson C.R., Carrier M., Christien A.Strydom C.A., Bunt J.R (2015). Structural and chemical modifications of typical South African biomasses during torrefaction. Bioresource Technology, vol 202, p.192-197.

Liu D.C., Mi T., Shen B.X., Feng B., Winter F. (2002). Reducing N₂O emission by co – combustion of coal and biomass, Energy and Fuels, vol 16, p. 525.

McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology, vol 83, p. 37-46.

Miller J.A., Bowman C.T.m(1989). Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 15, p. 287 – 338.

Niu Y.,Zhu Y., Tan H., Hui S.,Jing Z.,Wu X.(2014). Investigations on biomass slagging in utility boiler: Criterion numbers and slagging growth mechanisms. Fuel Processing Technology, vol 128, p. 499-508.

Nussbaumer T. (2003). Combustion and co – combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction, Energy and Fuels, vol. 17, p.

Ross A.B., Jones J.M., Chaiklangmuang S., Pourkashanian M., Williams A.,Kubica K., Andersson J.T, Kerst M., Danihelka P., Bartle K.D.(2002).Measurements and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, Fuel, vol. 81, p. 571 – 582.

Salzmann R., Nussbaumer T. (2001). Fuel staging for NO_x reduction in biomass combustion: experiments and modelling. Energy and Fuels, vol. 15, p. 575.

Singh nee' Nigam P., Pandey A (2009). Biotechnology for agro – industrial residues utilization, SPRINGER publications, chapter 11.

Spliethoff H., Hein K.R.G.(1998). Effect of co – combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces, Fuel Processing Technology, vol. 54, p. 189– 205.

Vamvuka D., Sfakiotakis S. (2011). Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. Thermochimica Acta, vol 526, p.192-199.

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Mpoupouris A. (2018). Slagging and Fouling Propensities of Ash from Urban and Industrial Wastes. Recent innovations in Chemical Engineering.

Thielemann T., Schmidta S., and Gerlinga J.P (2007). Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100 — An outlook. International Journal of Coal Geology, vol 72, p. 1-14.

Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z. (2000). Combustion of agricultural residues, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26 p. 1–27.

Ελληνική βιβλιογραφία

Βάμβουκα Δ, 2002, Αντιρυπογόνοis χρήσιs γαιανθράκων, Εκδόσεις ΙΩΝ.

Βάμβουκα Δ, 2009, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.

Κυριακού Σ, 2000, Σύνδεση θερμοζυγού – αερίου χρωματογράφου –φασματομέτρου μάζας για την ανάλυση αερίων εκλυόμενων κατά τη θερμική κατεργασία ενώσεων και υλικών, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό ΜετσόβιοΠολυτεχνείο, Τομέας Χημικών Επιστημών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών,Αθήνα.

Στράτης Ι.Α, Θεμελής Δ.Γ, Ζαχαριάδης Γ.Α, Ανθεμίδης Α., Οικονόμου Α, 2004, Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης ΙΙ, ΑΠΘ, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, κεφάλαιο 3.

Λιαδικτυακές πηγές

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%B9%CE%B3%CE%BD%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82> (Απρίλιος, 2018)

<https://www.dei.gr/el/oruxeia/apothemata-kai-poiotita> (Απρίλιος, 2018)

https://gr.boell.org/sites/default/files/hbsgr_lignitis_lignite_2015.pdf (Απρίλιος, 2018)

http://physis.gr/wordpress/?page_id=32 (Μάιος, 2018)

<http://www.cres.gr/cres/index.html> (Μάιος, 2018)

www.pragolab.cz/charakterizace-materialu-pomoci-analyzatoru-organickeho--elementarniho-slozeni (Απρίλιος, 2018)

www.researchndevelopment.com (Ιούνιος, 2018)

https://cbc-wb01x.chemistry.ohio-state.edu/~grenkes/STATEMENT_3/Bruker_XRD (Σεπτέμβριος, 2018) www.thermofisher.com (Σεπτέμβριος, 2018)

<http://www.speciation.net/Database/Instruments/Agilent-Technologies-Inc/7500cx-ICPMS-;i2637> (Απρίλιος, 2018)

www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-100 (Σεπτέμβριος, 2018)

<https://www.hach.com/dr-4000-u-spectrophotometer-115-vac/product?id=7640447364> (Σεπτέμβριος, 2018)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry> (Σεπτέμβριος, 2018)

<http://www.tainstruments.com/products/dilatometers/heating-microscopes-2/> (Απρίλιος 2018)

<http://dspace.uowm.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/43/FOURKIOTISv>

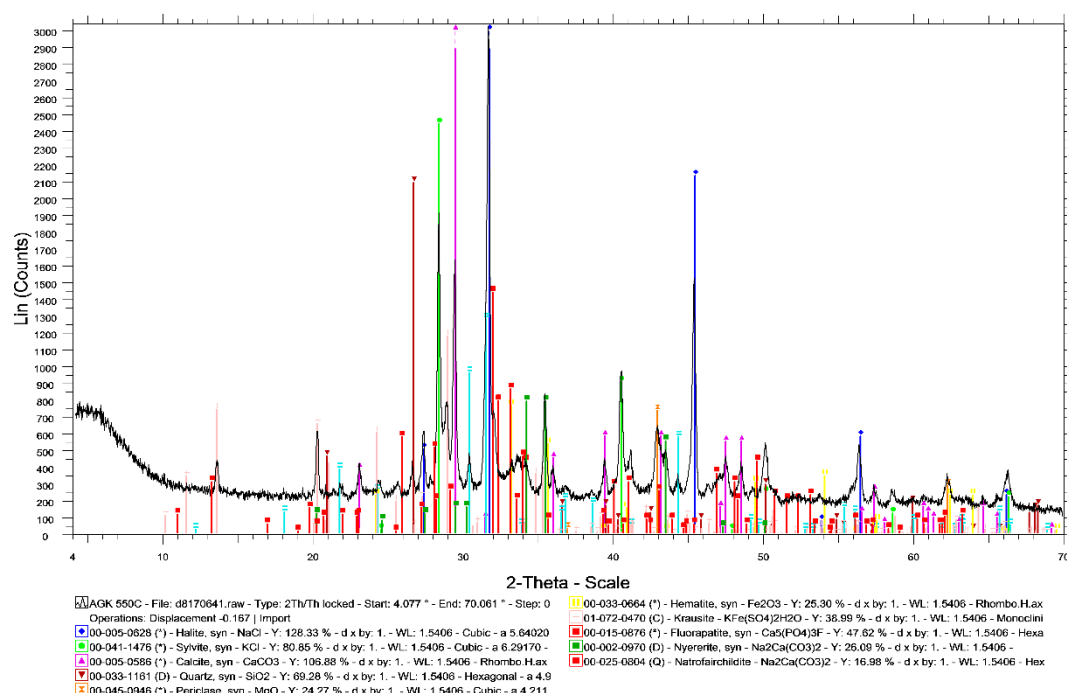
[%20ILI AS0335.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://dspace.uowm.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/43/FOURKIOTISv%20ILI%20AS0335.pdf?sequence=1&isAllowed=y) (Απρίλιος, 2018)

