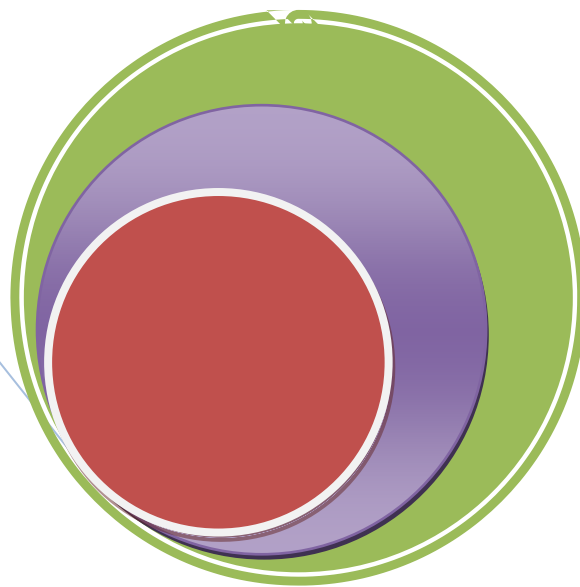


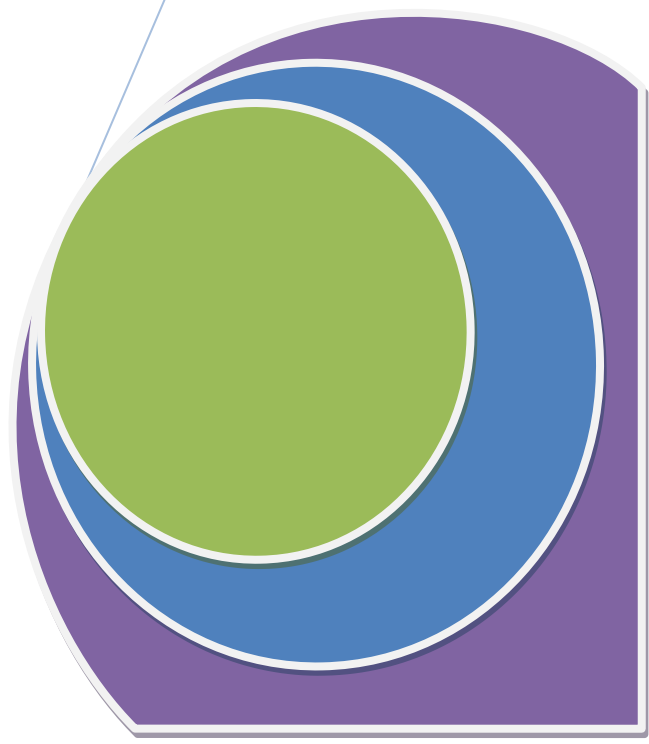


ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΥΣΗ
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΤΟΥΣ ΜΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΜΕΣΩ
ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ
ΑΝΑΛΥΣΗΣ»

ΤΣΑΜΟΥΡΓΕΛΗ ΒΙΚΤΩΡΙΑ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΒΑΜΒΟΥΚΑ
(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ)
ΑΝ. ΚΑΘ. Μ.ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ
ΕΠ. ΚΑΘ. Γ.ΑΛΕΒΙΖΟΣ
ΧΑΝΙΑ 2013



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης καταλύτη στα χαρακτηριστικά ανάφλεξης και καύσης διαφόρων ειδών βιομάζας από την περιοχή της Μεσογείου, ενός λιγνίτη και των μιγμάτων λιγνίτη/ βιομάζας. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν οξείδια μετάλλων και ενώσεις αλκαλίων/αλκαλικών γαιών. Τα πειράματα διεξήχθησαν με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Η απόδοση της διεργασίας καύσης αξιολογήθηκε με βάση τους ρυθμούς καύσης, καθώς και τους δείκτες ανάφλεξης και καύσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα οξείδια των μετάλλων ενίσχυσαν την απόδοση ανάφλεξης και καύσης του λιγνίτη, δεν παρουσίασαν καμία καταλυτική ενεργότητα κατά τη καύση της βιομάζας, αλλά επηρέασαν τη θερμοκρασιακή ευαισθησία της αντίδρασης σε ατμόσφαιρα αέρα. Η σχετική δραστηριότητα των καταλυτών ήταν σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: $V_2O_5 > Fe_2O_3 > CaO > NaCl > MgO > TiO_2 > CuO > LiCl$. Τα χαρακτηριστικά καύσης των μιγμάτων είχαν μία προσθετική συμπεριφορά ως προς τα αρχικά καύσιμα. Αναμιγνύοντας λιγνίτη με καύσιμα βιομάζας αυξήθηκε η θερμοχημική του αντιδραστηριότητα. Όσον αφορά την πλήρη καύση των μιγμάτων, αυτή βελτιώθηκε παρουσία των καταλυτών.

ABSTRACT

The effect of catalyst addition on ignition and combustion characteristics of biomass fuels from the Mediterranean region, one lignite and lignite/biomass blends were investigated. Transition metal oxides and alkali/alkaline earth compounds were used as catalysts. The experiments were conducted in a thermogravimetric analysis system. The performance of the process was evaluated in terms of combustion rate, ignition and combustion indices. The results showed that metal oxides enhanced the ignition and combustion performance of lignite, showed no catalytic activity to burn off of biomass fuels, but influenced the temperature sensitivity of their reaction in air. The relative activity was in the following order: $V_2O_5 > Fe_2O_3 > CaO > NaCl > MgO > CuO > TiO_2 > LiCl$. The combustion characteristics of the blends followed those of parent fuels in an additive manner. Blending lignite with biomass fuels increased its thermochemical reactivity. In terms of burnout, catalyzed combustion of blends was further improved.

Keywords: combustion, catalysts, biomass, lignite, blends

Περιεχόμενα

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2. ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	8
2.1 Ορισμός και Σχηματισμός Γαιανθράκων.....	8
2.2 Ταξινόμηση Γαιανθράκων	8
2.3 Σύνθεση και Χαρακτηριστικά Γαιανθράκων.....	9
2.4 Ελληνικοί Γαϊάνθρακες.....	10
2.5 Διεργασίες Γαιανθράκων	12
2.5.1 Καύση	12
2.5.2 Απανθράκωση.....	13
2.5.3 Πυρόλυση.....	13
2.5.4 Υγροποίηση.....	14
2.5.5 Έξαερίωση	15
3. ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	16
4. ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ	19
4.1 Ορισμός.....	19
4.2 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας	19
4.3 Αντίλογος για τη Χρήση της Βιομάζας ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας:	21
4.4 Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα	22
4.5 Πηγές Βιομάζας	22
4.6 Τύποι Βιομάζας.....	23
4.6.1 Ενεργειακές Καλλιέργειες	23

4.6.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας	23
4.7 Ενεργειακό Δυναμικό Βιομάζας	25
A) Ενεργειακές Καλλιέργειες	25
B) Υπολειμματικές Καλλιέργειες	26
4.8 Φυσικά και Χημικά Χαρακτηριστικά της Βιομάζας	27
4.9 Ενεργειακή Αξιοποίηση και Χρήσεις Βιομάζας.....	29
Πυρόλυση Βιομάζας	30
Αεριοποίηση της Βιομάζας.....	31
Καύση Βιομάζας	32
Θερμοκρασία Ανάφλεξης	37
<i>Προϋπάρχουσα ερευνητική δραστηριότητα σχετική με τη</i> <i>θερμοκρασία ανάφλεξης</i>	37
Συν- καύση της Βιομάζας	40
5. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	42
5.1 Ορισμός.....	42
5.2 Γενικά για τους Καταλύτες.....	42
5.3 Καταλυτική Καύση Στερεών Καυσίμων.....	43
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
6.1 Μεθοδολογία.....	45
6.2 Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων.....	45
6.3 Συσκευές Προετοιμασίας Δειγμάτων	46
6.4 Προσεγγιστική Ανάλυση	48
6.5 Στοιχειακή Ανάλυση	49

6.6 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης.....	50
6.7 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TGA).....	51
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	55
7.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων.....	55
7.2 Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης.....	58
7.3 Χαρακτηριστικά Καύσης Μιγμάτων Λιγνίτη-Βιομάζας	64
7.4 Επίδραση Καταλυτών στα Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων	68
7.5 Επίδραση Καταλυτών στα Χαρακτηριστικά Καύσης των Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας.....	78
7.6 Συμπεράσματα	81
8.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	86

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαφαινόμενη εξάντληση των ενεργειακών αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων του πλανήτη μας σε συνδυασμό με τη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, αλλά και τη βαθμιαία επιδείνωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, οδήγησε τις σύγχρονες κοινωνίες να στραφούν αφενός σε τεχνικές εξοικονόμησης και ορθολογικής χρήσης της ενέργειας, αφετέρου στην αξιοποίηση των ήπιων ή Ανανεώσιμων Μορφών Ενέργειας (ΑΠΕ) [1].

Η βιομάζα αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες μελλοντικά ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πρόκειται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στο κόσμο γενικότερα. Στην παγκόσμια ενεργειακή σκηνή μελετάται ο τρόπος αξιοποίησης της βιομάζας με τη χρήση διαφόρων καινοτόμων μεθόδων.

Στον αντίποδα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας βρίσκεται ο γαιάνθρακας και τα παράγωγά του. Ο γαιάνθρακας αποτελεί την πιο σημαντική ενεργειακή πρώτη ύλη σε παγκόσμιο επίπεδο. Το ύψος και η γεωγραφική εξάπλωση των αποθεμάτων των κοιτασμάτων γαιάνθρακα, καθώς και οι χαμηλές και σταθερές τιμές του άνθρακα, καθιστούν στην ενεργειακή αυτή πρώτη ύλη βασικό παράγοντα για την επίτευξη των στόχων της βιώσιμης ανάπτυξης.

Στην Ελλάδα, ο λιγνίτης (τύπος γαιάνθρακα) αποτελεί την κύρια διαθέσιμη και αξιοποιήσιμη εγχώρια πηγή ενέργειας. Το ποσοστό συμμετοχής του λιγνίτη στη συνολική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ανέρχεται μέχρι και το 62-65% [2].

Σκοπός εργασίας και πειραματικής μελέτης:

Κατά την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας έγιναν δύο ειδών πειράματα: καύση και πυρόλυση σε ένα λιγνίτη από το ορυχείο Μαυροπηγής στη Β. Ελλάδα, σε τρία χαρακτηριστικά είδη βιομάζας των Μεσογειακών χωρών (Ενεργειακή καλλιέργεια, Αγροτικά υπολείμματα, Δημοτικά απόβλητα), με τη χρήση διαφόρων καταλυτών (CaO , CuO , FeCl_3 , LiCl_3 , MgO , NaCl , TiO_2 , V_2O_5), καθώς και καύση και πυρόλυση σε διάφορα μείγματα λιγνίτη/βιομάζας παρουσία καταλυτών.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η διερεύνηση των χαρακτηριστικών ανάφλεξης και καύσης των διαφόρων δειγμάτων. Επίσης, σκοπός των

πειραμάτων ήταν και η αξιολόγηση της συμβατότητας των συστατικών των μειγμάτων. Τα στοιχεία που προέκυψαν είναι χρήσιμα για το μελλοντικό σχεδιασμό και τη λειτουργία μονάδων συν-καύσης λιγνίτη με βιομάζα για παραγωγή ενέργειας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη θερμοβαρυτομετρική μέθοδο (TGA) σε μη ισοθερμικές συνθήκες θέρμανσης από 25° C με 850°C. Η μέθοδος αυτή παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες όσον αφορά στους ρυθμούς των αντιδράσεων, στις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, στο χρόνο καύσης και στις τυχόν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους συστατικών των μειγμάτων.

2. ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1 Ορισμός και Σχηματισμός Γαιανθράκων

Ο γαιάνθρακας είναι από φυσική άποψη ένα ετερογενές μείγμα οργανικών ενώσεων (που αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και μικρές ποσότητες θείου και αζώτου), οι οποίες εμπεριέχουν υγρασία και ανόργανες προσμίξεις και από χημική άποψη ένα σύνθετο πολυμερές στερεό. Συνεπώς τόσο οι ιδιότητες του όσο και η αντιδραστικότητα του κατά τη χρήση εξαρτώνται από τη φυσική και τη χημική του δομή. Επίσης, οι γαιάνθρακες, σαν είδος καυσίμου, ανήκουν στην κατηγορία των στερεών καυσίμων και προέρχονται από εκμετάλλευση είτε επιφανειακή είτε υπόγεια. Πρακτικά, ο γαιάνθρακας είναι ένα απολίθωμα το οποίο σχηματίζεται από τη συγκέντρωση φυτικών υπολειμμάτων τα οποία μεταβλήθηκαν όχι μόνο στη υφή τους, αλλά και στη σύνθεσή τους λόγω της ταφής τους, της διαγένεσής τους, και της τεκτονικής δράσης (ενανθράκωση) [4].

Το γεγονός της ευρύτατης κατανομής των αποθεμάτων του γαιάνθρακα στο πλανήτη αποδεικνύει ότι ο σχηματισμός του δεν οφείλεται σε συγκεκριμένα φυτικά υπολείμματα. Παρ' όλα αυτά, η ποικιλία της βλάστησης και οι διαφορετικές συνθήκες κάτω από τις οποίες συσσωρεύτηκε και αποσυντέθηκε είναι αυτά που συντέλεσαν για τη δημιουργία διαφόρων τύπων γαιάνθρακα που τελικά σχηματίστηκαν [4].

2.2 Ταξινόμηση Γαιανθράκων

Η ταξινόμηση των γαιανθράκων είναι πολύ σημαντική για τις διεργασίες μετατροπής του και παρέχει ένα χρήσιμο τρόπο αξιολόγησης της καταλληλότητας τους για συγκεκριμένες τελικές χρήσεις.

Οι γαιάνθρακες μπορούν να ταξινομηθούν κατά τύπο, τάξη και βαθμό. Ο τύπος του γαιάνθρακα, ή η πετρογραφική του ταξινόμηση, βασίζονται σε μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις, που αναγνωρίζουν διαφορές στη σύνθεση των γαιανθράκων, εξ' αιτίας των μεταβολών των αναλογιών και της κατανομής των διαφόρων ανόργανων και οργανικών ενώσεων που περιέχουν. Η ταξινόμηση κατά τάξη βασίζεται στο βαθμό ενανθράκωσης ή ωριμότητας των γαιανθράκων, που προκλήθηκε από τη δράση της πίεσης και της θερμότητας, κατά το γεωχημικό στάδιο του σχηματισμού τους. Κατά συνέπεια, η τάξη αντανakλά το βαθμό μεταμόρφωσης της φυτικής προέλευσης ουσιών των γαιανθράκων. [4].

Δεδομένου ότι, σε χημικούς όρους, η ενανθράκωση είναι ο σταδιακός εμπλουτισμός του γαιάνθρακα σε οργανικά συνδεδεμένο άνθρακα, όλοι οι γαιάνθρακες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό άνθρακα σε μια ανιούσα κλίμακα (και κατά συνέπεια σε μια κατιούσα κλίμακα με βάση την περιεκτικότητά τους σε υδρογόνο και οξυγόνο), η οποία δίνει την ακόλουθη σειρά:

Τύρφη → Λιγνίτης → Υποασφαλτούχος γαιάνθρακας → Ασφαλτούχος γαιάνθρακας → Ανθρακίτης

Ιδιότητες όπως η περιεκτικότητα σε πτητική ύλη, η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα καθώς επίσης και η θερμογόνο δύναμη υπεισέρχονται άμεσα στην ταξινόμηση του γαιάνθρακα [4].

2.3 Σύνθεση και Χαρακτηριστικά Γαιανθράκων

Μικροσκοπικά οι γαιάνθρακες αποτελούνται από φυτόκλαστα. Τα φυτόκλαστα χαρακτηρίζονται από την ανακλαστικότητά τους, καθώς επίσης και την περιεκτικότητά τους σε υδρογόνο, η οποία προσδιορίζει το ειδικό τους βάρος.

Σημαντικό συστατικό των γαιανθράκων είναι και η ανόργανη ύλη. Η ανόργανη ύλη εμφανίζεται στους γαιάνθρακες σε διακριτές φάσεις ή σε συνδυασμό με τα οργανικά στοιχεία. Η παρουσία, ή η αφθονία και η προέλευση της, εξαρτώνται σε κάποιο βαθμό από την τάξη του γαιάνθρακα. Η τέφρα του γαιάνθρακα δεν πρέπει να συγχέεται με την ανόργανη ύλη, επειδή αποτελεί το μη καύσιμο υπόλειμμα μετά την καύση του γαιάνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού τα πτητικά ανόργανα υλικά έχουν απομακρυνθεί. Γενικά, η ανόργανη ύλη θεωρείται ανεπιθύμητη και επιζήμια κατά τη χρησιμοποίηση του γαιάνθρακα. Η παρουσία της επηρεάζει σχεδόν κάθε φάση της εξόρυξης, της προετοιμασίας, της μεταφοράς και της χρήσης του. Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια της καύσης, η ανόργανη ύλη, εκτός από την αρνητική της επίδραση στη θερμογόνο δύναμη του γαιάνθρακα, υπόκειται σε μεταβολές που οδηγούν σε προβλήματα σχηματισμού κλίνκερ, επικαθίσεων και επισκωριώσεων στις επιφάνειες του λέβητα, ιπτάμενης τέφρας και ρύπανσης από εκπομπές SO₂ και NO_x.

Ανώτερη θερμογόνο δύναμη (Α.Θ.Δ.) ενός άνθρακα καλείται το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται με την πλήρη καύση του υπό σταθερό όγκο και τη ψύξη όλων των προϊόντων της καύσης σε μία θερμοκρασία αναφοράς και τη συμπύκνωση του παραγόμενου ατμού. Ο προσδιορισμός της

θερμογόνου δύναμης γίνεται πειραματικά με θερμιδόμετρο, ενώ προσεγγιστικά προσδιορίζεται όταν είναι γνωστή η σύστασή του από τον εξής τύπο[5]:

$$A.\Theta.\Delta \text{ (σε MJ/kg)} = 33,83 C + 144,3 (H-O/8) + 9,42 S$$

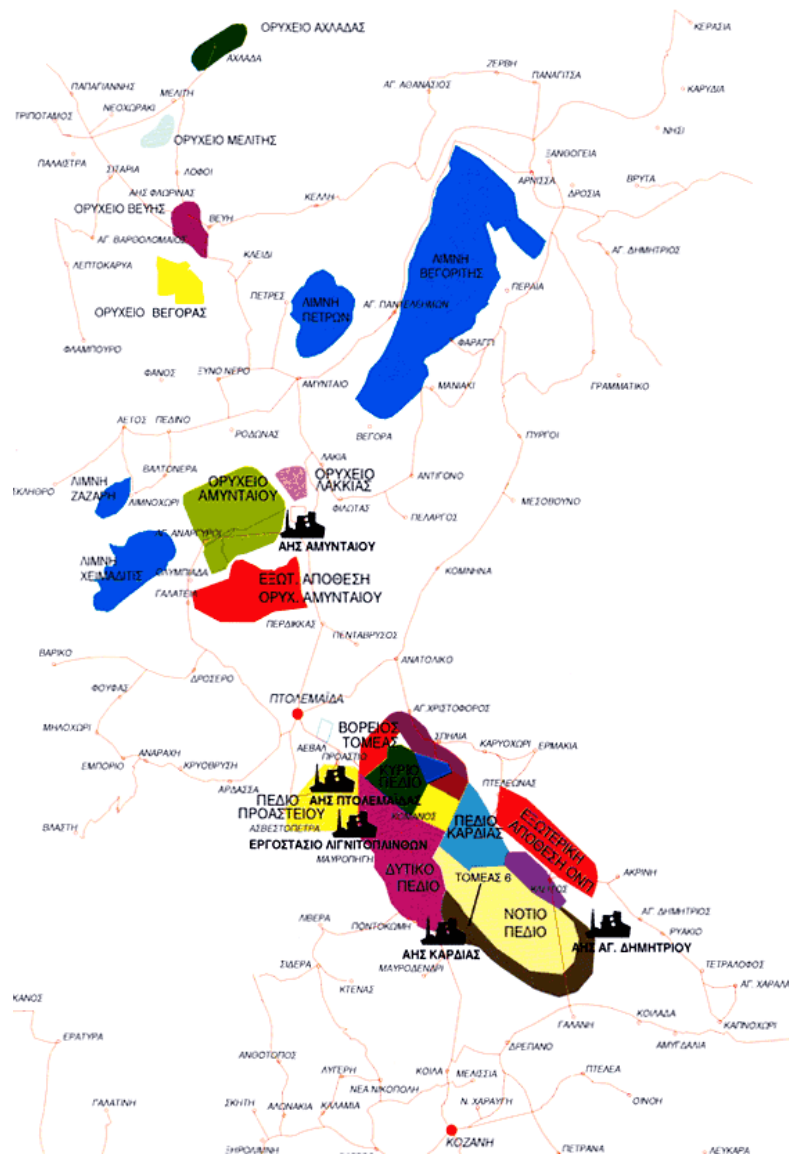
όπου C, H, O, S είναι οι περιεκτικότητες των αντίστοιχων στοιχείων στον άνθρακα σε % κ.β. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη περιλαμβάνει προφανώς και τη θερμότητα που ελευθερώνεται από τη συμπύκνωση του ατμού. Επειδή αυτό δε συμβαίνει στην πράξη, περισσότερο σημαντική είναι η γνώση της καθαρής (ή κατώτερης) θερμογόνου δύναμης (Κ.Θ.Δ.), η οποία είναι περίπου 10% μικρότερη από την Α.Θ.Δ. και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$K.\Theta.\Delta \text{ (σε MJ/kg)} = A.v. \text{ Θερμ. Δυν.} - 21,6 H$$

Όλες οι σχέσεις ισχύουν για ξηρά καύσιμα. Σε περίπτωση που το καύσιμο περιέχει υγρασία W, τότε από την Καθαρή Θερμογόνο Δύναμη πρέπει να αφαιρεθεί το μέγεθος 2,45 της υγρασίας.

2.4 Ελληνικοί Γαιάνθρακες

Οι ελληνικοί γαιάνθρακες, τύρφη και λιγνίτης, αποτελούν για τη χώρα μας την κυριότερη πηγή ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, οι λιγνίτες συμμετέχουν με ένα ποσοστό 60% περίπου, στην κάλυψη της ζήτησης της ηλεκτρικής ενέργειας. Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βρίσκονται στη Β. Ελλάδα, όπως είναι η μονάδα του Αγ. Δημητρίου και της Καρδιάς, καθώς και στην Πελοπόννησο, η μονάδα της Μεγαλόπολης. Ο Αγ. Δημήτριος είναι η μεγαλύτερη μονάδα παραγωγής που συμβάλει στο 24% της εγχώριας κατανάλωσης, χρησιμοποιώντας 18,2 έως 22,9 τόνους λιγνίτη ετησίως, ενώ η μονάδα της Μεγαλόπολης καταναλώνει το 1/3 του ποσού αυτού. Ο καλύτερης ποιότητας λιγνίτης καίγεται στη μονάδα της Καρδιάς (19,6-20,7% περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα και 13,8-16,5% τέφρα), ενώ ο χειρότερης ποιότητας λιγνίτης είναι αυτός που καίγεται στη περιοχή της Μεγαλόπολης (14-15,8% περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα και 17,2-19,8% τέφρα). Επίσης, ο λιγνίτης που καίγεται στη περιοχή της Μεγαλόπολης χαρακτηρίζεται και από μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας (~60%). Οι λιγνιτοφόρες λεκάνες της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης παράγουν περίπου το 97% της συνολικής ελληνικής παραγωγής. Το υπόλοιπο 3% προέρχεται από 25 περίπου μικρά λιγνιτωρυχεία, που λειτουργούν συνεχώς ή εποχιακώς στα διάφορα διαμερίσματα της χώρας. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται χαρτογραφικά οι περιοχές παρουσίας Ελληνικών γαιανθράκων της Βορείου Ελλάδος [6].



Σχήμα:1 «Περιοχές παρουσίας Ελληνικών Γαιανθράκων» [6]

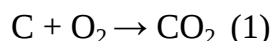
Οι ελληνικές ηπειρωτικές λιμναίες λεκάνες οι οποίες φιλοξενούν λιγνίτη και τύρφη βρίσκονται στη Πτολεμαΐδα, στη Φλώρινα, στη Μεγαλόπολη, στους Φιλίππους και αλλού. Παράκτιες λεκάνες οι οποίες φιλοξενούν μικρά κοιτάσματα λιγνίτη μικρής οικονομικής σημασίας είναι οι λεκάνες της Δυτικής Πελοποννήσου, της Πρέβεζας και Ακαρνανίας. Τέλος, φακοειδείς ενστρώσεις λιθάνθρακα μικρού πάχους (έως 1.30m) με περιορισμένο οικονομικό ενδιαφέρον έχουν εντοπισθεί στη Χίο, στην Κεντρική Εύβοια και στη Μονεμβασία Λακωνίας [7].

2.5 Διεργασίες Γαιανθράκων

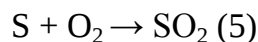
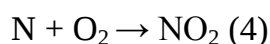
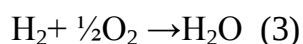
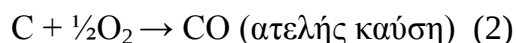
Τρεις είναι οι σημαντικότερες μέθοδοι αξιοποίησης των γαιανθράκων. Η κύρια διεργασία αξιοποίησης του άνθρακα είναι η καύση του για την παραγωγή θερμότητας ή ατμού, κυρίως σε ατμοηλεκτρικές μονάδες. Επίσης, πριν τη βιομηχανική επανάσταση ο άνθρακας μετατρεπόταν σε κωκ για χρήση στα χαλυβουργεία. Υπάρχει επίσης πληθώρα άλλων διεργασιών, οι περισσότερες από τις οποίες δεν μπορούν να εφαρμοστούν ακόμη με αυστηρά οικονομικά κριτήρια, που μετατρέπουν τον άνθρακα σε χρήσιμα προϊόντα, κυρίως για εξωηλεκτρικές χρήσεις. Οι κυριότερες από τις διεργασίες μετατροπής είναι η πυρόλυση, η υγροποίηση και η εξαερίωση. Οι διεργασίες αυτές δίνουν χρήσιμα στερεά, υγρά ή αέρια προϊόντα με υψηλότερη θερμική αξία από ότι ο άνθρακας, και λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

2.5.1 Καύση

Η καύση γίνεται με την παρουσία αέρα και έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση θερμικής ενέργειας (θερμότητας). Η κύρια και επιθυμητή αντίδραση της καύσης είναι η **τέλεια καύση** προς παραγωγή CO₂:



Συγχρόνως όμως μπορεί να συμβούν και πολλές άλλες αντιδράσεις, οι κυριότερες από τις οποίες είναι:



Η αντίδραση της ατελούς καύσης είναι εντελώς ανεπιθύμητη γιατί απελευθερώνεται λιγότερη ενέργεια και παράγεται το τοξικό μονοξείδιο του άνθρακα. Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις (4) και (5), κατά την καύση παράγονται επίσης οξείδια του θείου και του αζώτου, τα οποία είναι οι κύριοι υπαίτιοι του φαινομένου της όξινης βροχής. Ένα άλλο πρόβλημα από την καύση άνθρακα σε μικρές μονάδες είναι η παραγωγή καπνού και αιθάλης. Τέλος, η τέφρα που μένει από την καύση του άνθρακα κανονικά θα έπρεπε να συλλέγεται και να αφαιρείται από τον πυθμένα του καυστήρα. Μέρος όμως αυτής της τέφρας (τα μικρότερα σωματίδια) παρασύρεται από τα καυσαέρια

και θα πρέπει να δεσμεύεται προτού αυτά διατεθούν στη ατμόσφαιρα. Η καύση αποτελεί τη σημαντικότερη χρήση του άνθρακα. Περισσότερο από το 80% της παραγωγής του καταναλώνεται σε ατμοηλεκτρική μονάδα, επειδή αποτελεί το φθηνότερο καύσιμο (χωρίς να περιλαμβάνεται συνήθως το εξωτερικό κόστος του καυσίμου). Ποσοστό περίπου 10% χρησιμοποιείται σε βιομηχανικούς λέβητες και φούρνους. Ο άνθρακας, όσο περισσότερα πτητικά συστατικά περιέχει, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξή του. Στην καλύτερη περίπτωση, η απόδοση μιας ατμοηλεκτρικής μονάδας φτάνει το 43%. Σήμερα, μείωση εκπομπών NO_x επιτυγχάνεται με νέους καυστήρες χαμηλού NO_x , ενώ εάν υπάρχει ανάγκη εγκαθίστανται μονάδες εκλεκτικής καταλυτικής ή μη αναγωγής (με αμμωνία ή ουρία). Η αποθείωση των καυσαερίων γίνεται με συσκευές έκπλυσης καυσαερίων που εγκαθίστανται μεταξύ του ατμοπαραγωγού και της καμινάδας. Το σπουδαιότερο πρόβλημα παραμένει η απομάκρυνση των σωματιδίων τέφρας και άκαυστων από τα καυσαέρια της καμινάδας που αντιμετωπίζεται με τη χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων. Σε μικρές εγκαταστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν, με καλύτερη απόδοση και τα σακκόφιλτρα [4].

2.5.2 Απανθράκωση

Απανθράκωση είναι η επεξεργασία θέρμανσης του γαιάνθρακα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550°C απουσία αέρα για την παραγωγή ενός πλούσιου σε C στερεού που ονομάζεται κωκ ή εξανθράκωμα ή για την παραγωγή ενός μίγματος υγρών υδρογονανθράκων ή τέλος ενός μίγματος αερίων υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων.

Η απανθράκωση θεωρείται χαμηλής θερμοκρασίας αν διεξάγεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 700°C , ή υψηλής θερμοκρασίας εάν διεξάγεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900°C . Η μικροπορώδης δομή του γαιάνθρακα διατηρείται όταν θερμαίνεται μέχρι τους 700°C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Επομένως και η αντιδραστικότητα της στερεής ουσίας που δημιουργείται παραμένει ίδια με του αρχικού γαιάνθρακα, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία απανθράκωσης τόσο μειώνεται. Οι γαιάνθρακες οι οποίοι προτιμούνται για απανθράκωση σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι κατά κανόνα οι λιγνίτες, οι υπο-ασφαλτούχοι και οι ασφαλτούχοι με υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη [4].

2.5.3 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση του άνθρακα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την παραγωγή στερεών, υγρών και αερίων προϊόντων. Αρχικά με τη

θέρμανση απομακρύνονται τα αέρια και το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από τους πόρους του άνθρακα. Μετά τους 300°C αρχίζουν οι αντιδράσεις διάσπασης που συνεχίζονται μέχρι τη θερμοκρασία των 1000°C περίπου. Ανάλογα με τις δομικές μονάδες του άνθρακα που διασπώνται, παράγονται διάφορα προϊόντα της πυρόλυσης. Τα υγρά προϊόντα παράγονται από τη διάσπαση κυκλικών ομάδων με ασθενείς δεσμούς, το CO₂ από τις καρβοξυλικές ομάδες, το CO από καρβονυλικές ομάδες (καθώς και από τη διάσπαση αρωματικών πυρήνων), το νερό από υδροξυλικές ομάδες και οι διάφοροι ελαφροί υδρογονάνθρακες από αλκυλικές ομάδες. Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης ονομάζεται εξανθράκωμα ή ημικώκ (char) και βέβαια είναι εμπλουτισμένο σε στοιχειακό άνθρακα σε σχέση με τον αρχικό ορυκτό άνθρακα. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από μίγμα οργανικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους, στις οποίες κυριαρχούν οι πολυαρωματικές ενώσεις. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης είναι ελαφροί υδρογονάνθρακες (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, κτλ.) και ενώσεις οξυγόνου (CO, CO₂). Εάν η πυρόλυση γίνεται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, η διεργασία ονομάζεται υδρογονοπυρόλυση. Παράγονται λιγότερα στερεά και υγρά προϊόντα και το αέριο προϊόν είναι εμπλουτισμένο σε μεθάνιο. Οι συνθήκες που επηρεάζουν τις αποδόσεις και την κατανομή των προϊόντων πυρόλυσης είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το είδος του άνθρακα, ο τύπος του αντιδραστήρα και ο ρυθμός θέρμανσης των σωματιδίων του άνθρακα.

2.5.4 Υγροποίηση

Η υγροποίηση είναι η διεργασία μετατροπής του άνθρακα σε υγρά προϊόντα (καύσιμα). Η υγροποίηση του άνθρακα γίνεται καταλυτικά, παρουσία υδρογόνου ή ενώσεων που μπορούν να δώσουν υδρογόνο. Ο άνθρακας εισέρχεται στον αντιδραστήρα υπό μορφή πολφού και εμπλουτίζεται σε υδρογόνο. Τα υγρά προϊόντα που παράγονται είναι κυρίως ναφθενικές και αρωματικές ενώσεις.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μετατροπή του άνθρακα σε υγρά και το είδος των υγρών προϊόντων που παράγονται είναι ο τύπος του άνθρακα που χρησιμοποιείται (χρησιμοποιείται κυρίως ο πισσούχος άνθρακας), η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα, το είδος του αντιδραστήρα και ο καταλύτης που χρησιμοποιείται. Η πίεση έχει θετική επίδραση στην υγροποίηση του άνθρακα, με την παραγωγή υγρών προϊόντων να αυξάνει με την αύξηση της πίεσης από τις 70 στις 280 atm. Αντίθετα με την πίεση, η βέλτιστη θερμοκρασία για μεγιστοποίηση των παραγόμενων υγρών είναι περίπου 450°C. Η διεργασία εφευρέθηκε στη Γερμανία το 1913 από τον F. Bergius και εξελίχθηκε σε εμπορική διεργασία στη Γερμανία και την Αγγλία

κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Η υγροποίηση του άνθρακα είναι μια δύσκολη διεργασία που βρίσκει ακόμη και σήμερα εμπορική εφαρμογή (στη Νότια Αφρική). Γενικά, τα συνθετικά υγρά καύσιμα από άνθρακα μπορεί να γίνουν ελκυστικά μόνον στην περίπτωση που η τιμή του πετρελαίου υπερβεί τα 50-70 δολάρια το βαρέλι.

2.5.5 Έξαερίωση

Έξαερίωση είναι η μετατροπή του άνθρακα σε αέρια προϊόντα, όπως το αέριο σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$), το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Το αέριο σύνθεσης κατόπιν μπορεί να μετατραπεί σε υγρούς υδρογονάνθρακες (έμμεση υγροποίηση) μέσω της σύνθεσης Fischer-Tropsch (που αναπτύχθηκε το 1925 στη Γερμανία) ή να χρησιμοποιηθεί για άλλες χρήσεις. Η διεργασία της εξαερίωσης έχει ηλικία μεγαλύτερη των 200 ετών, με την παραγωγή του «φωταερίου» (αέριο με μέτρια συγκέντρωση σε μεθάνιο), η οποία γινόταν με θέρμανση του άνθρακα απουσία αέρα. Η εξαερίωση επιτελείται με τη χρήση αέρα, οξυγόνου ή ατμού. Μεταξύ αυτών των αερίων και του άνθρακα συμβαίνουν ποικίλες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τις παρακάτω:

- α) Ενδόθερμες αντιδράσεις εξαερίωσης
- β) Εξώθερμες αντιδράσεις καύσης του άνθρακα
- γ) Άλλες αντιδράσεις

Αποτέλεσμα των παραπάνω αντιδράσεων είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης, το οποίο αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή πολλών βιομηχανικών προϊόντων, όπως αμμωνίας ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) και μεθανόλης ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$). Η μεθανόλη κατόπιν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αλκενίων, αρωματικών ενώσεων, οξικού οξέος, φορμαλδεΐδης κ.α. Αέριο σύνθεσης παράγεται σήμερα κυρίως από το φυσικό αέριο [5].

3. ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι πηγές ενέργειας ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: τις ανανεώσιμες και τις μη ανανεώσιμες ή συμβατικές πηγές ενέργειας.

Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται οι πηγές οι οποίες δεν αναπληρώνονται ή αναπληρώνονται εξαιρετικά αργά για τα ανθρώπινα μέτρα από φυσικές διαδικασίες. Στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνονται κυρίως τα στερεά καύσιμα, όπως λιγνίτης, ανθρακίτης και τύρφη, τα υγρά καύσιμα που παίρνουμε με κατεργασία, όπως το μαζούτ, το πετρέλαιο, η βενζίνη, η κηροζίνη, τα αέρια καύσιμα όπως το φυσικό αέριο και το υγραέριο και η πυρηνική ενέργεια που παίρνουμε από τη σχάση ραδιενεργών υλικών. Ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι γνωστά και ως ορυκτά καύσιμα. Βέβαια, η φύση δεν σταματά να δημιουργεί ούτε άνθρακα ούτε πετρέλαιο. Αν αναλογισθούμε όμως ότι η ανθρωπότητα καταναλώνει ημερησίως τόση ποσότητα ορυκτών καυσίμων όση μπορεί η φύση να δημιουργήσει σε χίλια περίπου χρόνια, αντιλαμβανόμαστε πλέον την έννοια της ανανεωσιμότητας [1,3,8].

Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) χαρακτηρίζονται οι ενεργειακές πηγές, οι οποίες υπάρχουν εν αφθονία στο φυσικό περιβάλλον. Χαρακτηρίζονται επίσης και ως Ήπιες Μορφές Ενέργειας. Είναι η πρώτη μορφή ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος πριν στραφεί έντονα στη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Οι ΑΠΕ, όπως η ηλιακή, η αιολική η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια από βιομάζα, η θαλάσσια ενέργεια κ.ά. είναι πρακτικά ανεξάντλητες και η χρήση τους δεν ρυπαίνει το περιβάλλον ενώ η αξιοποίησή τους περιορίζεται μόνον από την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών που θα έχουν σαν σκοπό τη δέσμευση του δυναμικού τους. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών εμφανίσθηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974 και παγιώθηκε μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων την τελευταία δεκαετία.

Το 2000, η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση, έφτασε κατά προσέγγιση τα 410.000 PJ (1petajoule=278x10⁶ kWh). Περίπου το 88% της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο: 44%, γαιάνθρακες: 24%, φυσικό αέριο: 23%) . Σήμερα ένα από τα μεγαλύτερα θέματα για το μέλλον της ανθρωπότητας είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος. Ο άνθρωπος παρεμβαίνοντας τους τελευταίους αιώνες στο φυσικό περιβάλλον

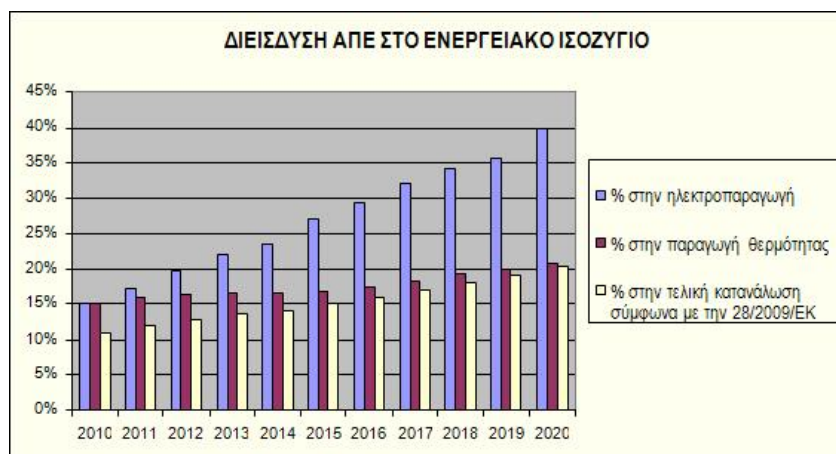
προκαλεί προβλήματα, τα οποία έχουν σαν αποτέλεσμα τη ρύπανση του περιβάλλοντος από την ανάγκη για χρήση ενέργειας μεγαλύτερης ποσότητας απ' ότι στο παρελθόν. Η χρήση των ΑΠΕ σ' αυτό το σημείο εμφανίζεται σαν λύση. Οι ΑΠΕ θα συμβάλουν σημαντικά στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, όπως η μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επίσης, για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μια εγχώρια πηγή ενέργειας με ευνοϊκές προοπτικές συνεισφοράς στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού [1].

Τα κύρια πλεονεκτήματα των ΑΠΕ:

- Είναι πρακτικά ανεξάντλητες πηγές ενέργειας και συμβάλλουν στη μείωση της εξάρτησης από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους, οι οποίοι με το πέρασμα του χρόνου εξαντλούνται.
- Είναι εγχώριες πηγές ενέργειας και συνεισφέρουν στην ενίσχυση της ενεργειακής ανεξαρτησίας και της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού σε εθνικό επίπεδο.
- Είναι γεωγραφικά διεσπαρμένες και οδηγούν στην αποκέντρωση του ενεργειακού συστήματος. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα να καλύπτονται οι ενεργειακές ανάγκες σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο, ανακουφίζοντας τα συστήματα υποδομής, ενώ παράλληλα μειώνονται οι απώλειες μεταφοράς ενέργειας.
- Δίνουν τη δυνατότητα επιλογής της κατάλληλης μορφής ενέργειας που είναι προσαρμοσμένη στις ανάγκες του χρήστη (π.χ. ηλιακή ενέργεια για θερμότητα χαμηλών θερμοκρασιών, αιολική ενέργεια για ηλεκτροπαραγωγή), επιτυγχάνοντας πιο ορθολογική χρησιμοποίηση των ενεργειακών πόρων.
- Μπορούν να αποτελέσουν σε πολλές περιπτώσεις πυρήνα για την αναζωογόνηση υποβαθμισμένων, οικονομικά και κοινωνικά, περιοχών και πόλο για την τοπική ανάπτυξη, με την προώθηση επενδύσεων που στηρίζονται στη συμβολή των ΑΠΕ (π.χ. καλλιέργειες θερμοκηπίου με γεωθερμική ενέργεια).
- Είναι φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και η αξιοποίησή τους είναι γενικά αποδεκτή από το κοινό.

Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα, οι ΑΠΕ παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα που δυσχεραίνουν την αξιοποίηση και ταχεία ανάπτυξή τους όπως:

- Είναι δύσκολη η συγκέντρωση, η μεταφορά και η αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων.
- Έχουν χαμηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας και συνεπώς για μεγάλη παραγωγή απαιτούνται συχνά εκτεταμένες εγκαταστάσεις.
- Παρουσιάζουν συχνά διακυμάνσεις στη διαθεσιμότητά τους που μπορεί να είναι μεγάλης διάρκειας, απαιτώντας την εφεδρεία άλλων ενεργειακών πηγών ή γενικά δαπανηρές μεθόδους αποθήκευσης.
- Η χαμηλή διαθεσιμότητά τους συνήθως οδηγεί σε χαμηλό συντελεστή χρησιμοποίησης των εγκαταστάσεων εκμετάλλευσής τους.
- Η εξάρτησή τους από τα φυσικά φαινόμενα, τα οποία έχουν σαν αποτέλεσμα το ενεργειακό δυναμικό των ΑΠΕ, μεταβάλλεται χρονικά.
- Το κόστος επένδυσης ανά μονάδα εγκατεστημένης ισχύος σε σύγκριση με τις σημερινές τιμές των συμβατικών καυσίμων παραμένει ακόμη υψηλό [8].



Σχήμα:2 «Διείσδυση ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο της Ελλάδας», Πηγή: Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) [9]

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2, η χρήση των ανανεώσιμων πηγών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας αυξάνεται με την πάροδο των χρόνων συμπεριλαμβανομένης και της ερχόμενης 7ετίας [9]. Εν κατακλείδι, για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προβλέπεται μελλοντικά ότι θα αυξηθεί η ζήτηση αλλά και η χρήση τους. Η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το 2020 εκτιμάται μόλις στο 12,5% σε αντίθεση με το σημερινό 2%. Αυτό οφείλεται στο ότι παρ' όλο που έχει γίνει στροφή προς τις ΑΠΕ λόγω κλιματολογικών μεταβολών, το κόστος σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα παραμένει υψηλότερο [4].

4. ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ

4.1 Ορισμός

Ο όρος βιομάζα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Eugene Adam και αναφέρεται στο σύνολο των ζώντων οργανισμών από όλα τα πέντε βασίλεια της βιολογίας: φυτά, ζώα, μύκητες, πρώτιστα και μονήρη [10,11].

Σήμερα, στον τομέα της βιοενέργειας που μας ενδιαφέρει, με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζονται [12]:

1. Τα υλικά (υποπροϊόντα) και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής.
2. Τα υποπροϊόντα τα οποία προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία των παραπάνω υλικών
3. Τα αστικά λύματα και σκουπίδια
4. Οι φυσικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα π.χ. αυτοφυή φυτά, δάση, είτε από τεχνητές φυτείες, αγροτικού ή δασικού τύπου.

4.2 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Η ηλιακή, η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια είναι αναμφισβήτητα ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και δεν εκπέμπουν καθόλου διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή ενέργειας. Φυσικά, συμβατικά καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του απαραίτητου εξοπλισμού και των εγκαταστάσεων, αλλά αν ανάγει κανείς την ποσότητα συμβατικών καυσίμων που απαιτείται στο συνολικό χρόνο ζωής αυτού του εξοπλισμού, διαπιστώνει πως είναι αμελητέα [13].

Σε αντιδιαστολή με τις προαναφερθείσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα οδηγεί σε σημαντική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, η οποία συχνά υπερβαίνει τις εκπομπές από συμβατικά καύσιμα για παραγωγή αντίστοιχης ποσότητας ενέργειας, λόγω χαμηλότερου βαθμού απόδοσης. Παρ' όλα αυτά, το γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας ισούται με αυτό που είχε κατακρατήσει μέσω της λειτουργίας της φωτοσύνθεσης κατά τη δημιουργία της, οδηγώντας έτσι σε ένα «κλειστό κύκλο», δικαιολογεί το χαρακτηρισμό της ως ανανεώσιμη πηγή.

Η ουσιαστική διαφορά της βιομάζας από τα συμβατικά καύσιμα έγκειται στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο πραγματοποιείται η κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα. Ενώ η βιομάζα έχει κύκλο ζωής -και συνεπώς κύκλο κατακράτησης του άνθρακα- που κυμαίνεται από ένα έως δεκάδες έτη, τα συμβατικά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας, λιγνίτης, φυσικό αέριο) πραγματοποιούν τον ίδιο κύκλο σε χρονικό διάστημα εκατομμυρίων ετών. Όταν μάλιστα χρησιμοποιούνται απόβλητα, υπολείμματα ή μη εμπορική ξυλεία ως βιοκαύσιμα, η σύγκριση θα πρέπει να γίνεται ανάμεσα στις εκπομπές προς την ατμόσφαιρα λόγω της αποσύνθεσης τους στο δάσος, τα χωράφια ή τους χώρους απόθεσης και στη χρήση τους ως υποκατάστατο συμβατικών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας. Απαραίτητη βέβαια προϋπόθεση για το χαρακτηρισμό της βιομάζας ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι η αντικατάσταση των ποσοτήτων που χρησιμοποιούνται από νέες, σε ένα λογικό χρονικό περιθώριο (ένα με δέκα έτη) [14].

Εκτός από το μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα, η χρήση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας παρουσιάζει και άλλα πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα, τα περισσότερα είδη βιομάζας χαρακτηρίζονται από πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, γεγονός που συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή. Η φιλικότητα της βιομάζας προς το περιβάλλον είναι ένας παράγοντας που μπορεί να κρίνει ουσιαστικά την οικονομική βιωσιμότητα της σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, αναλόγως της σημασίας που θα δοθεί στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και του τρόπου με τον οποίο θα μεταφραστούν αυτές σε οικονομικούς όρους [15].

Επιπλέον, συχνά υποστηρίζεται ότι επειδή η βιομάζα είναι συνήθως εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίηση της συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από τα εισαγόμενα καύσιμα, στη βελτίωση του εμπορικού τομέα, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση συναλλάγματος. Ακόμη, εκφράζεται και η άποψη ότι η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών, τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στην κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη της περιοχής.

4.3 Αντίλογος για τη Χρήση της Βιομάζας ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας:

Παρά τα προφανή οφέλη της βιομάζας ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, κάποιοι ερευνητές παραμένουν σκεπτικοί. Για παράδειγμα, οι Cook και Beyea (2000), υποστηρίζουν ότι η βιομάζα ως πηγή ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να έχει σημαντικά αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως απώλεια της βιοποικιλότητας και διαταραχή του οικοσυστήματος. Οι ίδιοι πάντως ερευνητές ισχυρίζονται πως, το κατά πόσον η χρήση της βιομάζας μπορεί να ωφελήσει ή να βλάψει το περιβάλλον, θα φανεί στη πορεία που θα ακολουθήσει. Ιδιαίτερη σημασία έχει και το σχόλιο των Berndes et al. (2003), οι οποίοι ανέλυσαν 17 μελέτες στρατηγικού επιπέδου σχετικά με την προβλεπόμενη χρήση της βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς μακροπρόθεσμα. Οι ερευνητές παρατηρούν πως οι περισσότερες μελέτες δεν λαμβάνουν υπόψη, ως όφειλαν, την αλληλεπίδραση της παραγωγής βιομάζας με την παραγωγή τροφής, τη διατήρηση της βιοποικιλότητας, τη σύσταση του εδάφους και τη κατακράτηση του άνθρακα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να καθοριστεί κατά πόσον η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να αποτελέσει μια ελκυστική λύση για την καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Μια ακόμη ενδιαφέρουσα άποψη είναι αυτή των Goldemberg et al. (2004), οι οποίοι διακρίνουν τη βιομάζα σε αυτή που παράγεται με βιώσιμο και μη βιώσιμο τρόπο.

Ένα επιπλέον ερωτηματικό όσον αφορά τη φιλικότητα της βιομάζας προς το περιβάλλον αποτελεί η χρήση συμβατικών καυσίμων στον κύκλο της εφοδιαστικής της αλυσίδας. Η χρήση εξοπλισμού που καταναλώνει συμβατικά καύσιμα, σε συνδυασμό με τις σημαντικές αποστάσεις και τη μικρή ενεργειακή πυκνότητα, οδηγούν σε αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ρύπων στην εφοδιαστική αλυσίδα της βιομάζας. Σχετικές έρευνες αναφέρουν πως κατά μέσο όρο η χρήση ενέργειας συμβατικών καυσίμων στην εφοδιαστική αλυσίδα της βιομάζας ανέρχεται στο 5% της ενέργειας που παράγεται από τη βιομάζα, με το σχετικό εύρος να κυμαίνεται μεταξύ του 2% και του 8% [13].

Συνοπτικά, μπορούμε να πούμε πως οι επιφυλάξεις της διεθνούς ερευνητικής κοινότητας ως προς τη χρήση της βιομάζας είναι εξαιρετικά περιορισμένες. Αντιθέτως, η πλειονότητα των σχετικών μελετών προβλέπουν μεγάλη αύξηση στη μελλοντική χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας, χωρίς να αμφισβητούν τα πλεονεκτήματα που αυτή προσφέρει.

4.4 Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, στην έκθεσή της σχετικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το 2004, δεσμεύτηκε να παρουσιάσει ένα σχέδιο δράσης για τη βιομάζα. Το κύριο συμπέρασμα ήταν ότι η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θα έπρεπε να πιέσει ενεργητικά προς όλες τις κατευθύνσεις, τόσο σε επίπεδο Ένωσης, όσο και σε Εθνικό επίπεδο, για να ξεπεράσει τα μη τεχνικά εμπόδια, τα οποία αντιμετωπίζει η χρησιμοποίηση της βιομάζας. Το σχέδιο δράσης, το οποίο τέθηκε σε εφαρμογή το 2005, έθεσε μέτρα για την αύξηση της ανάπτυξης ενέργειας από ξύλο, απόβλητα και αγροτικές καλλιέργειες. Περιλαμβάνει μέτρα για την προώθηση της βιομάζας στη θέρμανση, στην παραγωγή ηλεκτρισμού και στις μεταφορές, που συνοδεύονται από οριζόντια μέτρα, τα οποία αφορούν την προσφορά βιομάζας, τη χρηματοδότησή της και την έρευνα σχετικά μ' αυτήν. Παρά το γεγονός ότι βρίσκονται σε εξέλιξη πολλές πρωτοβουλίες στο τομέα της βιο-ενέργειας στην Ευρώπη, δεν έχουν ακόμα επιτευχθεί οι στόχοι που έχουν τεθεί. Εφόσον η βιο-ενέργεια θεωρείται η πλέον σημαντική πηγή ανανεώσιμου καυσίμου στην Ε.Ε, πρέπει να αναληφθούν περαιτέρω πρωτοβουλίες στο τομέα της βιο-ενέργειας, οι οποίες θα επιτρέψουν στην Ε.Ε. να πετύχει τους στόχους της [10].

4.5 Πηγές Βιομάζας

Η πηγή των περισσότερων ανανεώσιμων μορφών ενέργειας είναι ο ήλιος. Η φωτοσύνθεση είναι η διεργασία, με την οποία τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με τη φωτοσύνθεση μας παρέχει τροφές, ίνες και χημικά, αλλά και καύσιμα, τόσο από διεργασίες, οι οποίες εξελίχθηκαν στο παρελθόν και οδήγησαν στην αποθήκευση ορυκτών καυσίμων, όσο και από τη σύγχρονη παραγωγή ξύλου, φυτικών υπολειμμάτων κ.λπ. Η αποδοτικότητα της φωτοσύνθεσης, ως μέθοδος μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε οργανικές ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, είναι χαμηλή. Παρ' όλα αυτά, η τρέχουσα ετήσια αποθηκευτική δυναμικότητα ενέργειας φωτοσύνθεσης στη βιομάζα είναι τεράστια, αφού αποτελεί το δεκαπλάσιο της παγκόσμιας ετήσιας χρήσης ενέργειας.

Η διεργασία της φωτοσύνθεσης εκφράζεται με μια απλή εξίσωση, η οποία διαθέτει σαν αρχικό οργανικό προϊόν, μονοσακχαρίδια. Η ενέργεια του φωτός μετατρέπεται από τη φωτοσύνθεση σε χημική ενέργεια, η οποία εμπεριέχεται στα συστατικά της βιομάζας. Τα ανόργανα υλικά, το CO_2 και το νερό, μετατρέπονται σε οργανικά χημικά και απελευθερώνεται οξυγόνο [10].

4.6 Τύποι Βιομάζας

Τυπικά υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας: Η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα). Ορισμένα υδατικά είδη βιομάζας θεωρούνται επίσης κατάλληλα για ενεργειακές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένου του φυτοπλαγκτόν, των μονοκυτταρικών και πολυκυτταρικών φυκιών, φυτών γλυκού νερού και θαλάσσιων ειδών. Όμως οι πληροφορίες για αυτά τα είδη είναι ελάχιστες και οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την παραγωγή τους.

4.6.1 Ενεργειακές Καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, παραδοσιακά ή νέα, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς, όπως παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγή βιοκαυσίμων κ.α. Οι παραδοσιακές καλλιέργειες, των οποίων το τελικό προϊόν θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων, θεωρούνται επίσης ενεργειακές καλλιέργειες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν, το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, τα ζαχαρότευτλα και ο ηλίανθος. Οι νέες ενεργειακές καλλιέργειες είναι είδη με υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα ανά μονάδα γης και αναφέρονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις γεωργικές και τις δασικές. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται περαιτέρω σε ετήσιες και πολυετείς [10].

4.6.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι υλικά περιέχοντα ενέργεια, τα οποία απορρίπτονται και τα οποία προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει: α) αγροτικά υπολείμματα, όπως κοπριά ζώων και υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών σε αγροτικές και συναφείς διεργασίες, β) υπολειμματικές μορφές ξύλου και σχετικά υπολείμματα στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες και από παραγωγή κούτσουρων (δασικά υπολείμματα), γ) τα απόβλητα της αγροτικής και της σχετικής με δάση βιομηχανίας, όπως η βιομηχανία πολτού και χάρτου και η βιομηχανία παραγωγής τροφών και (βιομηχανικά απόβλητα) δ) τα στερεά δημοτικά απόβλητα [10].

Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα, τα οποία παράγονται στον αγρό, διαχωρίζονται μεταξύ: α) υπολειμμάτων, τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, όπως φύλλα, στελέχη, καρποί κ.λπ. Οι κυριότερες ετήσιες καλλιέργειες είναι τα χειμερινά δημητριακά, το ρύζι, ο αραβόσιτος, το βαμβάκι, ο καπνός και τα ζαχαρότευτλα και β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών, όπως κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κ.λπ. [16].

Το διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας ζωικής προέλευσης περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία. Τα ζώα, τα οποία παράγουν μεγάλες και τοπικά συγκεντρωμένες ποσότητες περιττωμάτων, είναι τα πρόβατα, τα ερίφια, οι αγελάδες, τα μοσχάρια, οι χοίροι, τα κοτόπουλα πτηνοτροφείου και τα πουλερικά εν γένει.

Στην Ελλάδα, η εκτροφή προβάτων και εριφίων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη και η κοπριά βρίσκεται σκορπισμένη σε όλη την έκταση των βοσκοτόπων. Μεγάλες ποσότητες συγκεντρωμένης κοπριάς παράγονται στα εκτροφεία αγελάδων, χοίρων και πουλερικών.

Δασικά υπολείμματα

Η βιομάζα δασικής προέλευσης, που μπορεί να αξιοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς συνιστάται στα καυσόξυλα, τα υπολείμματα υλοτομίας, υπό τη μορφή φλοιών, κορυφών δένδρων, κλαδιών, φύλλων και βελονών κωνοφόρων, τα οποία παραμένουν στο έδαφος του δάσους, στα υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και σε υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές [17].

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

Βιομηχανικά απόβλητα

Τα βασικά αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα υπό τη μορφή φλοιών, κελύφων, πυρήνων κ.λπ., προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, βιομηχανίες αραβοσίτου,

εκκοκιστήρια βάμβακος, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, βιομηχανίες παραγωγής ελαιόλαδου και πυρηνελαιουργεία.

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

Αστικά απόβλητα

Τα αστικά απόβλητα, τα οποία προσφέρουν ευκαιρίες για συνδυασμένη αποκομιδή απορριμμάτων και ανάκτηση ενέργειας, περιλαμβάνουν τα αστικά στερεά απόβλητα (αστικά απορρίμματα και σκουπίδια) και τα βιο- στερεά (λύματα, λάσπη).

Τα αστικά απορρίμματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές, το ξύλο και τα υπολείμματα τροφών. Τα υγρά λύματα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, τη διήθηση των επίγειων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων περιέχουν τα κύρια βιο-στερεά (στερεά τα οποία είτε καθιζάνουν, είτε αιωρούνται) [18].

4.7 Ενεργειακό Δυναμικό Βιομάζας

A) Ενεργειακές Καλλιέργειες

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

Μελέτες [19] έδειξαν ότι το εύρος καλλιεργήσιμης γης, η οποία είναι δυνητικά διαθέσιμη για παραγωγή ενεργειακών καλλιεργειών, κυμαίνεται μεταξύ 0 και 3,7Gha παγκοσμίως. Ακόμη, σύμφωνα με διάφορα σενάρια [20-23], το θεωρητικό δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα σε όλη την επιφάνεια του πλανήτη υπολογίζεται σε περίπου 3500EJ ετησίως. Το γεωγραφικό δυναμικό καθορίζεται σαν το γινόμενο της διαθέσιμης γης για ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών και του αντίστοιχου επιπέδου παραγωγικότητας. Θεωρείται ότι το μεγαλύτερο δυναμικό προέρχεται από

εγκαταλελειμμένες γαίες. Όσον αφορά τις Ευρωπαϊκές χώρες, εκτιμήσεις δείχνουν ότι ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του δυναμικού παραγωγής βιομάζας στην Ευρώπη. Από την άλλη πλευρά, για τις μη Ευρωπαϊκές χώρες, πολλές μελέτες υποδεικνύουν ότι οι φυτείες βιομάζας μπορούν να αποτελέσουν κύριους προμηθευτές βιο-ενέργειας στο μέλλον. Οι ενεργειακές καλλιέργειες αναμένεται να προσφέρουν το μεγαλύτερο τμήμα των μελλοντικών πόρων βιομάζας στις ΗΠΑ [24-25]. Το συνολικό δυναμικό παραγωγής βιομάζας στην Αφρική κατά το έτος 2025 εκτιμάται στα επίπεδα των 18EJ ετησίως.

B) Υπολειμματικές Καλλιέργειες

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες [26-30], θεωρείται δυνατόν να συλλεχθεί μέχρι και 25% περίπου των παγκόσμιων διαθέσιμων αγροτικών υπολειμμάτων. Σε μια από αυτές τις μελέτες ο Hall [31] εκτίμησε το δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων, μεταξύ 14EJ και 25EJ ετησίως.

Στην Ευρώπη υπάρχουν μεγάλες ανεκμετάλλευτες ποσότητες προσφερόμενης βιομάζας, λαμβάνοντας υπόψη τις ποσότητες των υπολειμμάτων άχυρου από το σιτάρι, το κριθάρι, τη σίκαλη, τη βρώμη καθώς και τον αραβόσιτο. Τα υπολείμματα αυτά εκτιμώνται στο επίπεδο των 470-670PJ ετησίως στα παλαιά κράτη της ΕΕ, 150-260PJ ετησίως στα 10 νέα μέλη της ΕΕ και 60-150PJ ετησίως στην Ουκρανία. Οι εκτιμήσεις αυτές βέβαια αλλάζουν κατά περιόδους.

Στην Ελλάδα, εκτιμάται ότι η συνολική δυναμική παραγωγής μεθανίου από βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα είναι περίπου $0.5\text{εκ.}\text{m}^3$ την ημέρα, και το ενεργειακό δυναμικό υπερβαίνει τα 400toe ετησίως [32].

Μια έρευνα του παγκόσμιου δυναμικού παραγωγής ενέργειας από βιομάζα εκτίμησε ότι για το 2050 το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16EJ ετησίως, ανάλογα με τη δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων και την παραγωγικότητα του δάσους [19,33]. Το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων είναι 440-880PJ ετησίως για τα 15 παλιά κράτη μέλη της ΕΕ και 150-290PJ ετησίως για τα νέα 10 μέλη. Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φιλανδία. Για την Ελλάδα, το ενεργειακό περιεχόμενο των δασικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 4.3Pcal [34].