<https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/ENTEX106/4%20>

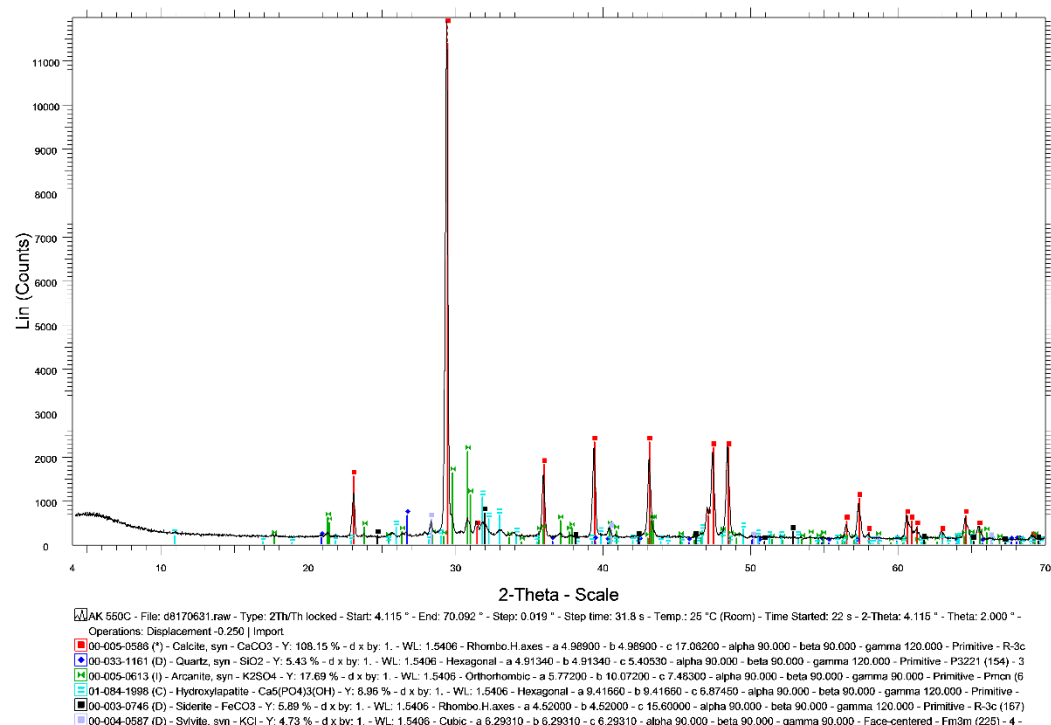
[%20G%20Skodras%20-%20Origin%20%26%20Characteristics.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/ENTEX106/4%20%20G%20Skodras%20-%20Origin%20%26%20Characteristics.pdf) (Ιούνιος, 2018)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

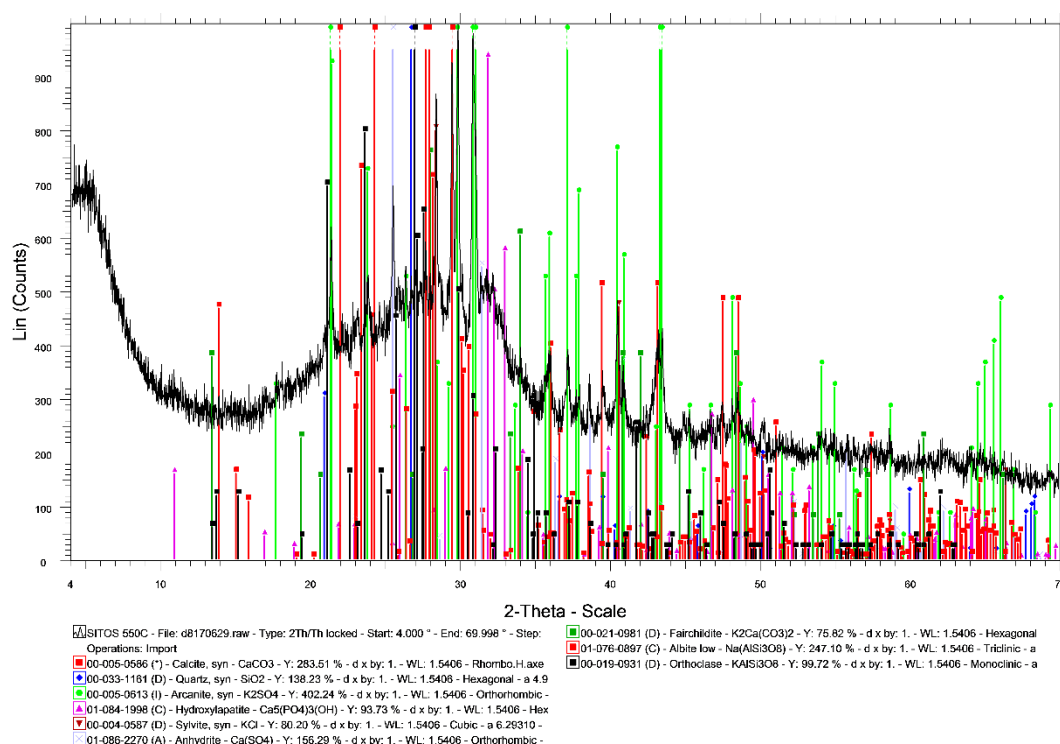


Σχήμα Α.1: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος αγκινάρα, σε θερμοκρασία 550°C

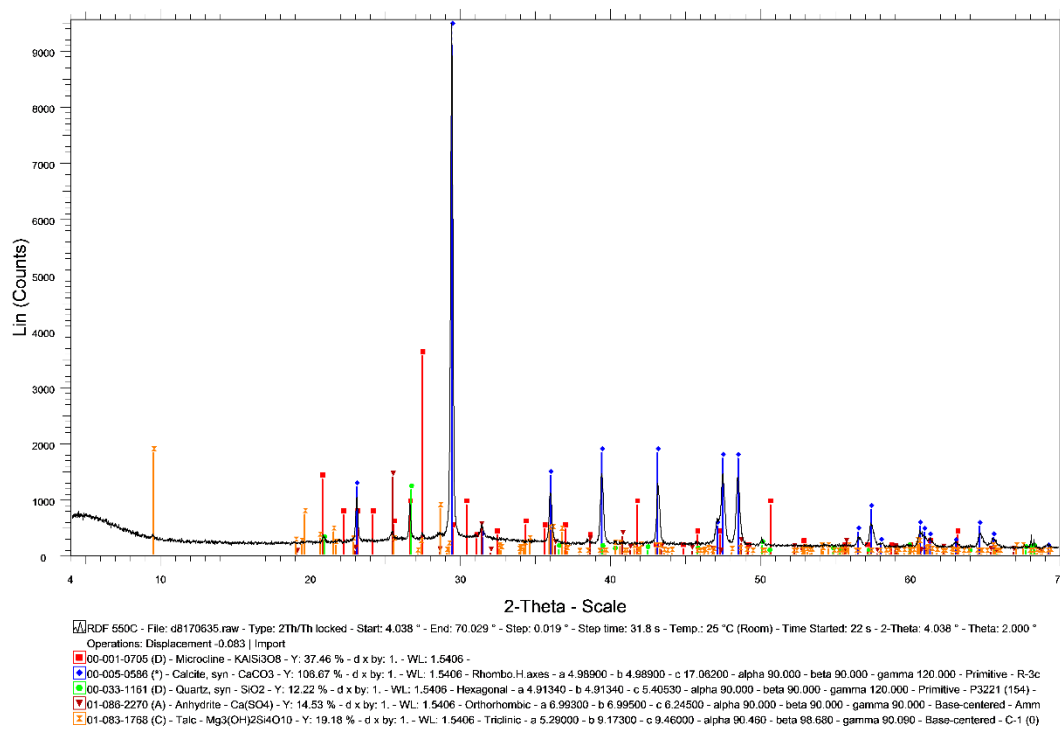


Σχήμα Α.2: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος ακακία, σε θερμοκρασία 550°C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