Η μεγαλύτερη πηγή βιομάζας στο εμπόριο είναι τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό τη μορφή φλοιών και

ροκανιδιών πριονιστηρίων. Γύρω στα 40EJ διαθέσιμης βιομάζας χρησιμοποιείται για ενέργεια. Περίπου το 60% της βιομάζας αυτής χρησιμοποιείται μόνο στην Ασία [35,36]. Στην Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας το οποίο παράγεται από αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα εκτιμάται ότι αποδίδει περίπου 2.431 GWh περίπου σε ετήσια βάση. Το ενεργειακό περιεχόμενο του συνόλου της παραγωγής καυσόξυλων εκτιμάται περίπου 19PJ ετησίως. Η κατανάλωση βιομηχανικών υπολειμμάτων ξυλείας για ενεργειακούς σκοπούς εκτιμάται σε 99000 τόνους, οι οποίοι αποδίδουν 1.4PJ [34].

Η διαθεσιμότητα δημοτικών απορριμμάτων για παραγωγή ενέργειας εξαρτάται σημαντικά από παραμέτρους, όπως η οικονομική ανάπτυξη, οι καταναλωτικές συνήθειες και το κλάσμα της βιομάζας στο σύνολο των παραγόμενων απορριμμάτων. Υπάρχουν πολλές μελέτες για το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας, οι οποίες προσέγγισαν το ζήτημα της θεωρητικής παγκόσμιας διαθεσιμότητας οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας. Συγκεκριμένα σενάρια [27,28] υποστηρίζουν ότι το 75% των παραγόμενων οργανικών αστικών απορριμμάτων είναι διαθέσιμο για την παραγωγή ενέργειας.

Σύμφωνα με μία άλλη μελέτη [38], εκτιμήθηκε για το δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα το 2030, ότι η αστική παραγωγή απορριμμάτων μπορεί να κυμανθεί μεταξύ του 0.1 και 0.3 τόνους κατά κεφαλή (στις λιγότερο και στις περισσότερο ανεπτυγμένες περιοχές, αντίστοιχα), ποσότητα η οποία αποδίδει ενέργεια ύψους 1EJ ετησίως. Το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων για την ΕΕ βρέθηκε να είναι 736PJ/έτος (18mtoe) και για τις χώρες προσχώρησης~110 PJ/έτος (3mtoe). Το ενεργειακό δυναμικό των στερεών δημοτικών αποβλήτων στις ΗΠΑ είναι στο εύρος των 2.5EJ κατά έτος [18].

Στη Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται σε περίπου ~ 175000MWh, ενώ η ενέργεια, η οποία παράγεται για θέρμανση, είναι περίπου 718TJ[40].

4.8 Φυσικά και Χημικά Χαρακτηριστικά της Βιομάζας

Κύριο χαρακτηριστικό της βιομάζας, σχετικά με το ενεργειακό της περιεχόμενο, αποτελεί η υψηλή περιεκτικότητα της σε υγρασία που μπορεί να ανέλθει έως 95% w/w σε νωπά φυτικά υλικά. Η θερμογόνο ικανότητα (kJ/kg) της βιομάζας είναι εν γένει μικρότερη ως προς τους γαιάνθρακες, κάτι που έχει ιδιαίτερη σημασία για την οικονομικότητα της αξιοποίησης της, καθώς ο

μεγάλος όγκος της βιομάζας προκαλεί λογιστικά προβλήματα στη μεταφορά και στην αποθήκευση της. Άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της βιομάζας είναι η ανομοιογένεια των διαθέσιμων καυσίμων μιγμάτων, καθώς μπορεί να διαφέρουν πολύ στην κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και στην υγρασία. Αποτέλεσμα είναι η περίπλοκη αντιμετώπιση του σχεδιασμού του συστήματος τροφοδοσίας καθώς και της διαμόρφωσης του θαλάμου καύσης. Τέλος, η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά και τέφρα είναι φυσικά χαρακτηριστικά της βιομάζας που θέτουν επιπλέον περιορισμούς. Πιο συγκεκριμένα, τα μεγάλα ποσοστά πτητικών δημιουργούν πρόβλημα σταθερότητας στην ομαλή καύση ή αεριοποίηση, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας σε αλκάλια δημιουργεί προβλήματα συσσωματώματων και επικαθίσεων.

Εάν η βιομάζα είναι σχετική ξηρή (πχ: ξύλο), τότε αποτελεί πρώτη ύλη για θερμικές διεργασίες όπως πυρόλυση, αεριοποίηση και καύση, ενώ αν έχει μεγάλα ποσοστά υγρασίας είναι καταλληλότερη για βιολογικές διεργασίες όπως χώνευση ή ζύμωση [18,39]. Τα φυσικά χαρακτηριστικά της βιομάζας όπως η θερμογόνο ικανότητα και η υγρασία επηρεάζουν σημαντικά τις διαθέσιμες θερμοχημικές και βιολογικές διεργασίες μετατροπής της. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία δεν ευνοεί τις θερμικές διεργασίες όπως πυρόλυση και αεριοποίηση, διότι απαιτείται επιπλέον θερμότητα για ξήρανση του καυσίμου με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης. Αντίθετα, πιο κατάλληλη σε αυτή την περίπτωση είναι η αναερόβια ξήρανση, γιατί δεν απαιτείται η απομάκρυνση της υγρασίας.

Η τυπική σύσταση της βιομάζας εκφράζεται με ένα γενικό χημικό τύπο $\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.6}$ (ατομική αναλογία). Γενικά, τα υλικά που χαρακτηρίζονται ως στερεή βιομάζα είναι ξυλώδη, ινώδη ή ζωικής προέλευσης. Η βιομάζα ινώδους υφής αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη ($\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.8}$) ενώ η ξυλώδης βιομάζα περιέχει μερικά σημαντικά ποσοστά λιγνίνης ($\text{CH}_{1.2}\text{O}_{0.4}$). Καύσιμα πρωτεϊνούχα ή ελαιώδη συνήθως έχουν μειωμένη περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα ως προς τους γαιάνθρακες, ενώ αντίθετα παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο.

Ένας ακόμα συγκριτικός τρόπος απεικόνισης των καυσίμων με βάση τη σύσταση τους σε C-H-O είναι εφικτός με το λεγόμενο διάγραμμα ανθρακοποίησης (coalification diagram), που χρησιμοποιείται στην τεχνολογία γαιανθράκων. Το διάγραμμα δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή των καυσίμων, πχ. αυξανόμενοι λόγοι H/C ή O/C σημαίνει αύξηση των υδροξυλικών ή καρβοξυλικών ομάδων [40]. Αυτές οι οξυγονούχες ομάδες επιτρέπουν την ενσωμάτωση των ανόργανων στοιχείων (K, Na, Mg, Ca) στο καύσιμο.

Έχουν καταβληθεί προσπάθειες προσδιορισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στερεών βιοκαυσίμων, δηλαδή της τέφρας, της υγρασίας, της θερμογόνου ικανότητας και της κοκκομετρίας [41].

4.9 Ενεργειακή Αξιοποίηση και Χρήσεις Βιομάζας

Ο πιο γνωστός και παραδοσιακός τρόπος αξιοποίησης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι η καύση της για την παραγωγή θερμότητας. Η θερμότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς, όπως για τη θέρμανση μεμονωμένων κατοικιών ή σε δίκτυα τηλεθέρμανσης, σε θερμοκήπια, σε βιομηχανικές διεργασίες αλλά και σε άλλες οικιακές δραστηριότητες.

Στην Ελλάδα, η βιομάζα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό τρόπο, θερμότητας σε οικιακό τομέα, για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και, με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών, στη βιομηχανία, σε περιορισμένη βέβαια κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδάκινων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.α.

Οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού που λειτουργούν μέχρι σήμερα στην Ευρώπη με βιομάζα χρησιμοποιούν κατά φθίνουσα σειρά ξύλο, κτηνοτροφικά απόβλητα και αγροτικά απόβλητα για να παράγουν ενέργεια. Η βιομάζα συμβάλλει περίπου στο 1% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας εναλλακτικός τρόπος αξιοποίησης της βιομάζας είναι η μικτή καύση, κατά την οποία η βιομάζα καίγεται μαζί με ορυκτά καύσιμα, όπως φυσικό αέριο, λιθάνθρακα ή λιγνίτη, παρουσιάζοντας σημαντικά περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα [42,43]. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τη μέθοδο αυτή η απόδοση μπορεί να φτάσει το 85-90%, ενώ μειώνονται οι μεγάλες απώλειες θερμότητας καθώς και οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Η βιομάζα, εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υγρών καυσίμων, τα λεγόμενα βιοκαύσιμα, τα οποία χρησιμοποιούνται τελευταία στις μεταφορές σε πολλές χώρες της Ευρώπης (Γαλλία, Γερμανία, Σουηδία, Αυστρία, Ιταλία, Δανία), στη Βραζιλία, στις ΗΠΑ και αλλού. Τα βιοκαύσιμα αυτά χρησιμοποιούνται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, με μικρές ή και χωρίς τροποποιήσεις. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθαρή μορφή ή σε μείγμα με

συμβατικά καύσιμα με στόχο την ελάττωση των παραγόμενων ρύπων από μηχανές εσωτερικής καύσης. Στη Γερμανία, ορισμένες αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως η VW, παράγουν οχήματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα βιοκαύσιμα σε καθαρή μορφή, ενώ έχει τεθεί από την ΕΕ σαν στόχος η μίξη να κυμαίνεται από 5% έως 10%. Η χρησιμοποίηση των βιοακαυσίμων στις μεταφορές παρουσιάζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των ορυκτών καυσίμων, καθώς στην περίπτωση που διαρρεύσουν, βιοδιασπώνται αποφεύγοντας έτσι τη ρύπανση του εδάφους και των υδάτων.

Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικό δυναμικό βιομάζας, κυρίως με τη μορφή δασικών και αγροτικών υπολειμμάτων. Σύμφωνα με τη μελέτη του ICAP (2000), τα διαθέσιμα γεωργικά υπολείμματα για παραγωγή ενέργειας από σιτηρά, αραβόσιτο, βαμβάκι, καπνό, ηλίανθο, κλαδοδέματα, κληματίδες και πυρηνόξυλο ανέρχονται ετησίως σε 7.5 εκατομμύρια τόνους ή περίπου σε 3 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, ενώ τα δασικά υπολείμματα μπορεί να ανέλθουν σε 2.7 εκατομμύρια τόνους ή περίπου σε 1 εκατομμύριο τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

Πυρόλυση Βιομάζας

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση ($400-800^{\circ}\text{C}$) της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, ώστε να παραχθεί μια σειρά στερεών (ξυλάνθρακας), υγρών (βιο-έλαιο) και αέριων προϊόντων. Η μέθοδος της πυρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για την εμπορική παραγωγή ενός μεγάλου εύρους καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων από πρώτη ύλη βιομάζας.

Σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες, η πυρόλυση της βιομάζας ξεκινά νωρίτερα και η περιεκτικότητα της βιομάζας σε πτητικές ουσίες είναι υψηλότερη. Η συμμετοχή των πτητικών στην παραγωγή θερμότητας είναι της τάξης του 70%, ενώ για τους γαιάνθρακες φτάνει το 36%. Όμως, το εξανθράκωμα της βιομάζας περιέχει περισσότερο οξυγόνο και η συμμετοχή του στη παραγωγή θερμότητας περιορίζεται στο 30%, σε σύγκριση με το 70%, το οποίο αντιστοιχεί στους γαιάνθρακες [44].

Κάθε ένα από τα δομικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη, αποστάγματα) πυρολύονται σε διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς, ακολουθώντας διαφορετικές πορείες. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης του καθενός από τα συστατικά αυτά εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας, τον τύπο του αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, το ρυθμό θέρμανσης και την πίεση. Τα προϊόντα της πυρόλυσης

είναι νερό, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίτσες και πολυμερή.

Από τη πυρόλυση της βιομάζας παράγονται διάφορα προϊόντα όπως, εξανθρακώματα, αέρια, ελαφρά και βαρέα υγρά και νερό σε διάφορες ποσότητες. Η απόδοση σε κάθε είδος προϊόντος εξαρτάται από την αρχική βιομάζα που τροφοδοτούμε το σύστημα, τις διαστάσεις των σωματιδίων της, τον ρυθμό παροχής θερμότητας, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της αντίδρασης.

Αεριοποίηση της Βιομάζας

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας και ορίζεται ως η ολική μετατροπή του οργανικού στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός. Στις υψηλές θερμοκρασίες των 800-1100°C και 1000-1400°C, οι οποίες είναι αναγκαίες για τη διεργασία της αεριοποίησης, όταν χρησιμοποιούνται αντίστοιχα ο ατμός ή το οξυγόνο σαν μέσα οξείδωσης, το οργανικό τμήμα της βιομάζας αντιδρά με μία περιορισμένη ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης, μετατρεπόμενο κατ' αυτό τον τρόπο σε αέριο καύσιμο, που περιέχει άνθρακα.

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων που συμβαίνουν με τη εξής σειρά:

- i. Ξήρανση
- ii. Πυρόλυση
- iii. Τελική αεριοποίηση- Μερική οξείδωση

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της αεριοποίησης της βιομάζας είναι παρόμοια με αυτή της καύσης, ενώ αντίθετα η πυρόλυση αποτελεί ένα στάδιο το οποίο προηγείται τόσο της αεριοποίησης όσο και της καύσης.

Οι παραλλαγές των διεργασιών της αεριοποίησης είναι η μερική οξείδωση, η αεριοποίηση με ατμό, η αεριοποίηση με νερό και η υδροαεριοποίηση. Τέλος, το παραγόμενο αέριο που προέρχεται από τη διεργασία της αεριοποίησης, χρησιμοποιείται σε ασβεστοκάμινους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεροστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και συνδυασμένους κύκλους για την περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Καύση Βιομάζας

Βασικές Αρχές

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

Μια εμπειρική θεώρηση της καύσης της βιομάζας περιλαμβάνει την εξάτμιση των πτητικών ουσιών υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, όπως τα τερπένια, που καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα [40]. Το λιγνο-κυτταρινικό περιεχόμενο του στερεού τμήματος της βιομάζας, υπό την επήρεια μεγάλης θερμοκρασίας ή μιας αρκετά ισχυρής πηγής ενέργειας, αποσυντίθεται και σχηματίζει προϊόντα πυρόλυσης, τα οποία επίσης καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα. Το υπολειπόμενο εξανθράκωμα καίγεται με αργότερους ρυθμούς με επιφανειακή οξείδωση ή διάπυρη καύση. Τα κυτταρινικά υλικά μετατρέπονται σε καύσιμα και μη καύσιμα πτητικά υλικά, μεταξύ των οποίων και σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ οι λιγνίνες καταλήγουν σε μεγάλο βαθμό στο υπολειπόμενο εξανθράκωμα.

Ο μηχανισμός ο οποίος συμμετέχει στη καύση της στερεάς βιομάζας μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διεργασία με βήματα, όπου όλα τα βήματα διεξάγονται ταυτόχρονα στο θάλαμο καύσης.

Σχεδόν όλοι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιούν την καύση σαν τη βασική αρχή για τη διαδικασία εναλλαγής ενέργειας. Μηχανές αυτοκινήτων, φορτηγών, ατμομηχανές και μηχανές πλοίων ανήκουν στην οικογένεια των μηχανών εσωτερικής καύσης και λειτουργούν είτε με βάση την παραγωγή θερμικής ενέργειας υπό σταθερό όγκο (Otto) ή υπό σταθερή πίεση (diesel). Σύγχρονα προωθητικά συστήματα (αεριοστρόβιλοι αεροπλάνων και πυραύλων) βασίζονται στη καύση. Η θέρμανση (π.χ. κτιρίων) όπως και η

παραγωγή ενεργείας σε σταθμούς απαιτούν την καύση στερεού, αερίου ή υγρού καυσίμου.

Γιατί χρειάζεται ειδική μελέτη;

Η ειδική μελέτη του φαινομένου της καύσης χρειάζεται αφενός μεν για να εξηγηθεί η πολυπλοκότητα των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Κατά τη διαδικασία της καύσης λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα φαινόμενα όπως:

- ✓ μεταφοράς μάζας (σε μοριακή και μακροσκοπική κλίμακα)
- ✓ μεταφοράς θερμότητας
- ✓ μεταφοράς ορμής
- ✓ χημικής κινητικής

Πιο συγκεκριμένα, η γνώση των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τοιχώματος μιας μηχανής καύσης όπου μπορεί να παρουσιασθεί συμπύκνωση νερού. Η γνώση των αεροδυναμικών χαρακτηριστικών είναι απαραίτητη για παράδειγμα για τον υπολογισμό των γραμμών ροής σε θάλαμο καύσης κατά την εκτόξευση δέσμης υγρού καυσίμου σε μορφή σταγονιδίων (σπρέι) και αέρα και τον υπολογισμό ταχύτητας καυσίμου και σταγονιδίων. Ακόμη, σε διαδικασίες καύσης η μεταφορά θερμότητας είναι δυνατόν να γίνεται ταυτόχρονα με αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία. Χωρίς τη λεπτομερή κατανόηση φαινομένων μεταφοράς θερμότητας δεν είναι δυνατό, για παράδειγμα, να γίνει υπολογισμός της ακτινοβολίας από σύννεφο κόκκων άνθρακα που καίγεται κοντά στα τοιχώματα εστίας. Επίσης είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό κατανομών μέσης και στιγμιαίας θερμοκρασίας της φλόγας. Από το φαινόμενο της μεταφοράς μάζας είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο ρυθμός διάχυσης οξυγόνου από κόκκο άνθρακα κατά την καύση του. Τέλος, όσον αφορά τον τομέα της χημικής κινητικής, μπορούμε να προσδιορίσουμε το ρυθμό με τον οποίο αντιδρούν σε ένα μείγμα το καύσιμο και ο αέρας [46].

Σε τι ενδιαφέρει το μηχανικό ο μηχανισμός καύσης;

Η τέλεια καύση του παρεχόμενου καυσίμου βοηθάει στη μείωση κόστους του καυσίμου, στην ελάττωση κόστους κατασκευής μηχανημάτων καύσης και λειτουργίας καθώς επίσης και στη μείωση εκπομπής καυσαερίων για την προστασία του περιβάλλοντος. Λόγω των παραπάνω πρέπει να στοχεύουμε στη βελτίωση κατασκευής των εστιών, των καυστήρων κ.α. Αυτό επιτυγχάνεται όταν στο σχεδιασμό εξοπλισμού καύσης χρησιμοποιούμε τις βασικές γνώσεις οι οποίες αποτελούν σύντομες εκφράσεις των βασικών νόμων

της φύσης. Οι βασικές γνώσεις περιλαμβάνονται σε μαθηματικά μοντέλα που αποτελούν την εξιδανίκευση των διεργασιών ανάμεσα σε βασικές λειτουργίες [8].

Βήματα της Διεργασίας της Καύσης

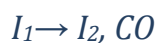
A) Ξήρανση- αποπτητικοποίηση

Αρχικά, η αυξανόμενη θερμοκρασία οδηγεί σε ξήρανση της βιομάζας. Η φυσική υγρασία, η οποία εμπεριέχεται στη βιομάζα μετατρέπεται σε υδρατμούς. Περίπου στους 150°C με 200°C ξεκινά η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας στην επιφάνεια. Τα πτητικά αποτελούνται από οργανικές πίσσες, που συμπυκνώνονται κατά τη ψύξη, ελαφρά σταθερά αέρια (CO, CO₂, H₂ κα.), υδρατμούς, ελαφρούς αέριους υδρογονάνθρακες και οργανικά αέρια, τα οποία βρίσκονται στο μη-πισσώδες υγρό συμπύκνωμα. Αν ο χρόνος παραμονής των κύριων πτητικών στη στερεή μάζα είναι πολύ μικρός, και η θερμοκρασία δεν είναι πολύ υψηλή, τα κύρια πτητικά και τα ελαφρά αέρια απελευθερώνονται απευθείας. Αντίθετα, αν τα πτητικά δεσμεύονται μέσα στη στερεή μάζα για μεγάλους χρόνους, και η θερμοκρασία είναι χαμηλή, τα κύρια πτητικά συμπυκνώνονται σε εξανθράκωμα. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα δεσμευμένα πτητικά υφίστανται αυτό-κατάλυση, η οποία οδηγεί σε αυξημένη απελευθέρωση των οργανικών και των ελαφρών συμπυκνώσιμων αερίων [47].