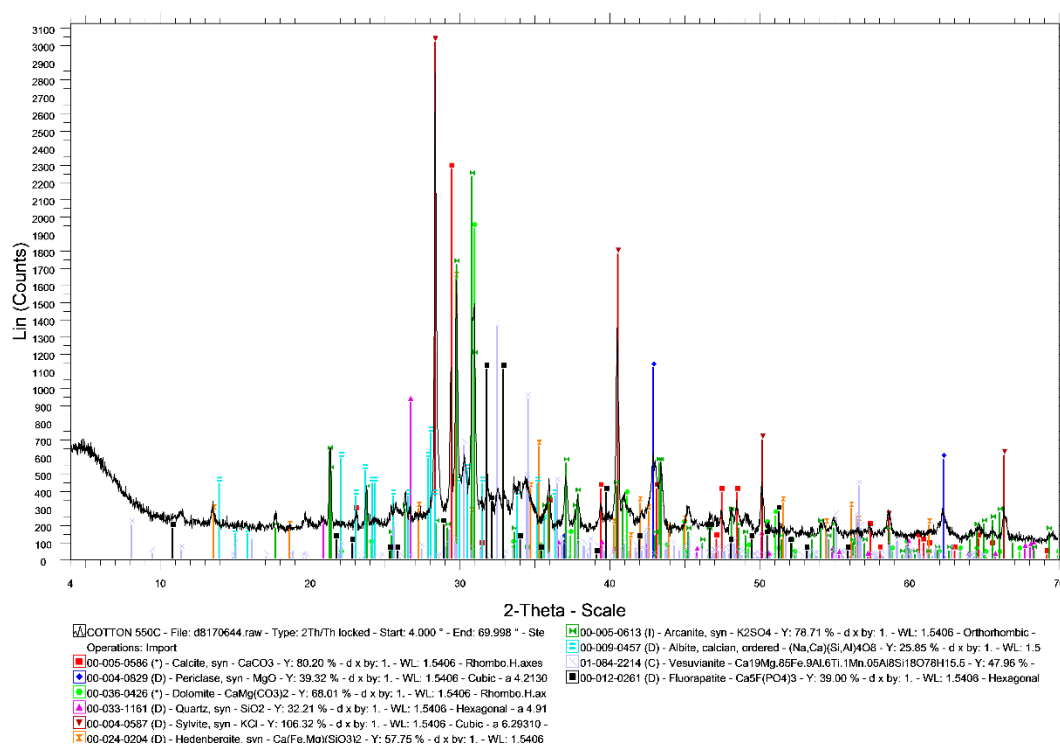


Σχήμα Α.3: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος σιτάρι, σε θερμοκρασία 550°C

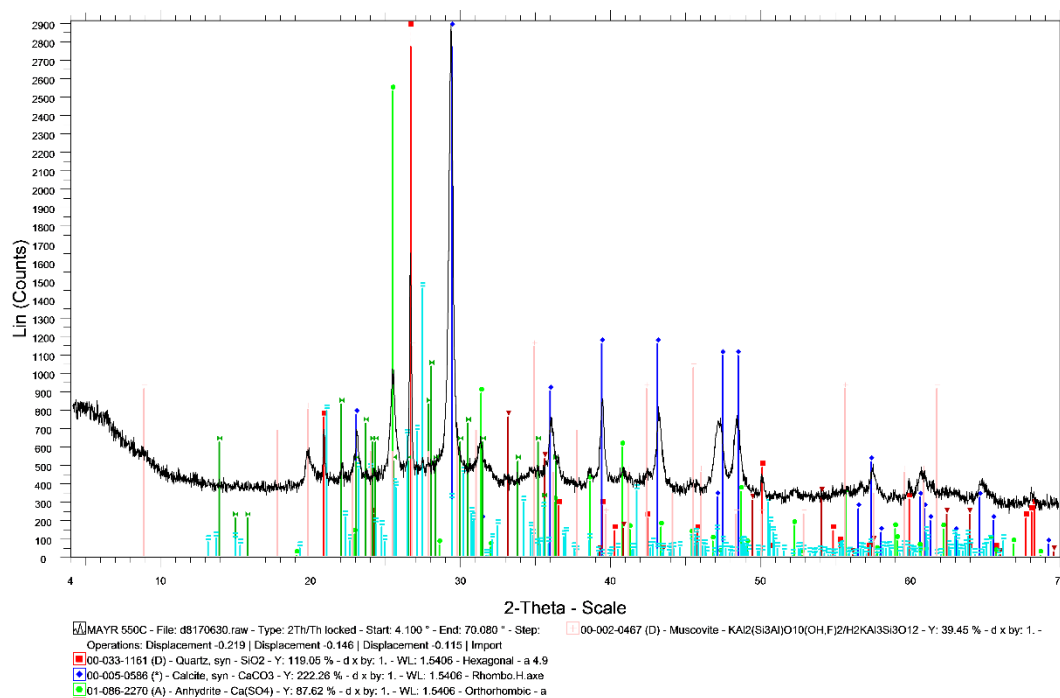


Σχήμα Α.4: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος RDF, σε θερμοκρασία 550°C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

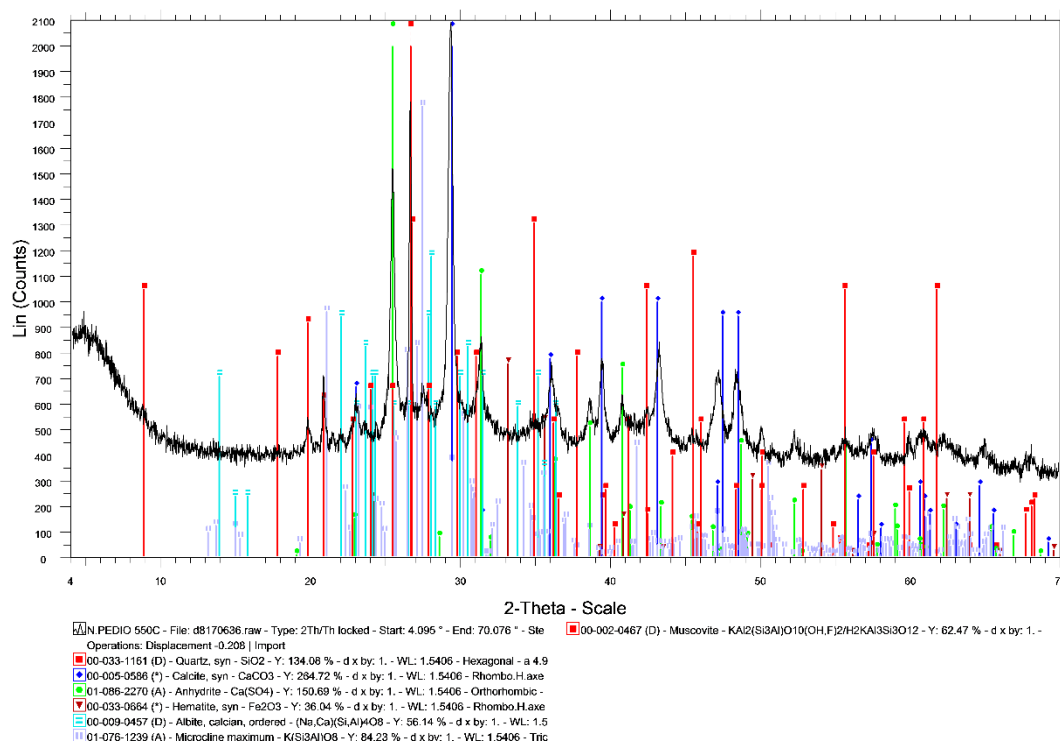


Σχήμα Α.5: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος βαμβάκι, σε θερμοκρασία 550°C