B) Καύση στην αέρια φάση

Περίπου το 80% της στερεής βιομάζας καίγεται σαν πτητική ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πίσσα. Το γεγονός ότι η αποπτητικοποίηση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μια ένδειξη ότι τα υλικά αυτά θα αναφλέγονταν αυτόματα αν εκθέτονταν σε υψηλές θερμοκρασίες ενός κλιβάνου. Συνήθως, η καύση των πτητικών είναι το κυρίαρχο βήμα κατά την καύση της βιομάζας [48]. Τα κύρια πτητικά, τα οποία σχηματίζονται κατά την αποπτητικοποίηση, υπόκεινται σε δευτερογενή αντίδραση στη στερεή και στην αέρια φάση για την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους οξυγονωμένων ενώσεων όπως οι φαινόλες κ.α.

Ο μηχανισμός καύσης εκφράζεται γενικά από τις ακόλουθες εξισώσεις:



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

Η χημική αντίδραση, η οποία ελέγχει το ρυθμό των μηχανισμών καύσης είναι η οξείδωση του CO προς CO₂. Σε αέρια με αρκετή παροχή, και σε θερμοκρασίες άνω των 1100°C, οι τρεις πρώτες αντιδράσεις είναι ταχύτατες. Όταν όμως η θερμοκρασία του αερίου είναι κάτω από 700°C, οι τρεις πρώτες αντιδράσεις γίνονται εξαιρετικά αργές, και η αντίδραση μεταξύ του καυσίμου και των ενδιάμεσων οργανικών αερίων, είτε δεν ξεκινά, είτε προχωρεί ελάχιστα, εκτός από την περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί ένας καταλύτης [48].

Γ) Οξείδωση του εξανθρακώματος

Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι το τελευταίο στάδιο της καύσης της στερεής βιομάζας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους ενός υπολειπόμενου σωματιδίου εξανθρακώματος, σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 800°C, και αντιδρά με το εξανθράκωμα, σχηματίζοντας μονοξείδιο και πιθανόν διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διαχέονται στο ελεύθερο ρεύμα. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών μπορεί να επιτευχθεί με απορρόφηση της ενέργειας, που ακτινοβολείται από τα θερμά προϊόντα της καύσης και τις επιφάνειες του θαλάμου καύσης. Έχουν παρατηρηθεί θερμοκρασίες μέχρι και 1500°C, όταν το εισερχόμενο φρέσκο καύσιμο είναι ξηρό, και η διεργασία καύσης ελέγχεται με προσοχή. Όμως, η καύση της βιομάζας δε φτάνει συνήθως θερμοκρασίες φλόγας άνω των 1500°C, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού καύσης.

Επίδραση της Σύνθεσης της Τροφοδοσίας

Αρχικά, η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία της φρέσκιας βιομάζας επηρεάζει αρνητικά τη διεργασία της καύσης. Έτσι είναι πολύ πιθανό να χρησιμοποιηθεί επιπρόσθετο καύσιμο για τη συντήρηση της διεργασίας της καύσης. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, σε υπερβολικά υψηλές εκπομπές καυσαερίων και στο σχηματισμό προϊόντων, όπως οι πίσσες, οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τη λειτουργία του συστήματος. Συνεπώς, κάτω από αυτές τις συνθήκες, η υγρασία καθιστά αναγκαία μια υψηλή θερμοκρασία πρωτογενούς αέρα για ξήρανση στους μύλους, περιορίζει του ρυθμούς τροφοδοσίας και κονιοποίησης και επιδρά στην αλεσιμότητα του υλικού.

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα είναι πολύ σημαντική για τη διεργασία της καύσης. Η ύλη αυτή, όχι μόνο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές των καπνοδόχων, αλλά μειώνει και τη μεταφορά θερμότητας στον κλίβανο, τροποποιεί τη ροή αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες κατά την καύση, επηρεάζουν τόσο την καθαρή αποδοτικότητα, όσο και τη στρατηγική της λειτουργίας, όλων ουσιαστικά των λεβήτων. Οι εναποθέσεις αυτές μειώνουν την εναλλαγή θερμότητας είτε μέσω συναγωγής, είτε μέσω ακτινοβολίας με τις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας του λέβητα και οδηγούν σε δυνητικά προβλήματα στη λειτουργία και συντήρηση των λεβήτων, καθώς και βλάβες τον εξοπλισμό [49, 50]. Η έκταση των προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με την τέφρα, εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύνθεση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις.

Τα συστήματα κλιβάνου-λέβητα για στερεά καύσιμα βιομάζας σχεδιάζονται συχνά κατά τρόπο, ώστε να διατηρούν τη θερμοκρασία καύσης κάτω από τους 900°C, για τη μείωση των επικαθίσεων και του σχηματισμού τηγμένων συσσωματώσεων. Γι' αυτό το λόγο, είναι απαραίτητος ο πολύ προσεκτικός σχεδιασμός του εσωτερικού τους.

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων μιας ουσίας, για αλλαγή της χημικής σύνθεσης των στοιχείων, τα οποία σχηματίζουν τέφρα, μπορεί να μετατοπίσει τις κρίσιμες θερμοκρασίες τήξης, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός προβληματικών εναποθέσεων. Αυτό αποκαλείται χρήση «χημικών προσθέτων». Τα πρόσθετα μπορούν να επηρεάσουν επίσης τη δημιουργία εναποθέσεων, ενεργώντας σαν κέντρα συμύκνωσης των ανόργανων

συστατικών του καυσίμου, με αυτό τον τρόπο μειώνοντας την ποσότητα της διαθέσιμης τηγμένης τέφρας για δημιουργία εναποθέσεων στις επιφάνειες των συσκευών εναλλαγής θερμότητας [48,51].

Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την καύση της βιομάζας, είναι το μέγεθος και η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων. Ο σχεδιασμός του κλιβάνου, συχνά προσδιορίζει το βέλτιστο εύρος των παραμέτρων αυτών, όμως, γενικά, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διεργασία της καύσης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στο θάλαμο καύσης, για μια δεδομένη θερμοκρασία.

Θερμοκρασία Ανάφλεξης

Η [θερμοκρασία](#) στην οποία ένα [καύσιμο](#) πρέπει να θερμανθεί για να παράγει ατμό, ο οποίος αναφλέγεται όταν έλθει σε επαφή με γυμνή [φλόγα](#). Το σημείο ανάφλεξης είναι μια ένδειξη για τη θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα προϊόν μπορεί να διακινηθεί χωρίς κίνδυνο φωτιάς.

Προϋπάρχουσα ερευνητική δραστηριότητα σχετική με τη θερμοκρασία ανάφλεξης

Οι Li Xiang-guo et al. [69] μελέτησαν την καύση ελαστικών και γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα, καθώς και μείγματα αυτών με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Μελετήθηκαν χαρακτηριστικά ανάφλεξης και πλήρους καύσης. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η καύση των ελαστικών ελέγχεται από την εκπομπή πτητικών και παρουσιάζει γραφικά περισσότερες κορυφές απ' ότι ο γαιάνθρακας. Παρατηρήθηκε ότι η συν-καύση του γαιάνθρακα με τα ελαστικά βελτιώνει το χαρακτήρα καύσης του.

Οι C.L.Sun et al. [70] μελέτησαν την καύση των αποβλήτων από τη χαρτοβιομηχανία, σε κανονική μορφή και σε μορφή πολτού και την συν-καύση τους με γαιάνθρακα σε τροποποιημένο θερμοβαρυτομετρικό κλίβανο. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως η κοκκομετρία, ο ρυθμός θέρμανσης του υλικού και η περιεκτικότητα του αερίου σε οξυγόνο. Η θερμοκρασία ανάφλεξης μειώθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της κοκκομετρίας, ενώ αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.

Οι Marisamy et al. [71] μελέτησαν την επίδραση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά συν-καύσης τους με διάφορα είδη γαιάνθρακα

(Ινδικό, Ινδονησιακό, Αυστραλιανό), σε διάφορες περιεκτικότητες με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και συμπέραναν ότι η ανάμιξη των δημοτικών αποβλήτων με γαιάνθρακα σε κάθε περίπτωση βελτιώνει τα χαρακτηριστικά καύσης του. Έγινε μελέτη διαφόρων χαρακτηριστικών της καύσης, όπως του σημείου ανάφλεξης και του χρόνου πλήρους καύσης, καθώς και του ποσοστού πτητικών που απελευθερώνονται. Ακόμα, διεξήχθη το συμπέρασμα ότι τα χαρακτηριστικά συν-καύσης δημοτικών αποβλήτων με γαιάνθρακα δεν μπορούσαν να προβλεφθούν πλήρως από τις αναλύσεις αυτές, αφού η ποιότητα του γαιάνθρακα είχε καθοριστικό ρόλο στην συν-καύση τους.

Οι S.G.Sahu et al. [72] μελέτησαν με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση την καύση ινδικού γαιάνθρακα, πριονιδιού και φλοιού ρυζιού, καθώς και την συν-καύση του με το γαιάνθρακα. Υπολογίστηκαν η ενέργεια της αντίδρασης και ο δείκτης καύσης δίνοντας στοιχεία για τα χαρακτηριστικά της καύσης. Βελτίωση της αντιδραστικότητας σημειώθηκε στα μείγματα. Η θερμοκρασία ανάφλεξης για το γαιάνθρακα βρέθηκε στους 359° και της βιομάζας στους 240-360°C.

Οι Mait et al. [73] ασχολήθηκαν με φλοιό ρυζιού για να διερευνήσουν τα χαρακτηριστικά καύσης του και την καταλληλότητά του ως καύσιμο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι θερμοκρασία ανάφλεξης είναι 375°C. Χρησιμοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων της καύσης του ρυζιού. Διερευνήθηκε η χρήση συνδετικών με πελλετοποίηση της βιομάζας και τεχνικές για τη βελτίωση του χρόνου καύσης των πελλετών. Εκτελέστηκαν πειράματα καύσης και πυρόλυσης.

Οι Thomas et al. [74] μελέτησαν άχυρο σιταριού, ξύλο λεύκης και ευκαλύπτου, με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και οδηγήθηκαν στο αποτέλεσμα ότι το σημείο ανάφλεξης τους είναι 220, 235 και 285°C αντίστοιχα.

Οι Marisamy et al. [75], με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, διερεύνησαν τη συν-καύση ξύλου και αστικών αποβλήτων με γαιάνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι η αντιδραστικότητα του γαιάνθρακα βελτιώθηκε με τη μίξη του με το ξύλο, ενώ επίσης η ανάμιξη του γαιάνθρακα με αστικά απόβλητα μείωσε το σημείο ανάφλεξης του. Παρ' όλα αυτά, η ανάμιξη του γαιάνθρακα με αστικά απόβλητα θεωρήθηκε ότι παρήγαγε υλικό με καλύτερα χαρακτηριστικά ανάφλεξης απ' ότι το μίγμα με το ξύλο. Ακόμα, οι Marisamy et al. [76] διερεύνησαν τα χαρακτηριστικά καύσης μιγμάτων αστικών αποβλήτων και Ινδονησιακού γαιάνθρακα με Ινδικό γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε

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

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά, θερμοκρασίες ανάφλεξης διαφόρων ειδών βιομάζας [8]:

Πίνακας: 1 «Θερμοκρασίες ανάφλεξης στερεών καυσίμων [8]»

Δείγμα	T _i (°C)
Φλοιός ρυζιού (ΦΡ)	375
Άχυρο σιταριού (ΑΣ)	220
Ξύλο λεύκης (ΞΛ)	235
Ξύλο ευκαλύπτου (ΞΕ)	285
Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	298
Δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	269
Ξύλο (Ξ)	330
Μίγμα ΙΓ-ΔΑ	252-290
Μίγμα ΙΓ-Ξ	382-395
Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	400
Δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	270
Ινδονησιακός γαιάνθρακας (ΙΝΓ)	370
Ελαστικά (Ε)	458
Γαιάνθρακας(Γ)	350
Μίγμα Ε-Γ	378-450
Γαιάνθρακας(Γ)	250-575
Πολτός (Π)	227

Χαρτί (X)	203
Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	398
Δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	269
Μίγμα ΙΓ-ΔΑ	320-391
Αυστραλιανός γαιάνθρακας (ΑΓ)	416
Μίγμα ΑΓ-ΔΑ	411-418
Ινδονησιακός γαιάνθρακας (ΙΝΓ)	366
Μίγμα ΙΝΓ-ΔΑ	306-376
Γαιάνθρακας(Γ)	359
Πριονίδι (ΠΡ)	243-330
Μίγμα Γ-ΠΡ	293-341
Φλοιός ρυζιού (ΦΡ)	252-356
Μίγμα Γ-ΦΡ	318-360

Συν- καύση της Βιομάζας

Η διεργασία της συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα, σε παραδοσιακούς λέβητες καύσης γαιάνθρακα, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος παράγει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η διεργασία της συν-καύσης μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά το κόστος, την αποδοτικότητα και το ύψος των εκπομπών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται βιομάζα, το σχετικό κόστος είναι χαμηλότερο και η αποδοτικότητα των μονάδων υψηλότερη, ενώ οι εκπομπές SO_x, NO_x και CO₂ μπορούν να μειωθούν [52-56].

Σε πολλές χώρες, η συν-καύση είναι η πλέον οικονομική τεχνολογία για την επίτευξη μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και μπορεί κατά συνέπεια να προαχθεί, λόγω της μείωσης του ποσού του φόρου εκπομπών CO₂ την οποία μπορεί να επιφέρει. Επίσης, η ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών γαιανθράκων [57].

Οι επιλογές συν-χρησιμοποίησης, σύμφωνα με τα έργα συν-καύσης που βρίσκονται για μεγάλο διάστημα σε εμπορική λειτουργία, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

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

Η άμεση συν-καύση, η οποία είναι αυτή που θα μας απασχολήσει περισσότερο, μπορεί να εφαρμοστεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους [58]:

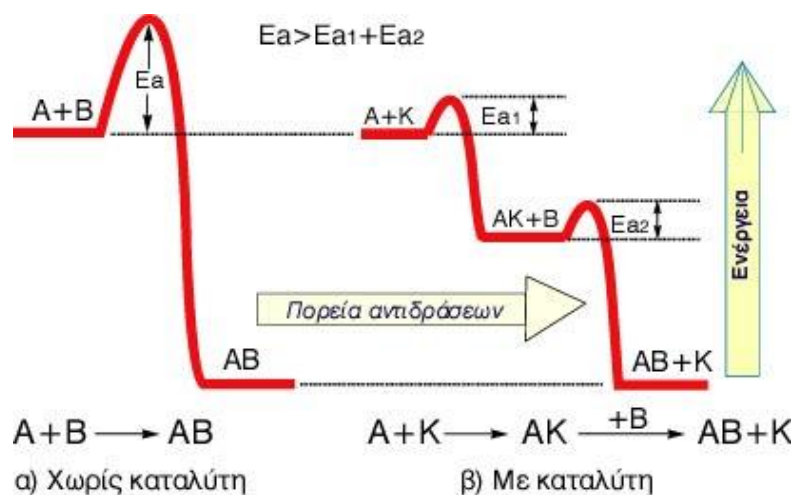
- a) Ανάμειξη του βιοκαυσίμου με το γαιάνθρακα πριν τους τροφοδότες γαιάνθρακα. Το αναμιγμένο καύσιμο περνά από τους μύλους άλεσης του γαιάνθρακα και διανέμεται μεταξύ όλων των μέσων τροφοδοσίας του καυστήρα του γαιάνθρακα στην απαιτούμενη αναλογία συν-καύσης. Αυτή είναι η απλούστερη επιλογή και απαιτεί το μικρότερο κόστος επένδυσης, όμως σχετίζεται με το μέγιστο κίνδυνο επίδρασης στη λειτουργία του λέβητα και για πολλούς λόγους μπορεί να εφαρμοστεί για συν-καύση ενός περιορισμένου εύρους βιοκαυσίμων και για πολύ χαμηλές αναλογίες ανάμειξής τους με το γαιάνθρακα.
- b) Η δεύτερη επιλογή αφορά στη διαχείριση, μέτρηση και άλεση του βιοκαυσίμου ξεχωριστά από το γαιάνθρακα και την έγχυση του στους αγωγούς τροφοδοσίας του κονιοποιημένου καυσίμου, πριν ή μέσα στους καυστήρες. Η επιλογή αυτή απαιτεί την εγκατάσταση σωληνώσεων μεταφοράς του βιοκαυσίμου μπροστά από το λέβητα, μια περιοχή, η οποία μπορεί να είναι ήδη κορεσμένη από εξοπλισμό. Επίσης, ίσως αποδειχθεί δύσκολος ο έλεγχος και η διαχείριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών του καυστήρα, στα πλαίσια της κανονικής καμπύλης φόρτωσης του κλιβάνου.
- c) Η τρίτη επιλογή αφορά την ξεχωριστή διαχείριση και άλεση του βιοκαυσίμου, και την καύση του σε ξεχωριστούς καυστήρες. Η προσέγγιση αυτή απαιτεί τη μέγιστη επένδυση, όχι όμως και τον μικρότερο κίνδυνο για την ομαλή λειτουργία του λέβητα.
- d) Η τελευταία επιλογή σχετίζεται με τη χρήση του βιοκαυσίμου σαν καύσιμο επανάκαυσης για τον έλεγχο των εκπομπών NO_x , όπου το σύστημα επανάκαυσης βρίσκεται στο άνω μέρος του κλιβάνου. Αυτή η επιλογή, ως επί το πλείστον, είναι αντικείμενο μελλοντική εξέλιξης.

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

5. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

5.1 Ορισμός.

Καταλύτης είναι η ουσία που μεταβάλλει την ταχύτητα μια χημικής αντίδρασης χωρίς να λαμβάνει μέρος στην αντίδραση και έχοντας τη δυνατότητα να ληφθεί αναλλοίωτη μετά το πέρας της αντίδρασης. Ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης από την παρουσία καταλύτη ονομάζεται **κατάλυση** [59]. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η πορεία μιας αντίδρασης με καταλύτη (α) και χωρίς καταλύτη (β). Είναι εμφανής η παρουσία ενός επιπρόσθετου σταδίου στην περίπτωση της πραγματοποίησης της αντίδρασης με καταλύτη.



Σχήμα:3 «Πορεία αντιδράσεων με και χωρίς καταλύτη»

5.2 Γενικά για τους Καταλύτες.

Οι καταλύτες διακρίνονται σε **θετικούς**, που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης και σε **αρνητικούς** οι οποίοι την ελαττώνουν. Ουσίες που από μόνες τους δεν εμφανίζουν καταλυτική δράση αλλά ενισχύουν ή παρεμποδίζουν τη δράση των καταλυτών ονομάζονται **ενισχυτές ή παρεμποδιστές** αντίστοιχα. Οι καταλύτες δεν μπορούν να προκαλέσουν αντιδράσεις που είναι θερμοδυναμικά αδύνατο να συμβούν, δηλαδή η απλή παρουσία του καταλύτη δεν προκαλεί την αντίδραση. Σε καταλυόμενη αντίδραση, ο καταλύτης καταναλώνεται σε ένα στάδιο και ξαναδημιουργείται σε ένα διαδοχικό, επόμενο στάδιο. Έτσι χρησιμοποιείται ξανά και ξανά χωρίς να υφίσταται καμία μόνιμη αλλαγή. Ο καταλύτης επομένως, συμβάλλει στην έναρξη ενός άλλου δρόμου με τον οποίο προχωράει η αντίδραση, και ο

μηχανισμός της αντίδρασης που καταλύεται είναι διαφορετικός από αυτόν της μη καταλυόμενης αντίδρασης. Η βάση της ερμηνείας του φαινομένου της κατάλυσης είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Το καταλυόμενο στάδιο έχει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (απ' ότι το μη καταλυόμενο), το οποίο και μετράει σαν το στάδιο με την πιο γρήγορη ταχύτητα.

Υπάρχουν δύο γενικοί τύποι καταλύσεως η ομογενής και η ετερογενής. Η **ομογενής κατάλυση**, είναι η κατάλυση στην οποία η ουσία που ενεργεί σαν καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα. Αντίθετα, **ετερογενής κατάλυση** ή αλλιώς κατάλυση επιφάνειας, έχουμε όταν τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε δύο διαφορετικές φάσεις και η αντίδραση γίνεται σε μια καταλυτική επιφάνεια (π.χ.: καταλύτης στερεός και αντιδρώντα αέρια ή υγρά). Η ετερογενής κατάλυση γίνεται μέσω της χημικής ρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη (διαδικασία κατά την οποία τα μόρια μιας ουσίας, συνήθως αερίου, προσκολλούνται στην επιφάνεια ενός στερεού). Η διαδικασία κατά την οποία το αέριο απομακρύνεται από την επιφάνεια ονομάζεται εκρόφηση [59].

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι οι καταλύτες είναι γενικά πολύ εκλεκτικοί στην δραστηριότητά τους. Είναι δυνατόν, εάν χρησιμοποιήσουμε διαφορετικό καταλύτη για τα ίδια αντιδρώντα να πάρουμε και διαφορετικά αποτελέσματα από τα αναμενόμενα.