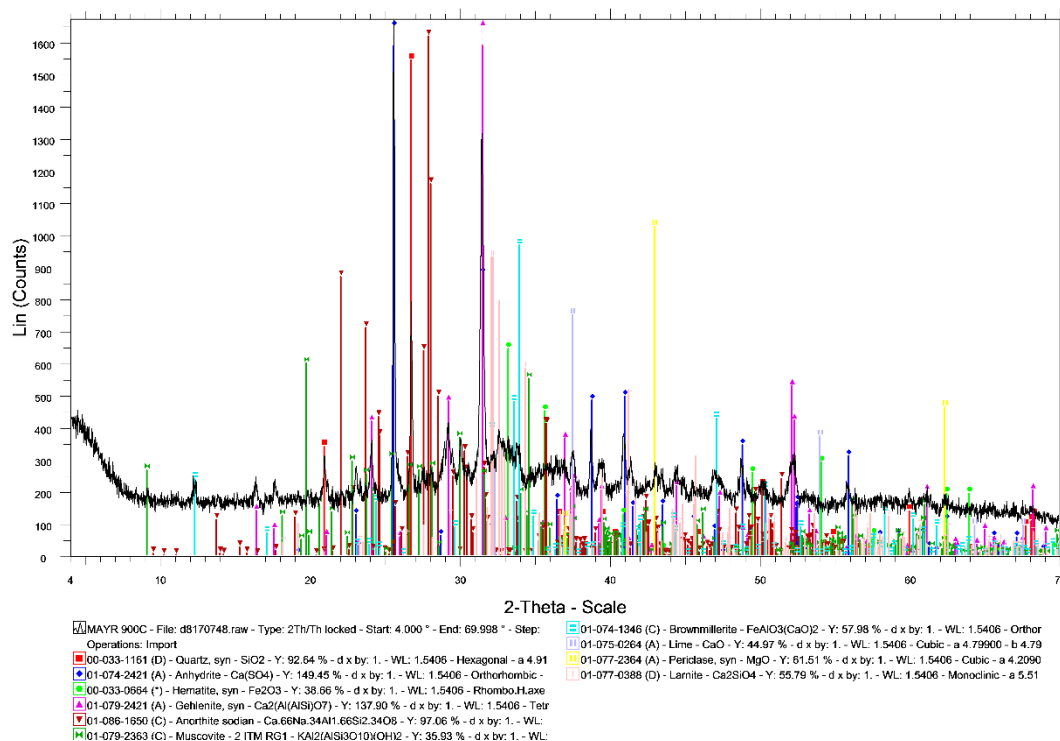


Σχήμα Α.6: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λιγνίτη Μαυροπηγής, σε θερμοκρασία 550°C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

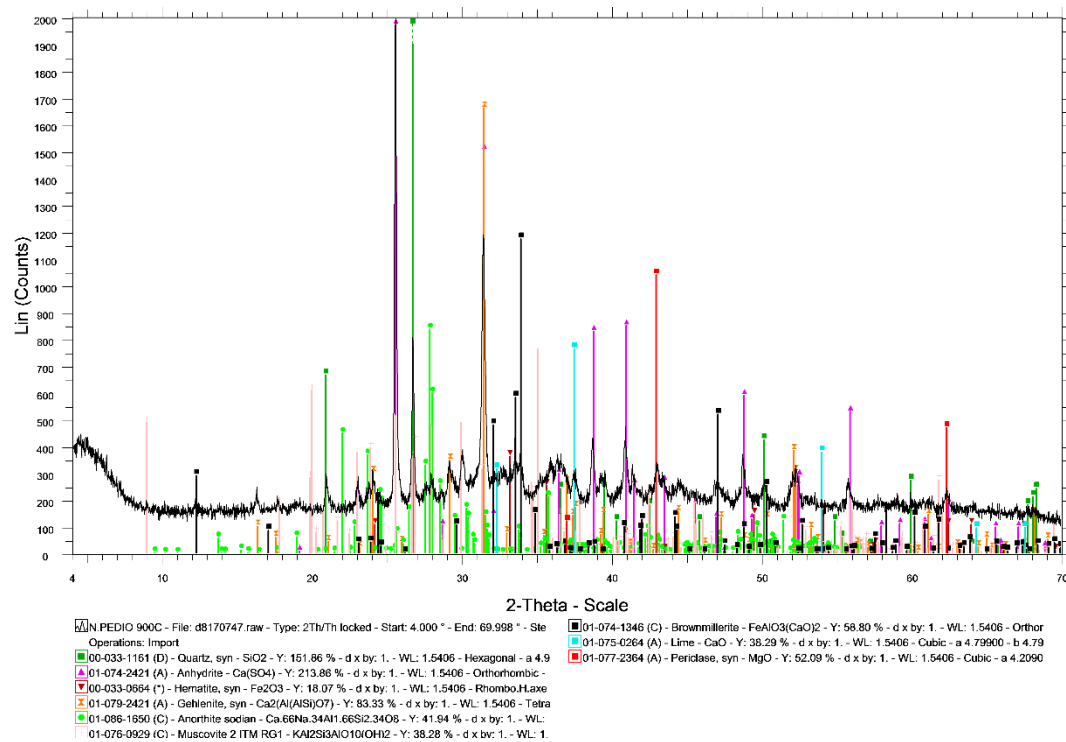


Σχήμα Α.7: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου, σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα Α.8: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λιγνίτη Μαυροπηγής, σε θερμοκρασία 900°C

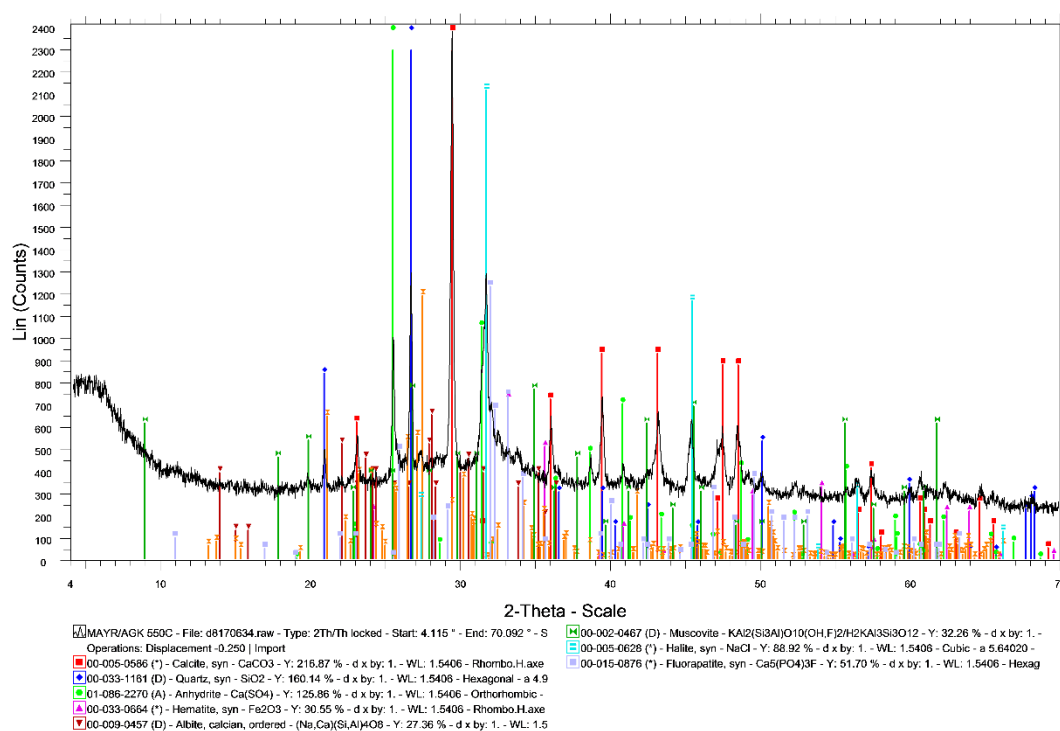
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD)
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ



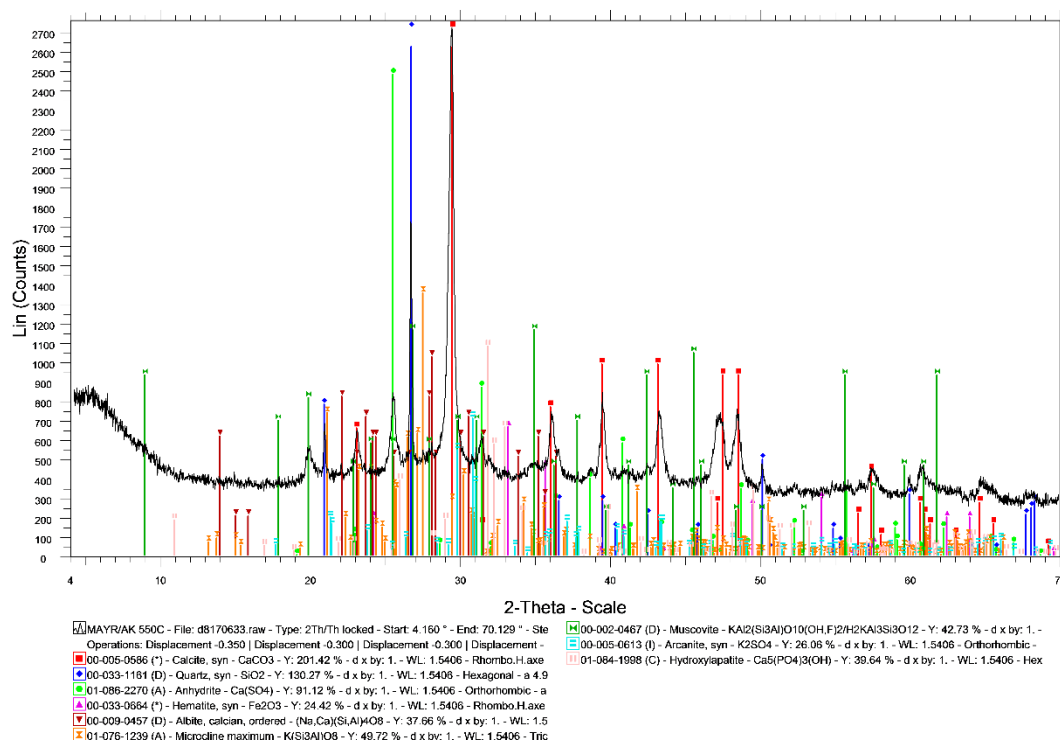
Σχήμα Α.9: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου, σε θερμοκρασία 900°C

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

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

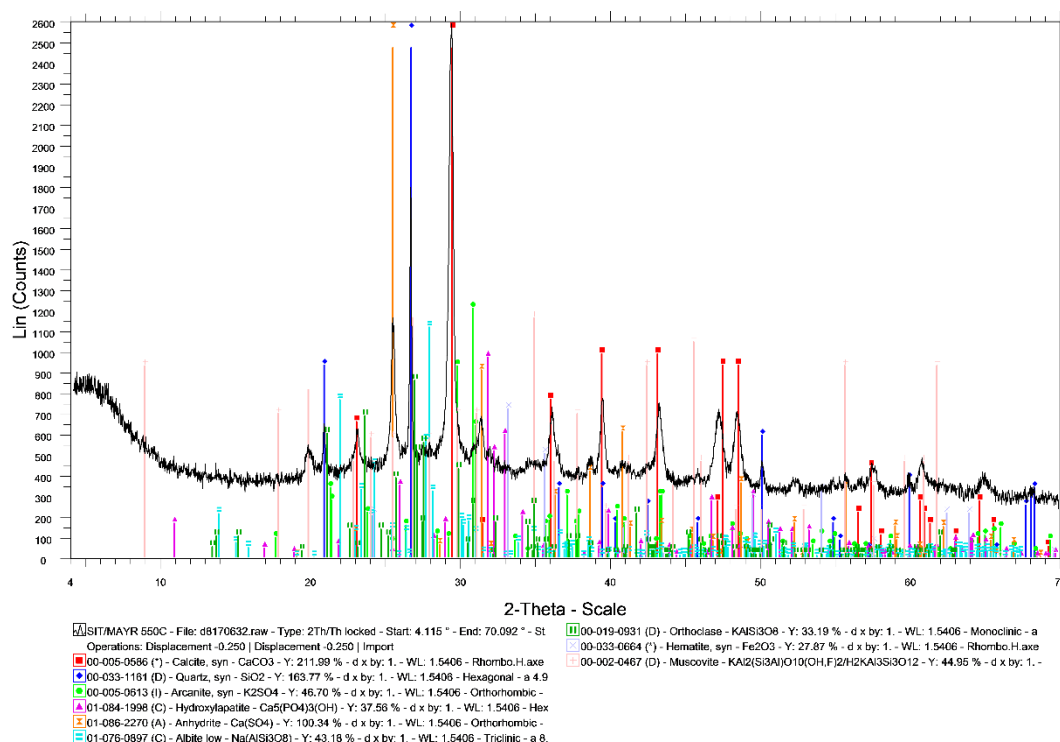


Σχήμα Β.1: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.Μ/ΑΓΚ, σε θερμοκρασία 550°C

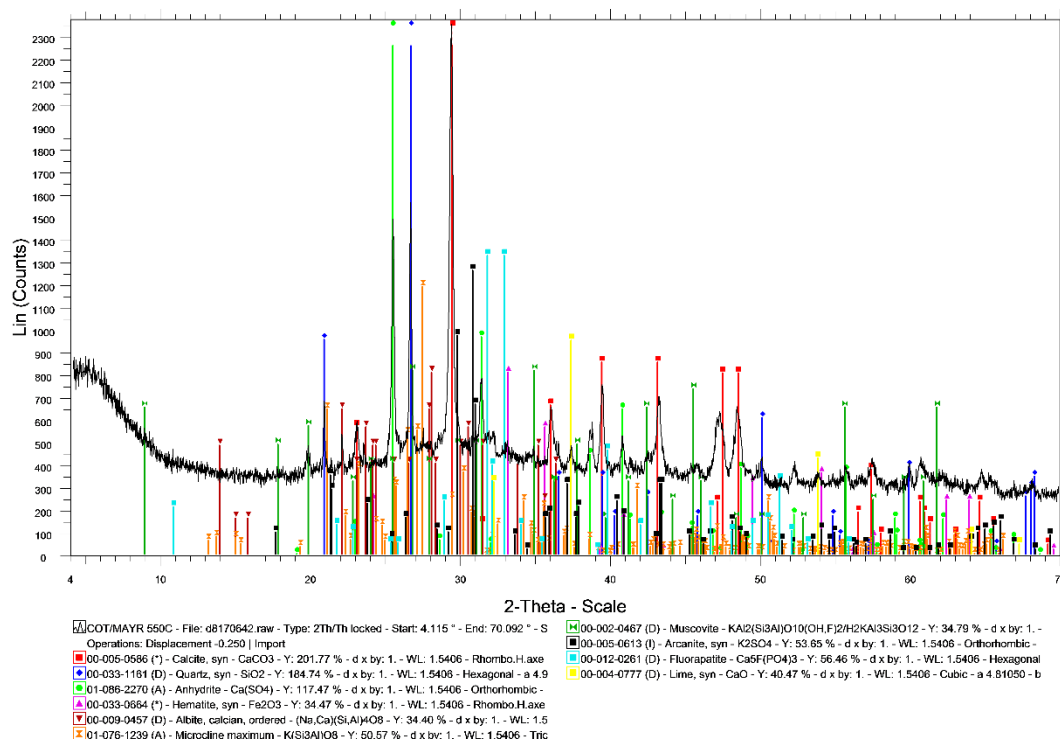


Σχήμα Β.2: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.Μ/ΑΚ, σε θερμοκρασία 550°C

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

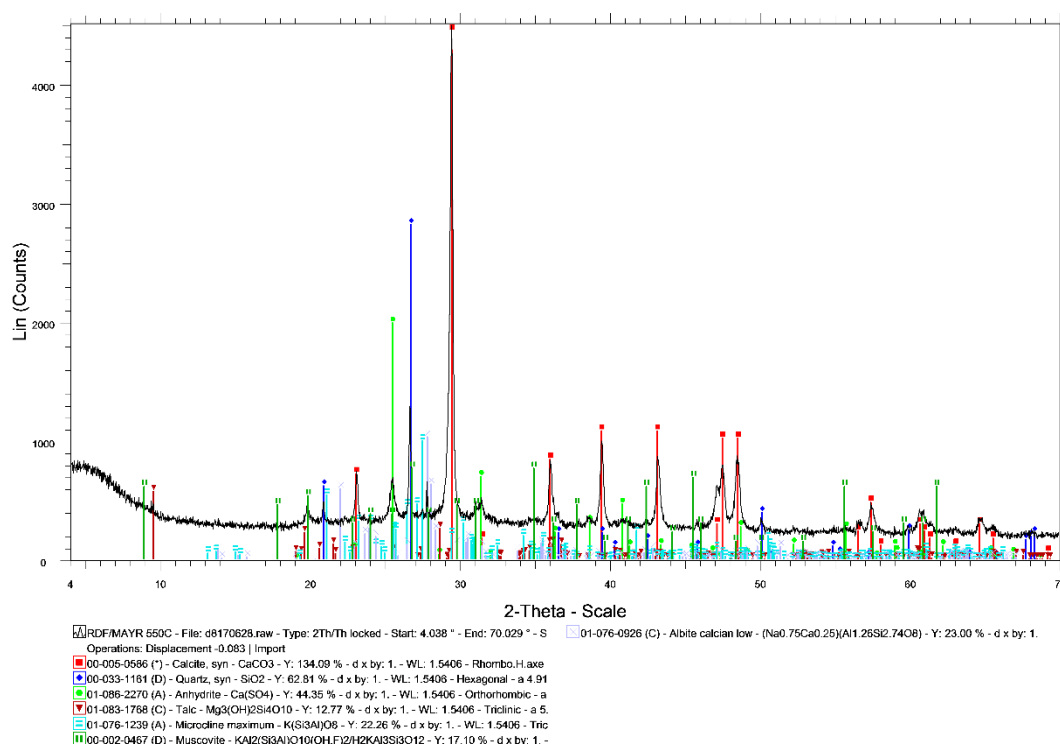


Σχήμα Β.3: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.Μ/ΣΙΤ, σε θερμοκρασία 550°C

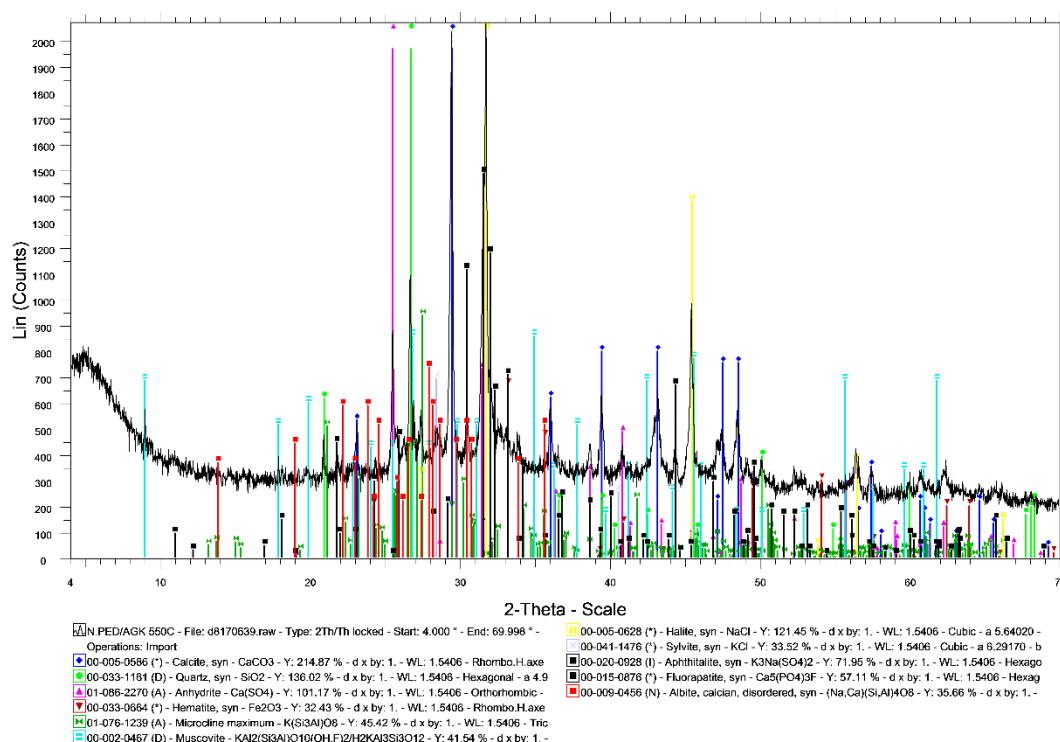


Σχήμα Β.4: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.Μ/BAM, σε θερμοκρασία 550°C

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

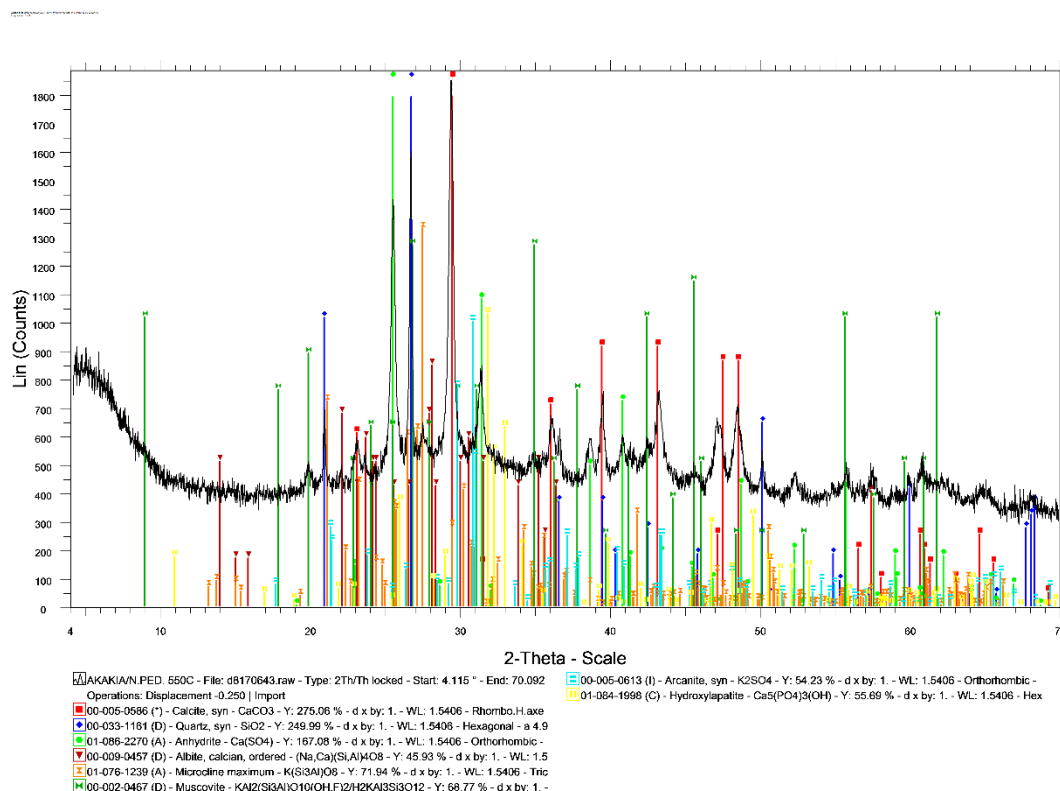


Σχήμα Β.5: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.Μ/ΡΔΕ, σε θερμοκρασία 550°C