5.3 Καταλυτική Καύση Στερεών Καυσίμων.

Το φαινόμενο της κατάλυσης είναι σημαντικό στη βιομηχανία και στο εμπόριο καθ' ότι πολλές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία εξαρτώνται από καταλυτικές δράσεις. Η επίδραση των καταλυτών έγκειται στην αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης. Για παράδειγμα, ένας καταλύτης μπορεί να συντελέσει στην πιο γρήγορη ανάφλεξη ενός δείγματος [60].

Γενικά, διαφορετικοί καταλύτες παρουσιάζουν διαφορετικές καταλυτικές δραστηριότητες σε διάφορες αναλογίες βάρους. Για παράδειγμα, το VO_5 έχει πολύ σημαντική καταλυτική επίδραση στην οξείδωση του γραφίτη, σε σημείο να μειώνει τη θερμοκρασία ανάφλεξης μέχρι και 250°C . Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, τα ανθρακικά άλατα, τα οξείδια και τα υδροξείδια, έχουν κριθεί καταλληλότερα για τις διάφορες αντιδράσεις αεριοποίησης. Σε αντίθεση, τα αλκάλια και τα άλατα αλκαλικών γαιών χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για τη καύση γαιανθράκων [64].

Έχουν μελετηθεί διάφορα συστήματα καταλυτών, όπως καταλύτες οι οποίοι έχουν σαν βάση οξείδια μετάλλων σπάνιων γαιών. Τα οξείδια των μετάλλων λειτουργούν ικανοποιητικά μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες ($>500^{\circ}\text{C}$). Παρ' όλα αυτά, ο συνδυασμός τους με αλκάλια βελτιώνει φανερά την επίδοση τους [65,66]. Επίσης, είναι γνωστό ότι η παρουσία προσμίξεων οξειδίων μετάλλων σε γαιάνθρακα κάνει την αντίδραση με το οξυγόνο πιο εύκολη. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση των προσμίξεων αυτών αυξάνεται η αντιδραστικότητα του γαιάνθρακα, με αποτέλεσμα τα δείγματα να παρουσιάζουν μικρότερες θερμοκρασίες ανάφλεξης [67].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη σχετικά με την κατάλυση της καύσης της βιομάζας από οξείδια μετάλλων [60]. Για την αποτελεσματική αξιοποίηση του γαιάνθρακα και των διαφόρων ειδών βιομάζας κατά την καύση ή την συν-καύση για παραγωγή ενέργειας, είναι προτιμότερη η συμβατότητα των καυσίμων λόγω των πιθανών χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο καυσίμων.

Από την άλλη πλευρά, η καταλυτική καύση των καυσίμων βιομάζας είναι πολύ περιορισμένη στη δημοσιευμένη βιβλιογραφία. Αλκάλια, αλκαλικές γαίες και ορισμένα μεταβατικά μέταλλα έχουν αξιολογηθεί σε προηγούμενες έρευνες ως καταλύτες για το άχυρο, το ρύζι, το σιτάρι και τα αστικά στερεά απόβλητα [61-63]. Ζητήματα όπως ποιοι καταλύτες είναι κατάλληλοι για την καύση του γαιάνθρακα και για καύση της βιομάζας ή των μιγμάτων τους, δεν έχουν εξεταστεί πιο πριν. Ως εκ τούτου, ο σκοπός αυτής της εργασίας ήταν να ερευνήσει τα χαρακτηριστικά ανάφλεξης και καύσης διαφορετικών υλικών βιομάζας, χαρακτηριστικών της Νοτίου Ευρώπης, και ενός λιγνίτη, καθώς και μιγμάτων αυτών παρουσία καταλυτών.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Μεθοδολογία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χρήση της βιομάζας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των κλιματικών και περιβαλλοντικών επιπτώσεων της μεγάλης χρήσης των συμβατικών καυσίμων, καθώς και λόγω της ραγδαίας μείωσης των αποθεμάτων αυτών των καυσίμων. Σκοπός των πειραμάτων ήταν να διερευνηθούν τα χαρακτηριστικά καύσης από διάφορους τύπους βιομάζας (ειδικότερα το σημείο ανάφλεξης), καθώς και από μίγματα λιγνίτη/ βιομάζας. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης σε ένα λιγνίτη, σε τρία είδη βιομάζας, σε μίγματα λιγνίτη-βιομάζας και τα ίδια πειράματα παρουσία διαφόρων καταλυτών.

Τα δείγματα βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν στην συν-καύση επιλέχθηκαν με βασικό κριτήριο τη διαθεσιμότητα και την αφθονία τους στον ελληνικό χώρο. Από τα δεδομένα που πάρθηκαν από την καύση και την πυρόλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε προσεγγιστική ανάλυση για το προσδιορισμό της υγρασίας, των πτητικών, της τέφρας και του μόνιμου άνθρακα που περιείχαν τα δείγματα. Ακόμη, πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση, καθώς επίσης προσδιορίστηκε και η θερμογόνο ικανότητα των δειγμάτων. Για κάθε δείγμα ξεχωριστά, αλλά και για κάθε μίγμα, προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες ανάφλεξης και πλήρους καύσης, ο μέγιστος και ο μέσος ρυθμός καύσης, καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι χρόνοι. Τέλος, υπολογίστηκαν και οι δείκτες καύσης και ανάφλεξης για την αξιολόγηση των υλικών.

6.2 Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων

Για την συν-καύση επιλέχθηκαν τρία είδη βιομάζας:

- Άγρια Αγκινάρα
- Κλαδιά Ελιάς
- Λυματολάσπη

Η άγρια αγκινάρα, όπως και τα κλαδιά ελιάς, φύονται στην Ελλάδα με ευκολία και έτσι έχουμε αφθονία αυτών των υλικών, κάτι που καθιστά τη χρήση τους ως βιομάζα αρκετά εύκολη. Επίσης, τα λύματα αποτελούν παγκόσμιο πρόβλημα και η χρήση τους ως βιομάζα είναι μια πολύ καλή λύση για την αξιοποίηση τους.

Τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν τα εξής:

- Λιγνίτης: ΑΗΣ Μαυροπηγής
- Άγρια Αγκινάρα: ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας)
- Κλαδιά Ελιάς: Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελαίας, Χανιά
- Λυματολάσπη: Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

Η λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αχώνευτη, μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η οποία έχει υποστεί πάχυνση και ξήρανση. Προτιμήθηκε η αχώνευτη λυματολάσπη, λόγω του ότι έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο από τη χωνεμένη, κάτι το οποίο ήταν απαραίτητο κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε.

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

Στη σειρά πειραμάτων που έγιναν για τη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες οξείδια μετάλλων και ενώσεις αλκαλίων/αλκαλικών γαιών. Αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια ως καταλύτες στα πειράματα: LiCl , NaCl , MgO , CaO , TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 και CuO . Το ποσοστό του καταλύτη ήταν 10% κατά βάρος του κάθε δείγματος. Σε ορισμένα πειράματα κυμαίνονταν και μεταξύ 2,5 και 10% κ.β.

6.3 Συσκευές Προετοιμασίας Δειγμάτων

✓ Συσκευή θραύσης

Για τη θραύση του λιγνίτη χρησιμοποιήθηκε ένας θραυστήρας σιαγόνων, πρωτογενούς θραύσης, της εταιρείας FRITSCH, τύπου Pulverisette 1. Το μέγιστο μέγεθος τροφοδοσίας αυτού του θραυστήρα είναι 100mm, ενώ το τελικό μέγεθος των τεμαχιδίων που λαμβάνεται κυμαίνεται από 15mm έως 2mm. Το εσωτερικό του είναι κατασκευασμένο από σκληρό κράμα, μαγγανιούχου χάλυβα και αποτελείται από μια ακίνητη επιφάνεια, σχεδόν κατακόρυφη, απέναντι από την οποία βρίσκεται μια άλλη κινητή επιφάνεια, υπό γωνία. Η κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβει τα σώματα που βρίσκονται ανάμεσα στις δύο αυτές επιφάνειες, οι οποίες δρουν σαν ένα είδος σιαγόνων. Όσο αφορά τη θέση στήριξης της κινητής σιαγόνας, η συσκευή κατατάσσεται στην κατηγορία Dodge απλού βραχίονα, αφού έχει σταθερό

άνοιγμα τροφοδοσίας και μεταβλητό άνοιγμα εξόδου του υλικού. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων καθορίζει το μέγεθος των τεμαχιδίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος, το οποίο δεν είναι σταθερό. Ένα σώμα εισερχόμενο στο σπαστήρα συλλαμβάνεται από τις σιαγόνες σε κάποιο σημείο και συνθλίβεται. Τα τεμάχια της θραύσης ελευθερώνονται με το άνοιγμα της σιαγόνας και πέφτουν προς τα κάτω, μέχρι να συλληφθούν πάλι από τις σιαγόνες που κλείνουν ξανά κ.λπ., έως ότου εξέλθουν από το σπαστήρα.

✓ Μαχαιρόμυλος

Η άγρια αγκινάρα και τα κλαδιά ελιάς, τεμαχίστηκαν με τη βοήθεια του μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας FRITSCH.

✓ Σφαιρόμυλος

Η λειοτρίβηση του λιγνίτη έγινε με τη βοήθεια του σφαιρόμυλου τύπου SEPOR INC. Ο σφαιρόμυλος αποτελεί μια μηχανή λειοτρίβησης η οποία λειοτριβεί το υλικό δια πτώσεως και κυλίσεως των μέσων λειοτρίβησης. Τα μέσα λειοτρίβησης είναι σφαίρες διαφόρων μεγεθών, ξεκινούν κυρίως από - 100mm και σπανίως φτάνουν τα 150mm. Αποτελείται από ένα μεταλλικό κύλινδρο ο οποίος τοποθετείται πάνω σε ένα ζευγάρι περιστρεφόμενων κυλίνδρων, με τη βοήθεια των οποίων περιστρέφεται με προκαθορισμένη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου μπορεί να φτάσει έως 100RPM. Για τη λειοτρίβηση των δειγμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, η ταχύτητα περιστροφής ήταν 60RPM για 20min, και η ποσότητα των μεταλλικών σφαιρών στο εσωτερικό του πληρούσε το 45-55% του όγκου του κυλίνδρου, ενώ η ποσότητα του υλικού κάλυπτε περίπου το 25%.

✓ Συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης

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

Τελικά, με τη βοήθεια των κοσκίνων, επιτεύχθηκε κοκκομετρία μικρότερη από 250μm. Ζητούμενο ήταν η όσο το δυνατόν μικρότερη κοκκομετρία δείγματος, για να αποφευχθούν φαινόμενα διάχυσης κατά την καύση.

6.4 Προσεγγιστική Ανάλυση

Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E871, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1mg και θερμαίνεται για 2 ώρες στους 110⁰C. Εν συνεχεία, διατηρείται για 30 περίπου λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ζυγίζεται ξανά. Τοποθετείται για ακόμη μισή ώρα στο φούρνο, στην ίδια θερμοκρασία και αφού κρυώσει, ζυγίζεται ξανά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου δύο διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1mg. Η υγρασία του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

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

Όπου,

W= το αρχικό βάρος δείγματος (σε g)

B= το τελικό βάρος δείγματος μετά τη ξήρανση (σε g)

Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D1102-84, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 580⁰C, για μια ώρα. Το δείγμα του λιγνίτη μελετήθηκε σε θερμοκρασίες 780⁰C κατά τα πρότυπα ASTM D3172-89. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

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

όπου,

F= μεικτό βάρος χωνευτηρίου και τέφρας (σε g)

G= καθαρός βάρος χωνευτηρίου (σε g)

W= αρχικό βάρος δείγματος (σε g)

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, έγιναν πειράματα βαρυτομετρικής ανάλυσης με χρήση ενός θερμοζυγού TGA-6 της PERKIN ELMER. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετείται δείγμα, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 110⁰C, όπου και διατηρείται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έως ότου αποβάλλει το δείγμα την υγρασία του. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 850⁰C και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για ένα συγκεκριμένο διάστημα.

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

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

Όπου,

W₁₁₀= το βάρος του δείγματος στους 110⁰C όπου έχει αποβάλλει την υγρασία του (g)

W₈₅₀= το τελικό βάρος του δείγματος στους 850⁰C (g)

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

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

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

6.5 Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση αναφέρεται στον ποσοτικό προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N), του θείου (S) και του οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα του υδρογόνου του αζώτου και του θείου, έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-0 του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ποσότητα δείγματος (της τάξης των mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020⁰C με σταθερή ροή ηλίου (He), το οποίο αποτελεί το αέριο μεταφοράς. Μερικά δευτερόλεπτα πριν την

πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αερίου εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας, ώστε να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση ακόμα και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Στη συνέχεια, το αέριο περνάει μέσα από μια καταλυτική στήλη και σκοπό την αναγωγή των NO_x και των θεικών ενώσεων σε N₂ και SO₂, αντίστοιχα. Τα τέσσερα συστατικά που προκύπτουν από την καύση, N₂, CO₂, H₂O και SO₂, ανιχνεύονται από ένα ανιχνευτή Θερμική Αγωγιμότητας. Το σύνολο C, H, N, S υπολογίζεται με ακρίβεια 0,1mg. Ο λόγος μεταξύ των στοιχείων είναι περισσότερο σημαντικός, δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί το σφάλμα του οργάνου. Το μέγεθος των δειγμάτων περιορίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ο στοιχειακός αναλυτής βελτιστοποιείται με τη χρήση 1-2mg δείγματος, σε μια συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα 80-200mg. Αφού ολοκληρώνονται όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία καύσης και λαμβάνονται καταγεγραμμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N, S συμπεριλαμβανομένων του άνθρακα των ανθρακικών ενώσεων, του υδρογόνου της υγρασίας και της ενυδάτωσης των πυριτικών ενώσεων. Αν το ποσοστό της υγρασίας είναι γνωστό, τα αποτελέσματα υπολογίζονται επί ξηρού.

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

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

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω σχέση εφαρμόζεται για οποιοδήποτε δείγμα, παίρνοντας ως δεδομένο ότι στο δείγμα δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων ή οι ποσότητες αυτές είναι αμελητέες.

6.6 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο υπολογισμός της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (Α.Θ.Δ.) πραγματοποιήθηκε στο αυτόματο θερμιδόμετρο LECO (Automatic Calorimeter), τύπου AC-300, του εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο θερμιδόμετρο, η ουσία που εξετάζεται (0,5g δείγματος περίπου) τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα, μέσα από τον οποίο περνά λεπτό σύρμα που χρησιμοποιείται για την ανάφλεξης του δείγματος. Το σύστημα της βόμβας

που περιέχει την ουσία, τοποθετείται στο νερό του θερμιδόμετρου. Η ουσία καίγεται σε θερμοκρασία καθαρού οξυγόνου και σε υψηλή πίεση (440psi). Το σύστημα είναι ισοθερμικό. Προτού καεί το δείγμα, μετριέται η θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει τη βόμβα, ενώ η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και του νερού υπολογίζεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

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

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

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

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

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

A_d = Τέφρα 'επί ξηρού' (%)

O_u = Ολική υγρασία 'ως έχει' (%)

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

6.7 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TGA)

Περιγραφή εξοπλισμού

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

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

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

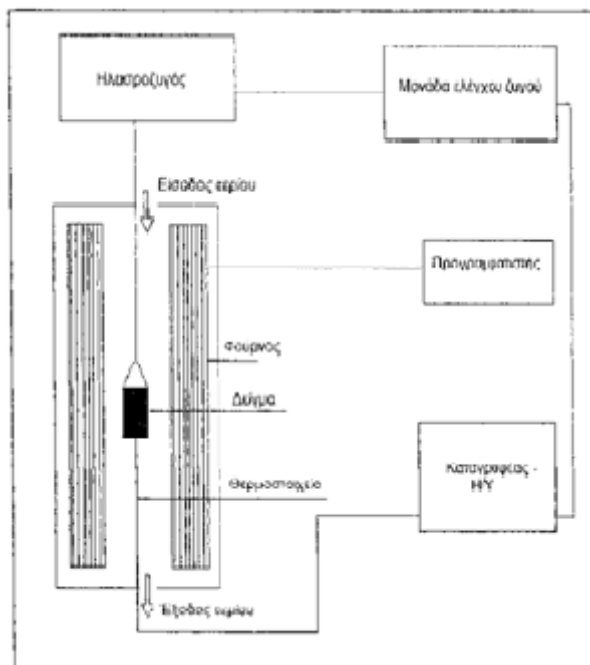
Ολόκληρη η παραπάνω διάταξη περιβάλλεται από σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Κατά τη διαδικασία της αυτόματης ψύξης, ενεργοποιείται μια αντλία που μεταφέρει ψυχρό νερό μέσω του κυκλώματος ψύξης και ψύχει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

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

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

του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας (μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει τον χώρο).

Ολόκληρο το σύστημα που περιγράφηκε, παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα:



Σχήμα:4 «Σύστημα θέρμανσης»

Πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να λάβουν χώρα τα πειράματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης, λήφθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα κοκκομετρίας $-250\mu\text{m}$. Για την εκτέλεση των πειραμάτων της πυρόλυσης και της καύσης με χρήση του θερμοζυγού πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες φάσεις:

- Τοποθέτηση της άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού
- Τοποθέτηση μιας ποσότητας (25mg περίπου) στην κάψα και ζύγιση του δείγματος
- Προγραμματισμός της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού με τις κατάλληλες παραμέτρους του πειράματος, που περιλαμβάνουν την αρχική θερμοκρασία, το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας, την τελική θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αντίδρασης.

- Εισαγωγή αερίου αζώτου ή αέρα, με ροή 30 mL/min και έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος που περιλάμβανε συγκεκριμένα στάδια.

Στάδια Προγράμματος Καύσης:

- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 110 °C με ρυθμό 10°C/min
- Παραμονή του δείγματος στους 110 °C για 15 λεπτά
- Θέρμανση από τους 110°C μέχρι τους 300°C με ρυθμό 3°C/min
- Θέρμανση από τους 300°C μέχρι τους 850°C με ρυθμό 10°C/min
- Παραμονή του δείγματος στους 850°C για 5 λεπτά
- Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

7.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση παρουσιάζει την περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε υγρασία, πτητικά συστατικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη και βιομάζας. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, τα κλαδιά ελιάς και η άγρια αγκινάρα εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών από τη λυματολάσπη και το λιγνίτη Μαυροπηγής, που κυμαίνονται από ~ 73 έως 78% κ.β. και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα 0,8 και 8% κ.β., αντίστοιχα. Η λυματολάσπη και ο λιγνίτης Μαυροπηγής έχουν παρόμοια περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (~ 58% κ.β.) και υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (~ 33% κ.β. και 20% κ.β., αντίστοιχα). Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας. Όπως φαίνεται, τα ποσοστά σε πτητικά, μόνιμο άνθρακα και υγρασία των μιγμάτων παίρνουν τιμές ενδιάμεσες των τιμών των αρχικών μεμονωμένων δειγμάτων.

Πίνακας 7.1-Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων (%επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος Άνθρακας
Λιγνίτης Μαυροπηγής (ΛΜ)	19,8	57,7	20	22,3
<i>Ενεργειακή καλλιέργεια</i>				
Άγρια αγκινάρα (Α)	8,3	72,6	8,2	17,2
<i>Αγροτικά υπολείμματα</i>				
Κλαδιά Ελιάς (Ε)	7,7	77,9	0,8	21,3
<i>Δημοτικά απόβλητα*</i>				
Λυματολάσπη(Λ)	7,0	57,6	32,8	9,7

* αεροξηραθέν

Πίνακας 7.2- Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες σε ποσοστά 30% κ.β. (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος Άνθρακας
ΛΜ/Ε	11,7	63,1	13,9	23
ΛΜ/Α	12,3	61	16,2	22,8
ΛΜ/Λ	13,3	56,8	23,5	19,7

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων των δειγμάτων, όπως είναι το υδρογόνο, ο άνθρακας, το άζωτο, το θείο και το οξυγόνο. Από τον Πίνακα 7.3 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των κλαδιών ελιάς και της άγριας αγκινάρας σε άνθρακα και υδρογόνο είναι υψηλότερη από αυτή του λιγνίτη, ενώ η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι χαμηλότερη της λυματολάσπης, με αποτέλεσμα την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. Επίσης, οι συγκεντρώσεις σε θείο και σε άζωτο αυτών των καυσίμων είναι πολύ χαμηλές, υποδηλώνοντας ότι η έκλυση SO_x και NO_x κατά την καύση δεν είναι ανησυχητική. Ωστόσο, τα ποσοστά του θείου και του αζώτου της λυματολάσπης είναι υψηλά, πράγμα που θα μπορούσε να είναι πρόβλημα κατά την καύση αυτών των υλικών χωρίς την πρόσληψη κατάλληλων μέτρων.

Πίνακας 7.3- Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (%επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Q(MJ/kg)	Τέφρα
Λιγνίτης							
Μαυροπηγής	42,7	3,3	1,7	0,9	31,9	15,9	20
Ενεργειακή καλλιέργεια							
Άγρια αγκινάρα	41,3	6,1	0,8	0,1	41,6	21,5	8,2
Αγροτικά υπολείμματα							
Κλαδιά Ελιάς	48,5	5,3	0,7	0,0	44,7	19,1	0,8
Δημοτικά απόβλητα							
Λυματολάσπη	35,0	6,1	4,5	1,9	19,7	14,5	32,8

Η θερμογόνο δύναμη είναι ένας επίσης πολύ σημαντικός δείκτης, ο οποίος δίνει άμεσα μια εικόνα για το κατά πόσο ένα υλικό είναι κατάλληλο για την παραγωγή ενέργειας. Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι το δείγμα της ενεργειακής καλλιέργειας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη, ενώ αμέσως επόμενο έρχεται το δείγμα των αγροτικών υπολειμμάτων. Τα κλαδιά ελιάς (αγροτικά υπολείμματα), έχουν μεγάλη θερμογόνο δύναμη που οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και στη μειωμένη περιεκτικότητα σε τέφρα. Η άγρια αγκινάρα (ενεργειακή καλλιέργεια), παρ' όλο που έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη, παρουσιάζει λίγο μικρότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, αλλά και μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο από τα κλαδιά ελιάς. Επίσης, η λυματολάσπη (δημοτικά απόβλητα) παρουσιάζει τη μικρότερη θερμογόνο δύναμη, λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα και της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε τέφρα, σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα. Τέλος, ο λιγνίτης, ενώ παρουσιάζει μια μέση περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα, παρουσιάζει και μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα, οπότε προκύπτει μια πιο χαμηλή θερμογόνο δύναμη παρόμοια με αυτή της λυματολάσπης.

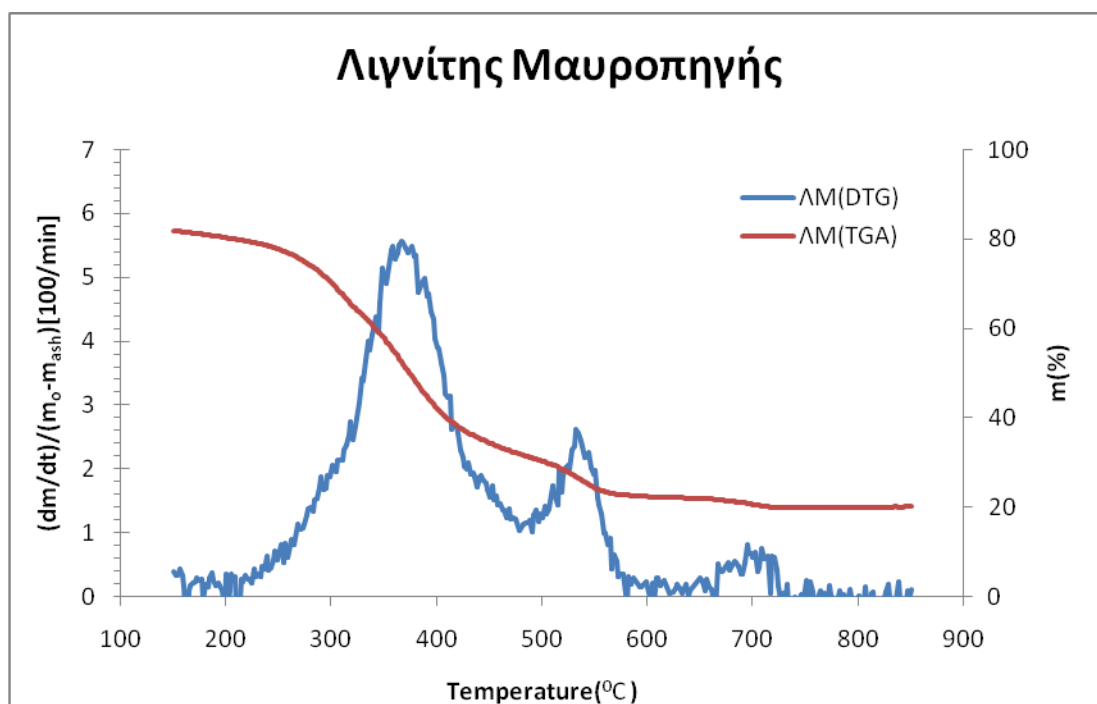
7.2 Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης

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

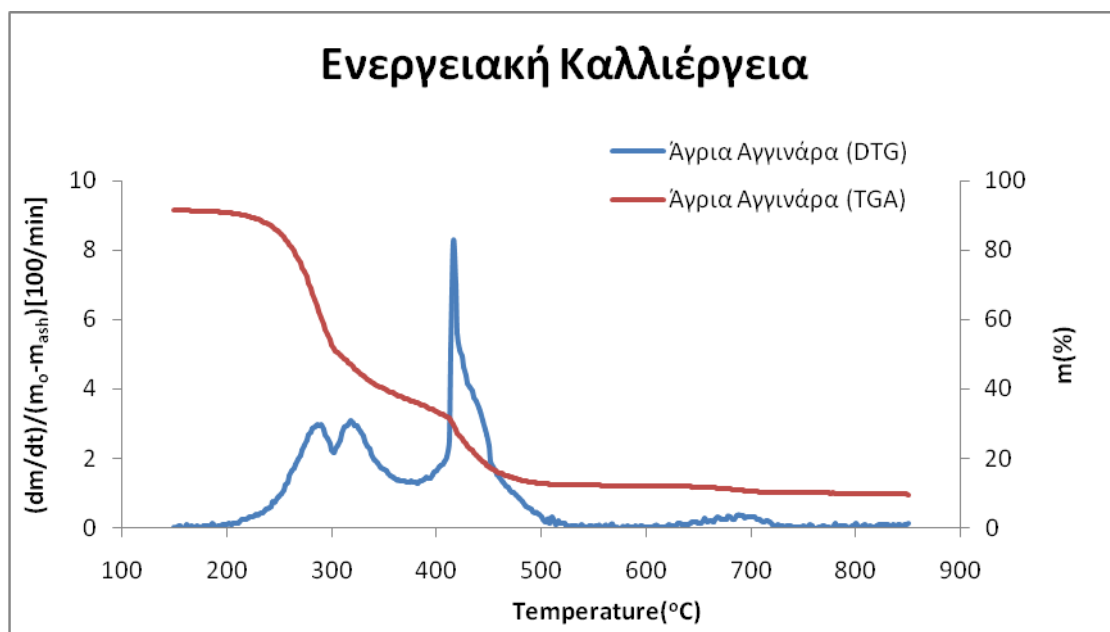
Είναι γνωστό ότι μέχρι τους 100°C απομακρύνεται η υγρασία από τα δείγματα. Στα Διαγράμματα 7.1-7.4, παρατηρούνται οι καμπύλες DTG και TGA των μεμονωμένων δειγμάτων λιγνίτη και βιομάζας. Στο Διάγραμμα 7.1 απεικονίζεται η καύση του λιγνίτη. Η κύρια αντίδραση ξεκινά μετά τους 200°C, με αποκορύφωμα στους 350-550°C, όπου παρατηρούνται δυο κορυφές που συνοδεύονται στη συνέχεια από μία σχεδόν επίπεδη 'ουρά'. Τα υλικά που παρουσιάζουν πάνω από μία κορυφές θεωρούνται περισσότερο ετερογενή. Η μικρή αιχμή που παρατηρείται στην 'ουρά', είναι πιθανό να οφείλεται στη διάσπαση μέρους ανόργανων ουσιών και ειδικότερα των ανθρακικών ορυκτών [77]. Στο Διάγραμμα 7.2 απεικονίζεται η καύση της ενεργειακής καλλιέργειας (άγρια αγκινάρα) και στο Διάγραμμα 7.3 απεικονίζεται η καύση του αγροτικού υπολείμματος (κλαδιά ελιάς). Οι καμπύλες των διαγραμμάτων αυτών διαχωρίζονται σε δύο φάσεις, με την πρώτη στην περιοχή από 200-400°C και τη δεύτερη στην περιοχή από 400-550°C. Τα κλαδιά ελιάς και η άγρια αγκινάρα παρουσιάζουν διτροπικές καμπύλες DTG στην πρώτη φάση, κάτι το οποίο αντικατοπτρίζει την ύπαρξη δομών διαφορετικής αντιδραστικότητας. Σύμφωνα με προηγούμενη εργασία [96], είναι γενικά αποδεκτό ότι η απώλεια μάζας κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης αποδίδεται στην ολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν στην ολική αποσύνθεση της κυτταρίνης και στη μερική αποσύνθεση της λιγνίνης, η θερμική αποικοδόμηση της οποίας είναι γνωστό ότι λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύτερο φάσμα θερμοκρασίας [78-80]. Η δεύτερη φάση αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της υπόλοιπης λιγνίνης και στην καύση των υπολειμματικών πτητικών και του εξανθρακώματος. Το πιο δραστικό καύσιμο κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης είναι τα κλαδιά ελιάς, ενώ το πιο δραστικό καύσιμο κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης είναι η άγρια αγκινάρα, λαμβάνοντας υπόψη ότι το ύψος της κορυφής DTG είναι ευθέως ανάλογο προς την αντιδραστικότητα, ενώ η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ύψος της κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την αντιδραστικότητα [81]. Στο Διάγραμμα 7.4 απεικονίζεται η καύση του δημοτικού αποβλήτου (λυματολάσπη). Η κύρια αντίδραση ξεκινά μετά τους

200°C, με αποκορύφωμα στους 300-600°C, όπου παρατηρούνται τρεις αιχμές, που συνοδεύονται στη συνέχεια από μία σχεδόν επίπεδη ‘ουρά’.

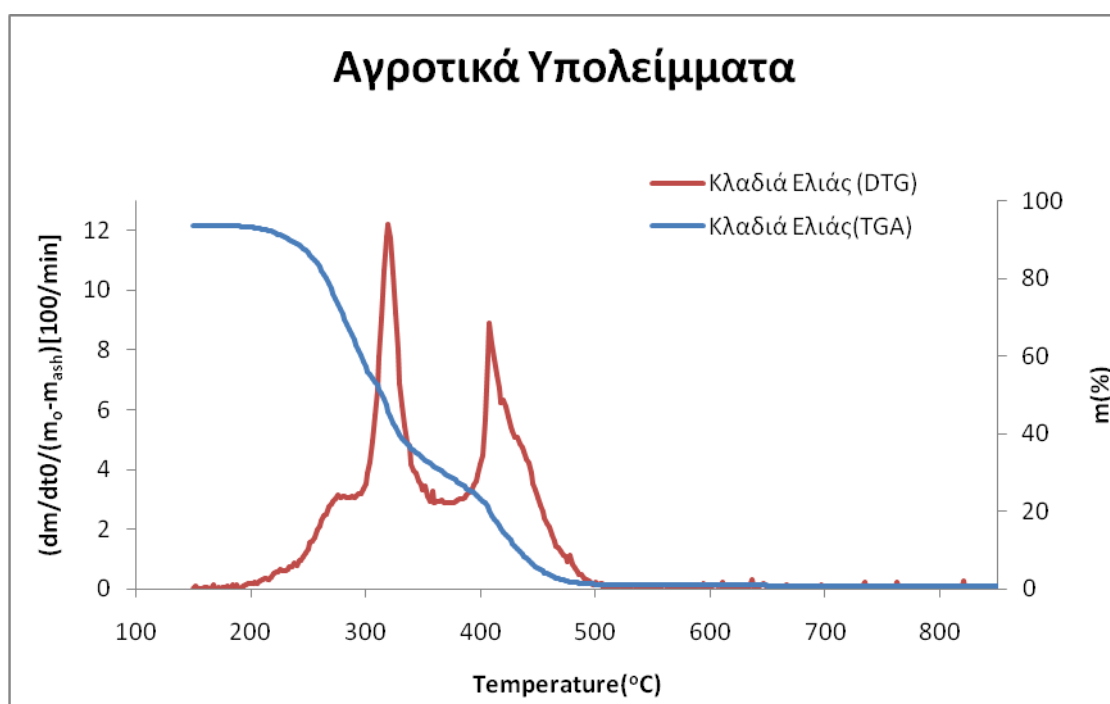
Η λυματολάσπη και ο λιγνίτης εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από την καύση των υπολειμμάτων ξυλόδους βιομάζας, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα. Για τη λυματολάσπη, η οποία είναι ένα πιο ετερογενές υλικό, είναι προφανές ότι το δεύτερο στάδιο, που αναφέρθηκε παραπάνω, εκτείνεται μέχρι τους 750°C. Η καύση των υπολειμματικών πτητικών και του εξανθρακώματος πραγματοποιείται με υψηλό ρυθμό μεταξύ 400 και 550°C και με αργό ρυθμό μεταξύ 550 και 750°C. Ο λιγνίτης Μαυροπηγής αποτελείται από δύο συστατικά με διαφορετική αντιδραστικότητα, ένα υλικό υψηλής αναφλεξιμότητας μεταξύ 300 και 500°C, όπου η πλειονότητα των πτητικών συστατικών απελευθερώθηκαν και κάηκαν και ένα υλικό χαμηλής αναφλεξιμότητας μεταξύ 500 και 750°C. Ως εκ τούτου, είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί αν τα υλικά βιομάζας θα μπορούσαν να αυξήσουν το ρυθμό καύσης του λιγνίτη κατά την ανάμειξη με αυτόν.



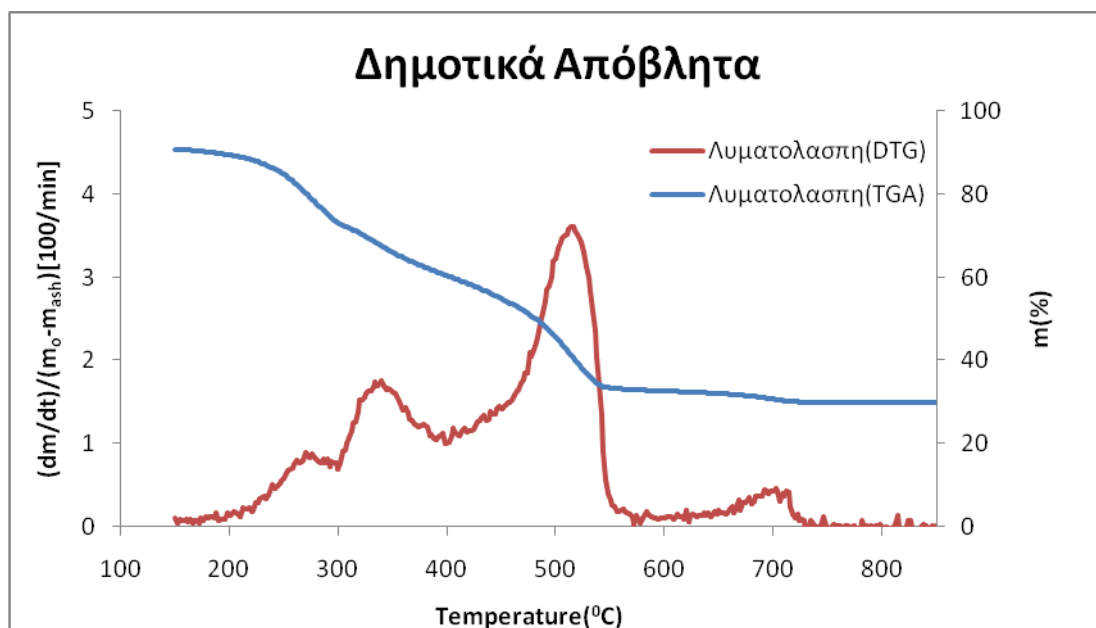
Διάγραμμα 7.1 - DTG και TGA καύσης λιγνίτη



Διάγραμμα 7.2 - DTG και TGA καύσης ενεργειακής καλλιέργειας



Διάγραμμα 7.3 - DTG και TGA καύσης αγροτικών υπολειμμάτων



Διάγραμμα 7.4 - DTG και TGA καύσης δημοτικών αποβλήτων

Με βάση τα διαγράμματα καύσης των δειγμάτων, υπολογίστηκαν ο μέγιστος ρυθμός καύσης ($R_{\max}$) και ο αντίστοιχος χρόνος ($t_{\max}$), και η αντίστοιχη θερμοκρασία ($T_{\max}$), ο μέσος ρυθμός καύσης (R_{av}), η θερμοκρασία (T_f) και ο χρόνος πλήρους καύσης (t_f) των δειγμάτων. Αυτά τα χαρακτηριστικά καύσης συνοψίζονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4-Δεδομένα καύσης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	Τέφρα (%επί ξηρού)	$R_{\max}$ ($10^2/\text{min}$)	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	R_{av} ($10^2/\text{min}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	t_f (min)
Λιγνίτης Μαυροπηγής(ΛΜ)	20	5,5	367,6	0,83	752	73,6
Ενεργειακή καλλιέργεια Άγρια αγγινάρα (Α)	8,2	11,0	414,5	1,9	525	50,9
Αγροτικά υπολλείματα Κλαδιά Ελιάς (Ε)	0,8	8,8	319,6	2,2	517	50,1

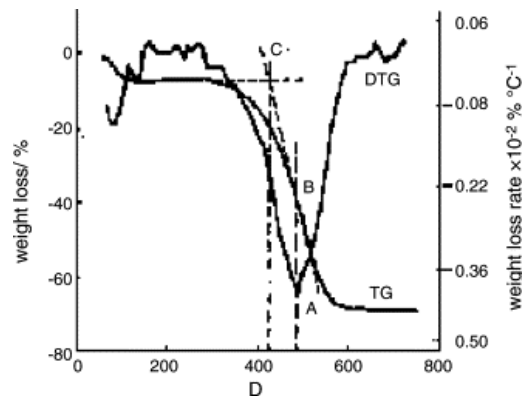
<i>Δημοτικά απόβλητα</i>						
Λυματολάσπη(Λ)	32,8	5,4	515,5	1,4	732	71,6

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, η άγρια αγκινάρα (ενεργειακή καλλιέργεια) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρυθμό καύσης. Τον αμέσως επόμενο ρυθμό καύσης τον παρουσιάζουν τα κλαδιά ελιάς (αγροτικά υπολείμματα). Η λυματολάσπη (δημοτικά απόβλητα) παρουσιάζει σχεδόν τον ίδιο ρυθμό καύσης με το λιγνίτη, ο οποίος είναι και ο μικρότερος ρυθμός όλων των δειγμάτων. Επίσης, φαίνεται ότι η άγρια αγκινάρα και τα κλαδιά ελιάς, καίγονται πλήρως σε ένα εύρος θερμοκρασιών 517-525°C, σε αντίθεση με τη λυματολάσπη και το λιγνίτη, των οποίων η καύση απαιτεί μεγαλύτερες θερμοκρασίες (732-752 °C) και περισσότερο χρόνο (73,6-71,6min).

Υπολογισμός σημείου ανάφλεξης από καμπύλες καύσης

Το σημείο ανάφλεξης είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, η οποία έχει άμεση σχέση με την αντιδραστικότητα του δείγματος. Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης προσδιορίστηκε από το διάγραμμα Μάζας– Θερμοκρασίας με καμπύλες TGA και DTG του κάθε υλικού, με τη διαδικασία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5. Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης ακολουθήθηκε η μέθοδος των εφαπτομένων [77].

Φέρεται ευθεία κάθετη, η οποία να περνά από την πρώτη κορυφή της καμπύλης DTG, που να συναντά και την καμπύλη TGA (σημείο B στο Σχήμα 5). Στη συνέχεια, από το σημείο B φέρεται εφαπτομένη στην καμπύλη TGA. Επίσης, φέρεται ευθεία οριζόντια που να περνά από το αρχικό επίπεδο της καμπύλης TGA και προεκτείνεται μέχρι να συναντήσει την εφαπτομένη (σημείο C στο Σχήμα 5). Από το σημείο C, όπου τέμνονται η οριζόντια ευθεία και η εφαπτομένη της καμπύλης TGA, φέρεται κάθετη. Το σημείο όπου η κάθετη αυτή συναντά τον άξονα x (άξονας θερμοκρασιών) συμβολίζεται στο Σχήμα 5 με D και δίνει τη θερμοκρασία ανάφλεξης.