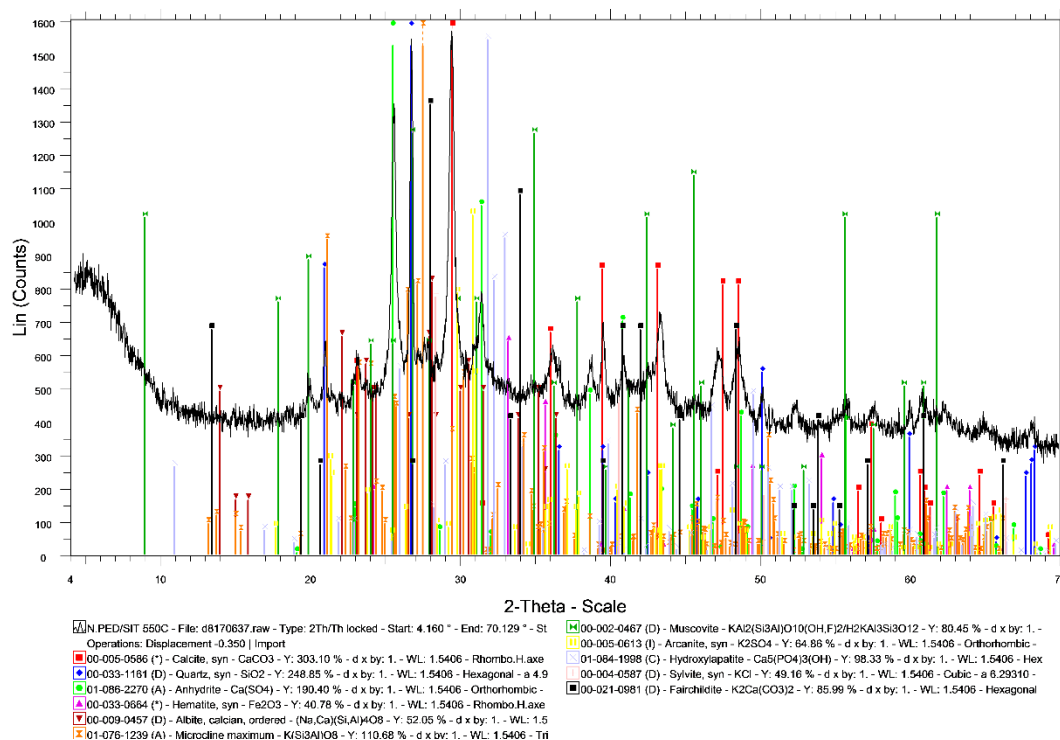


Σχήμα Β.6: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.ΝΠ/ΑΓΚ, σε θερμοκρασία 550°C

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

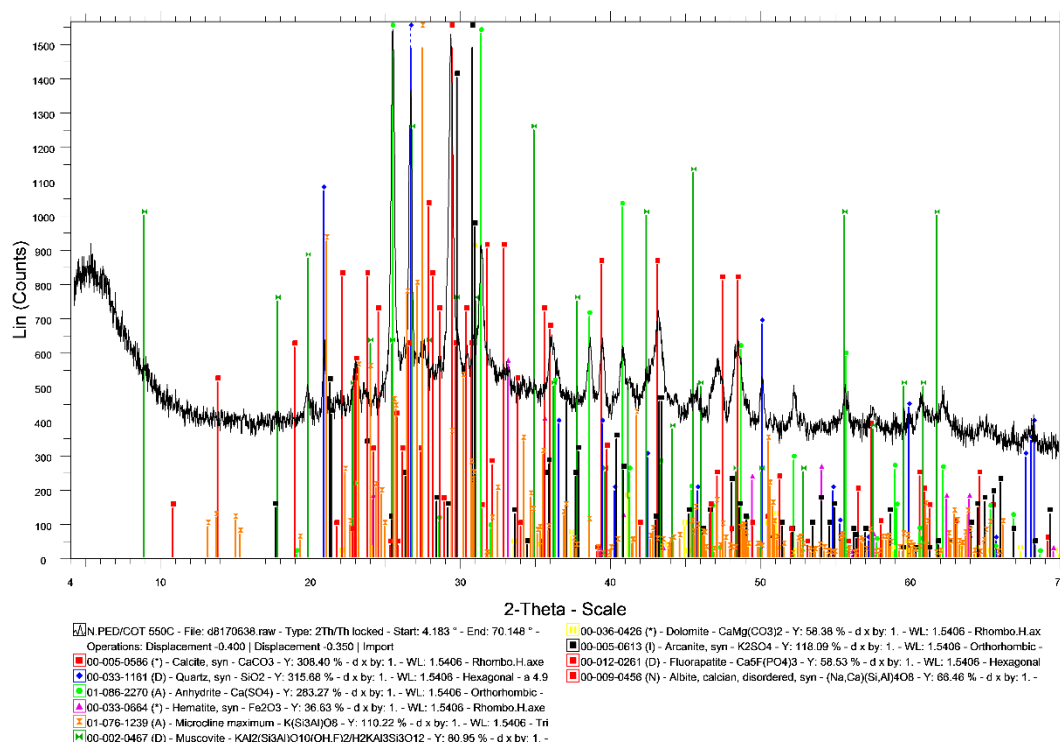


Σχήμα Β.7: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.ΝΠ/ΑΚ, σε θερμοκρασία 550°C

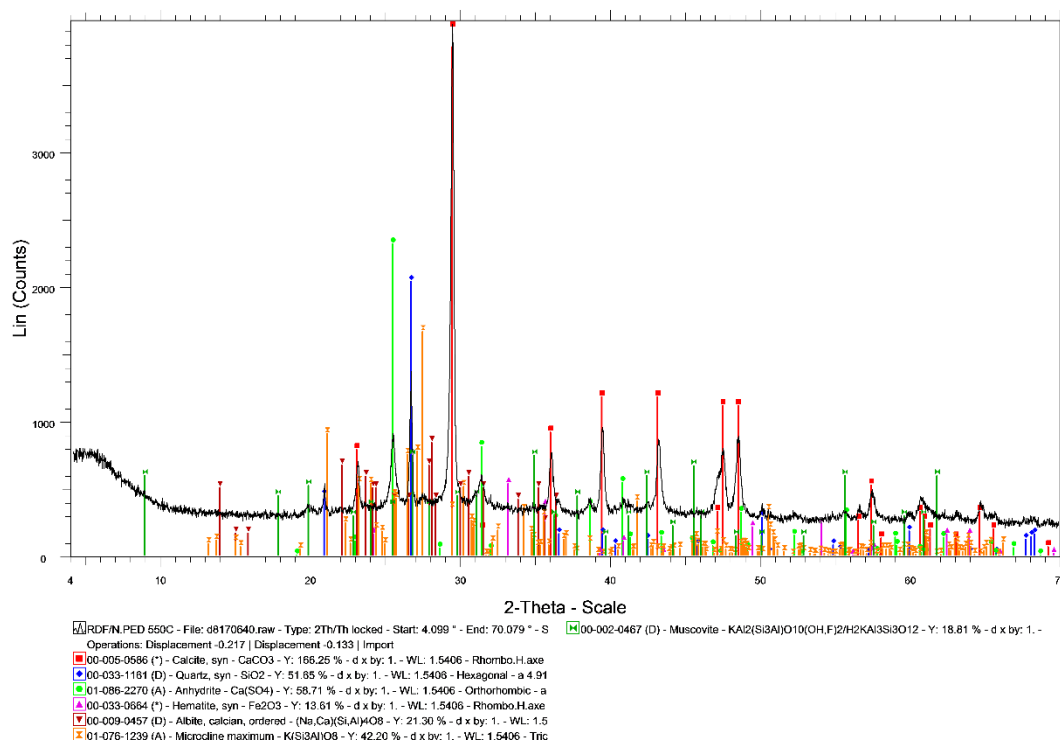


Σχήμα Β.8: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.ΝΠ/ΣΙΤ, σε θερμοκρασία 550°C

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



Σχήμα Β.9: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.ΝΠ/ΒΑΜ, σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα Β.10: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος Λ.ΝΠ/ΡΔΦ, σε θερμοκρασία 550°C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ
ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πίνακας Γ.1. Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια των μεμονωμένων δειγμάτων (%)
σε θερμοκρασία 550°C

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO
ΑΓΚ	9,9	4,1	1,0	0,04	12,5	11,6	7,7	3,9	19,6	0,04
ΑΚ	45,5	0,8	0,2	0,02	27,9	7,5	0,9	2,5	0,5	0,03
ΣΙΤ	53,3	-	0,2	0,02	6,5	17,9	4,8	2,5	0,6	0,5
RDF	18,9	12,0	0,6	0,1	44,8	0,6	1,3	3,2	0,9	0,03
BAM	20,3	4,0	0,1	0,03	6,2	38,0	12,7	2,0	4,1	0,04
Λ.Μ	24,4	7,4	5,0	0,1	16,1	0,2	4,4	1,7	0,04	0,03
Λ.ΝΠ	20,3	9,9	5,8	0,2	15,9	0,2	8,5	2,6	0,1	0,03

Πίνακας Γ.2. Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια των μεμονωμένων δειγμάτων (%)
σε θερμοκρασία 900°C

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO
ΑΓΚ	21,8	1,9	1,9	0,15	29,1	1,8	16,7	0,7	5,1	0,08
ΑΚ	54,9	1,5	0,4	0,06	33,7	3,2	3,4	0,4	0,7	0,04
ΣΙΤ	61,0	0,4	0,03	0,01	2,9	5,2	0,6	1,0	2,1	0,06
RDF	32,1	16,4	1,7	-	47,6	0,4	1,5	0,2	-	-
BAM	36,4	4,2	0,8	0,1	12,4	17,1	21,5	7,0	5,1	0,01
Λ.Μ	30,3	19,3	5,7	0,2	23,4	3,1	5,5	0,3	1,05	0,04
Λ.ΝΠ	25,1	15,9	7,5	0,2	16,3	0,3	9,0	0,5	0,3	0,01

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πίνακας Γ.3. Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων σε
θερμοκρασία 550°C

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb
ΑΓΚ	29,9	10,9	67,5	263,5	199,5	1,4	<DL	362,8	<DL	<DL	11,2
ΑΚ	50,3	9,7	64,9	318,7	243,2	2,6	<DL	641,6	<DL	<DL	9,9
ΣΙΤ	47,3	7,2	27,0	<DL	82,4	<DL	<DL	367	<DL	<DL	<DL
RDF	32,2	20,2	14,3	416,5	203,2	17,9	<DL	300,4	<DL	<DL	39,1
BAM	6,7	8,9	65,3	260,2	320,6	<DL	<DL	525,0	<DL	<DL	13,0
Λ.Μ	164,7	22,5	197,9	13,0	36,5	17,9	<DL	278,1	<DL	<DL	11,4
Λ.ΝΠ	217	23,3	265,7	433,6	84,5	36,5	<DL	608,3	<DL	<DL	21,5

Πίνακας Γ.4. Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων σε
θερμοκρασία 900°C

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb
ΑΓΚ	128,0	19,2	160,7	338,7	320,4	16,3	<DL	904,0	<DL	<DL	5,5
ΑΚ	450,5	16,1	123,1	504,2	281,5	<DL	<DL	1255,6	<DL	<DL	11,0
ΣΙΤ	27,2	13,4	8,4	118,1	6,7	<DL	<DL	1018,7	<DL	<DL	<DL
RDF	35,0	-	17,6	486,1	55,6	-	-	218,5	-	-	6,9
BAM	113	16,0	141,2	2001,3	353,8	<DL	<DL	2570,3	<DL	<DL	30,1
ΛΜ	325,9	28,9	239,4	<DL	79,5	24,8	<DL	430,3	<DL	<DL	5,1
Λ.ΝΠ	236,0	20,5	149	<DL	8,3	45,3	<DL	587,9	<DL	<DL	6,9

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

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

Πίνακας Δ.1. Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας (%) σε θερμοκρασία 550°C

ΔΕΙΓΜΑ	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO
ΣΙΤ/Λ.Μ	2,0	34,0	8,3	5,0	0,1	15,8	5,7	4,5	0,1	0,07
ΑΚ/Λ.Μ	2,1	31,0	6,4	4,8	0,1	16,9	1,6	4,1	0,1	0,03
ΑΓΚ/Λ.Μ	2,6	21,0	11,9	5,6	0,1	15,6	3,2	6,0	0,6	0,04
BAM/Λ.Μ	1,8	24,1	10,5	5,7	0,1	15,9	13,5	5,2	0,4	0,03
RDF/Λ.Μ	2,3	23,5	9,5	4,1	0,1	24,2	0,3	3,9	0,3	0,04

Πίνακας Δ.2. Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας (%) σε θερμοκρασία 900°C

ΔΕΙΓΜΑ	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO
ΣΙΤ/Λ.Μ	0,6	40,5	15,4	5,6	0,3	21,1	4,4	7,6	1,2	0,09
ΣΙΤ/Λ.ΝΠ	0,6	36,5	12,4	4,1	0,2	17,7	1,9	7,1	0,6	0,04
ΑΚ/Λ.Μ	0,4	38,0	15,6	4,8	0,2	23,7	2,8	5,4	0,4	0,04
ΑΚ/Λ.ΝΠ	0,5	35,0	11,8	5,6	0,3	27,2	3,4	8,1	1,2	0,03

Πίνακας Δ.3. Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας (%) σε θερμοκρασία 550°C

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb
ΑΓΚ/Λ.Μ	170,8	23,4	205,5	58,6	79,6	16,7	<DL	338,7	<DL	<DL	14,2
ΑΚ/Λ.Μ	152,1	21,9	194,7	155,9	63,3	16,5	<DL	295,1	<DL	<DL	11,1
ΣΙΤ/Λ.Μ	167,1	23,7	210,4	15,0	59,8	3,4	<DL	291,6	<DL	<DL	11,2
RDF/Λ.Μ	141,9	22,3	169,5	93,0	85,0	13,6	<DL	322,8	<DL	<DL	18,0
BAM/Λ.Μ	173,6	21,8	200,8	<DL	51,5	17,4	<DL	310,4	<DL	<DL	10,7

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

Πίνακας Δ.4. Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/βιομάζας (%) σε θερμοκρασία 550°C

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb
ΑΓΚ/Λ.ΝΠ	157,0	21,5	202,0	369,0	153,0	20,8	<DL	577,0	<DL	<DL	16,6
ΑΚ/Λ.ΝΠ	162,0	18,5	201,0	396,0	144,0	22,0	<DL	623,0	<DL	<DL	15,5
ΣΙΤ/Λ.ΝΠ	158,0	17,1	198,0	288,0	84,0	21,0	<DL	524,0	<DL	<DL	16,3
RDF/Λ.ΝΠ	153,0	21,8	179,0	427,0	128,0	23,0	<DL	505,0	<DL	<DL	18,0
BAM/Λ.ΝΠ	146,0	18,2	201	369,0	153	20,8	<DL	575	<DL	<DL	16,6

Πίνακας Δ.5. Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb
ΣΙΤ/Λ.Μ	430,9	35,5	321,7	42,6	413,5	32,7	<DL	674,9	<DL	<DL	4,8
ΣΙΤ/Λ.ΝΠ	280,2	22,0	115,0	106,1	9,1	31,0	<DL	708,9	<DL	<DL	5,8
ΑΚ/Λ.Μ	295,9	28,3	240,5	4,0	61,0	26,6	<DL	445,0	<DL	<DL	8,8
ΑΚ/Λ.ΝΠ	418,7	29,4	137,0	14,5	48,7	50,0	<DL	1006,4	<DL	<DL	2,4