Σχήμα:5 «Προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης»

Δείκτες Καύσης και Ανάφλεξης

Στα πειράματα επιλέχθηκε ο δείκτης καύσης, S , για την αξιολόγηση της καύσης [79], καθώς και ο δείκτης ανάφλεξης, D , για την αξιολόγηση της ανάφλεξης των υλικών [80]. Ο υπολογισμός των δεικτών καύσης και ανάφλεξης έγινε με τους εξής τύπους:

$$S = \frac{R_{max} \cdot R_{av}}{T_i^2 \cdot T_f}, \quad D = \frac{R_{max}}{t_{max} \cdot t_i}$$

Όπου:

T_i = θερμοκρασία ανάφλεξης ($^{\circ}\text{C}$)

t_i = χρόνος που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανάφλεξης (min)

T_f = θερμοκρασία πλήρους καύσης ($^{\circ}\text{C}$)

R_{av} = μέσος ρυθμός καύσης (min^{-1})

R_{max} = μέγιστος ρυθμός καύσης (min^{-1})

t_{max} = χρόνος που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό καύσης (min)

Από τον Πίνακα 7.5 είναι προφανές ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης των δειγμάτων βιομάζας είναι μικρότερη από αυτή του λιγνίτη. Αυτό αποδίδεται στην μεγαλύτερη ποσότητα των πτητικών και στη ενέργεια που απελευθερώνεται από αυτά, καθώς και την υψηλότερη αναλογία H/C (Πίνακας 7.3) των καυσίμων βιομάζας. Η γρηγορότερη ανάφλεξη της λυματολάσπης από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το υλικό αυτό περιέχει συστατικά που αποσυντίθενται πιο εύκολα και έχει την υψηλότερη αναλογία H/C.

Ο δείκτης ανάφλεξης D στον Πίνακα 7.5 συμφωνεί με τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας ανάφλεξης. Επίσης, οι τιμές του δείκτη S καύσης δείχνουν

την ίδια τάση με τις τιμές του D. Οι υψηλότερες τιμές φανερώνουν μεγαλύτερη απόδοση κατά την ανάφλεξη και καύση.

Πίνακας 7.5- Δείκτες καύσης και ανάφλεξης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	T _i (⁰ C)	t _i (min)	D*10 ⁵	S*10 ¹¹
ΛΜ	297,3	38,2	3,1	0,68
A	267,9	31,1	6,8	5,5
E	258	30,6	6,85	5,6
Λ	238,7	26,5	6,3	1,8

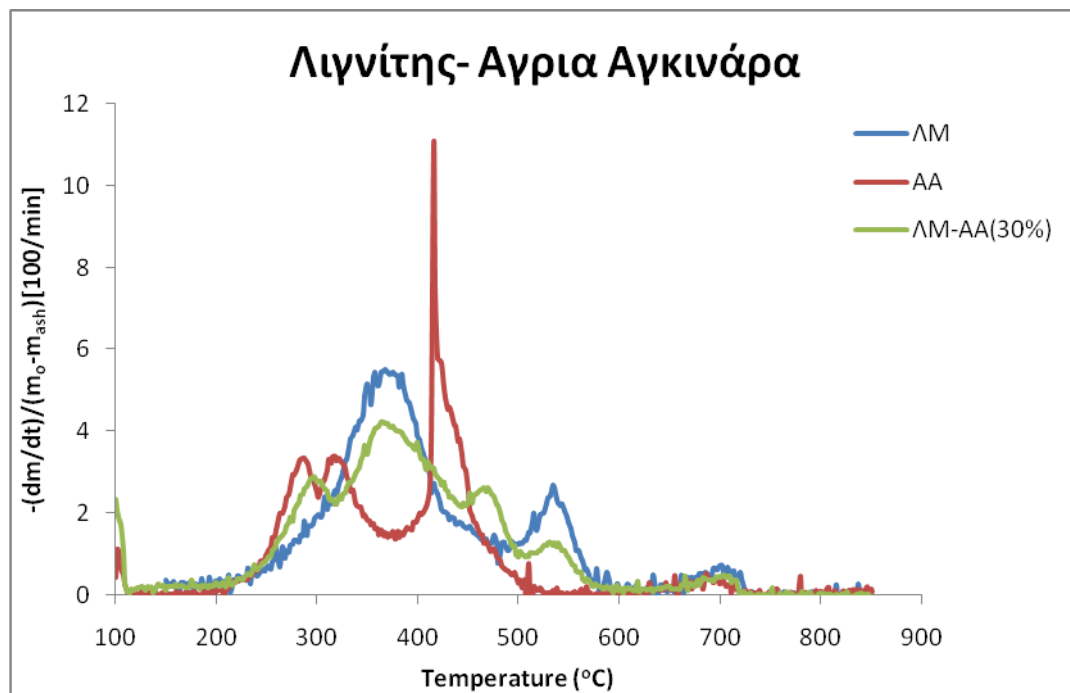
7.3 Χαρακτηριστικά Καύσης Μιγμάτων Λιγνίτη-Βιομάζας

Τα Διάγραμματα 7.5-7.7 παρουσιάζουν τις καμπύλες καύσης των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας. Παρατηρείται ότι οι θέσεις των κορυφών των β –

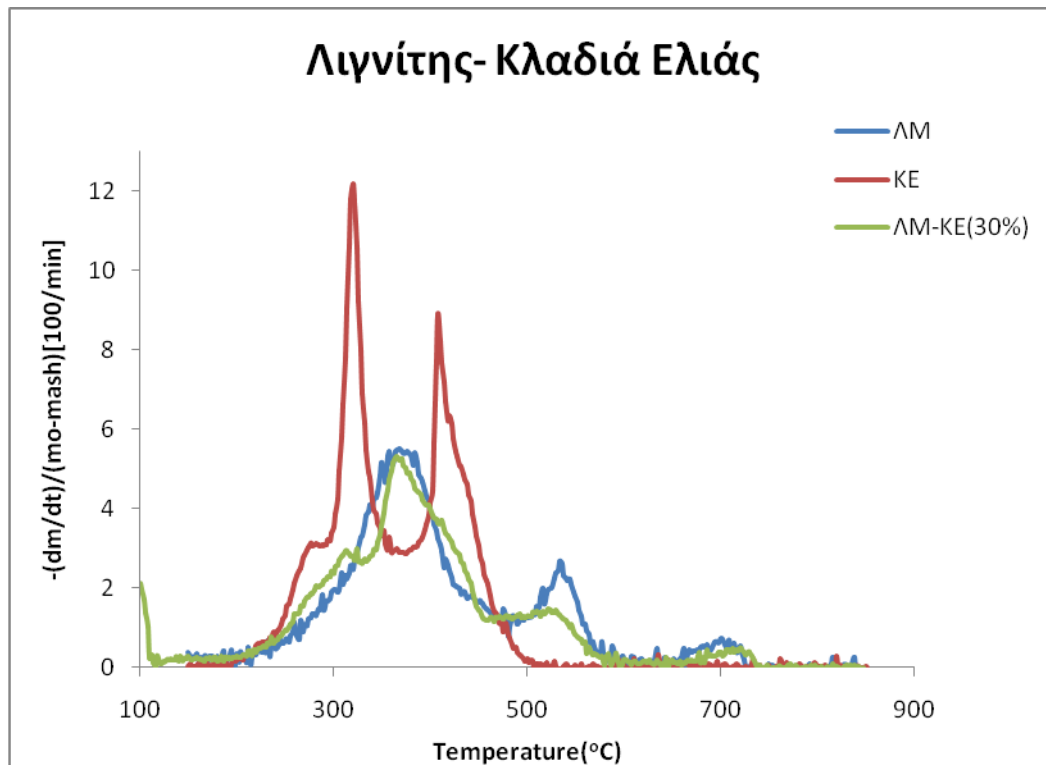
μιγμάτων βρίσκονται ενδιάμεσα με εκείνες που αντιστοιχούν σε κάθε συστατικό του μίγματος, παραμένοντας όμως κοντά σε αυτή του λιγνίτη. Η συνεισφορά της βιομάζας και του λιγνίτη είναι εμφανής στη καμπύλη του μίγματος, η οποία βρίσκεται μεταξύ των καμπυλών των επιμέρους καυσίμων. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, η συμπεριφορά του μίγματος κατά την καύση του μπορεί να προβλεφθεί από τη συμπεριφορά του κάθε καυσίμου ξεχωριστά.

Η προσεγγιστική ανάλυση των μιγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.6 ενώ οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης στους Πίνακες 7.7 και 7.8. Από τα δεδομένα καύσης (Πίνακας 7.7) είναι προφανές, ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης των μιγμάτων είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη της βιομάζας, υποδεικνύοντας ότι τα δύο καύσιμα αναφλέγονται ανεξάρτητα όταν αναμιγνύονται. Οι δείκτες ανάφλεξης και καύσης έχουν βελτιωθεί με την προσθήκη βιομάζας στο λιγνίτη και παραμένουν κοντά στις σταθμισμένες

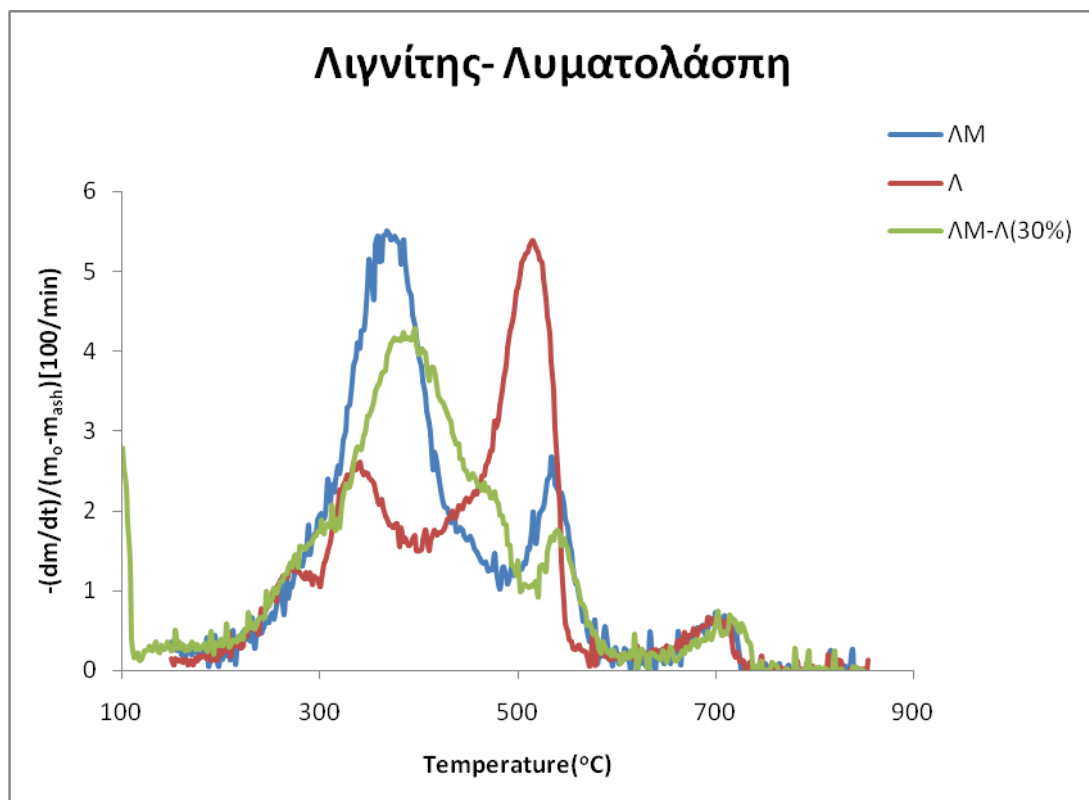
μέσες τιμές. Το ίδιο συμβαίνει και για τη τελική θερμοκρασία και το τελικό χρόνο καύσης των μιγμάτων. Ως εκ τούτου, ένα πιο αντιδραστικό καύσιμο, όπως η βιομάζα, θα μπορούσε να βελτιώσει την καύση του λιγνίτη [82,83].



Διάγραμμα 7.5 - DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη- Αγριας Αγκινάρα



Διάγραμμα 7.6 - DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη- Κλαδιών Ελιάς



Διάγραμμα 7.7 - DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη- Λυματολάσπης

Πίνακας 7.6- Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες σε ποσοστά 30% κ.β. (%επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος Ανθρακας
ΛΜ/Ε	11,7	63,1	13,9	23
ΛΜ/Α	12,3	61	16,2	22,8
ΛΜ/Λ	13,3	56,8	23,5	19,7

Πίνακας 7.7- Δεδομένα καύσης μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες σε ποσοστά 30% κ.β.

Δείγμα	$R_{\max}$ ($10^2/\text{min}$)	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	R_{av} ($10^2/\text{min}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	t_f (min)
ΛΜ/Ε	5,4	365,7	0,95	736,7	72,1
ΛΜ/Α	4,6	365,0	1,08	720,2	70,5
ΛΜ/Λ	4,4	384,6	1,1	750	73,4

* τιμές επί ξηρού

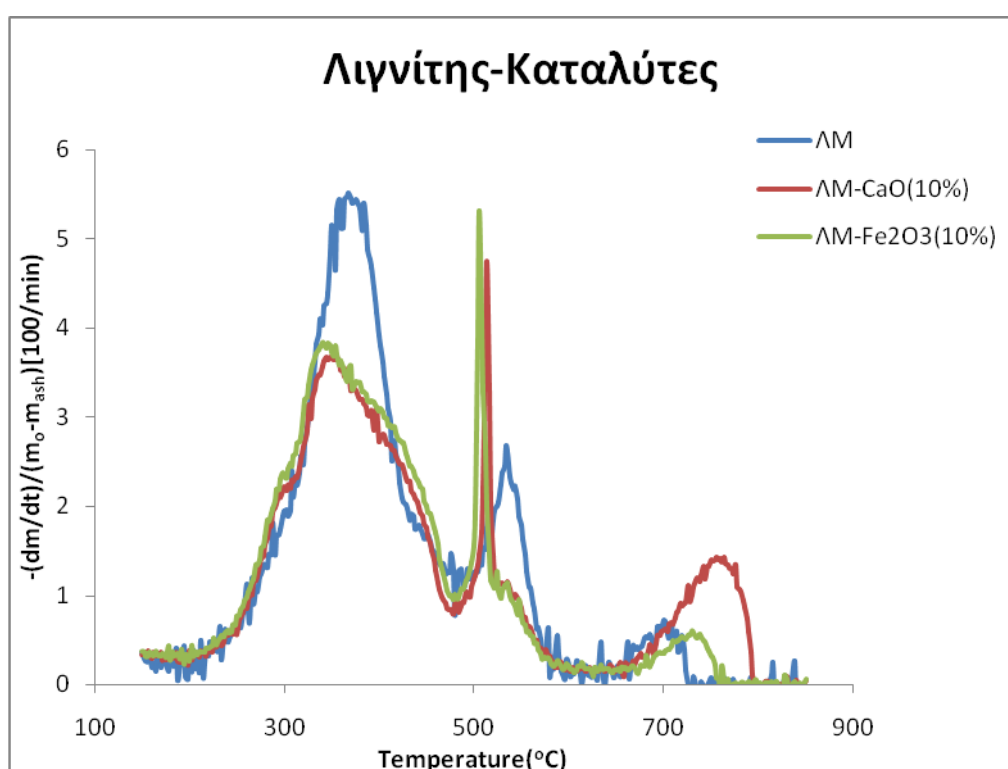
Πίνακας 7.8- Δείκτες ανάφλεξης και καύσης μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες σε ποσοστά 30% κ.β.

Δείγμα	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	t_i (min)	$D \cdot 10^5$	$S \cdot 10^{11}$
ΛΜ/Ε	264	31,6	3,7	1,00
ΛΜ/Α	262,6	31,4	3,2	1,00
ΛΜ/Λ	237,8	26,5	3,5	1,14

7.4 Επίδραση Καταλυτών στα Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων

Λιγνίτης Μαυροπηγής

Η επίδραση των διαφορετικών καταλυτών στην ανάφλεξη και τη καύση του λιγνίτη Μαυροπηγής προκύπτει από το Διάγραμμα 7.8, 7.9 και το Διάγραμμα 7.16 του παραρτήματος και από του Πίνακες 7.9-7.11.



Διάγραμμα 7.8- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη με καταλύτες σε ποσοστό 10%

Πίνακας 7.9- Δείκτες καύσης και ανάφλεξης λιγνίτη Μαυροπηγής με καταλύτες

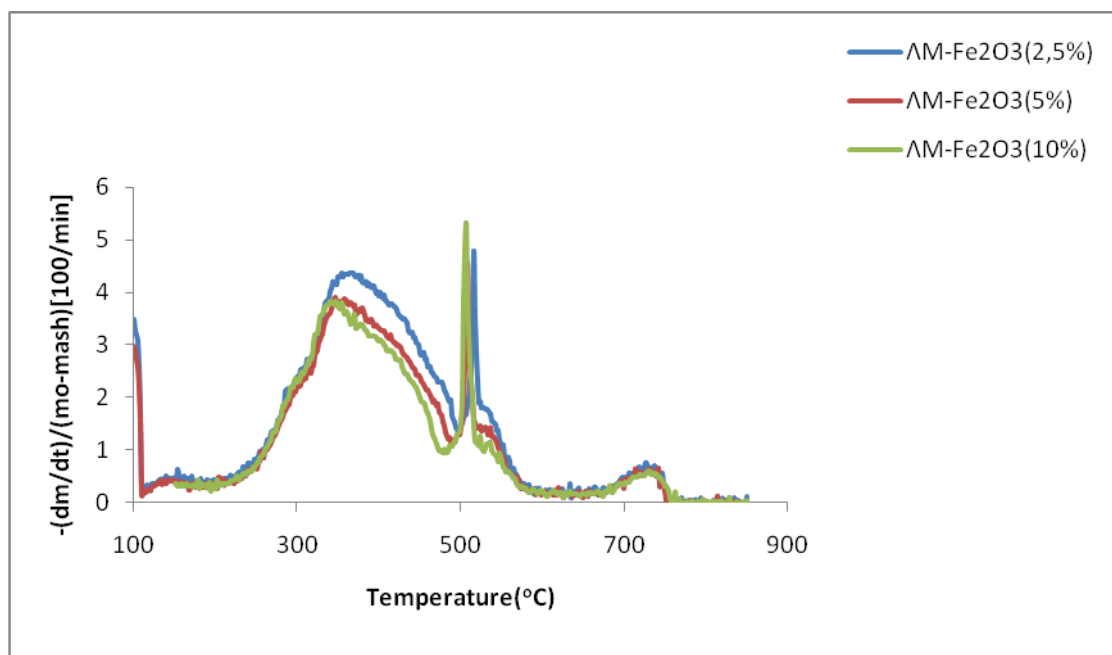
Δείγμα	T _i (⁰ C)	t _i (min)	D*10 ⁵	S*10 ¹¹
ΛΜ	297,3	38,2	3,1	0,68
ΛΜ-CaO	253,9	29	4,2	1,0
ΛΜ-CuO	266,9	33,6	2,6	0,8
ΛΜ-FeCl ₃	251,1	29,1	4,8	1.4
ΛΜ-LiCl ₃	283,7	35,5	2,3	0,9
ΛΜ-MgO	272,9	33,3	3,1	0,9
ΛΜ-NaCl	259,2	30,6	3,6	1,1
ΛΜ-TiO ₂	266,9	31,9	3,0	0,8
ΛΜ-V ₂ O ₅	259,2	30,4	4,1	1,7

*ποσοστό καταλύτη 10% κ.β

Πίνακας 7.10- Δεδομένα καύσης λιγνίτη Μαυροπηγής με καταλύτες

Δείγμα	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (°C)	t _f (min)
ΛΜ	367,6	5,5	0,83	752	73,6
ΛΜ-CaO	514	5,5	0,93	765	74,9
ΛΜ-CuO	357,7	3,9	1,1	751	73,5
ΛΜ- Fe ₂ O ₃	504	6,2	1,08	746	73
ΛΜ-LiCl ₃	491,7	4,9	1,13	751	73,5
ΛΜ-MgO	361,6	4,7	1,09	745	72,9
ΛΜ-NaCl	501	5,7	1,1	750	73,4
ΛΜ-TiO ₂	518	4,2	1,06	750	73,4
ΛΜ-V ₂ O ₅	510	7,7	1,08	736	72

*ποσοστό καταλύτη 10% κ.β



Διάγραμμα 7.9- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη Μαυροπηγής με καταλύτη σε ποσοστά 2,5% - 5% - 10%

Πίνακας 7.11- Επίδραση ποσότητας καταλύτη στα δεδομένα καύσης λιγνίτη Μαυροπηγής με καταλύτες

Δείγμα	T _i (⁰ C)	t _i (min)	T _{max} (⁰ C)	R _{max} (10 ² /min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (⁰ C)	t _f (min)
ΛΜ	297,3	38	367,6	5,4	0,83	752	73,6
ΛΜ- Fe ₂ O ₃ (2,5%)	278,4	34,4	515,4	4	0,9	754,5	73,8
ΛΜ- Fe ₂ O ₃ (5%)	256,1	30,4	506,6	5	1,01	752	73,6
ΛΜ- Fe ₂ O ₃ (10%)	251,1	29,1	504	6,2	1,08	746	73
ΛΜ- CaO (2,5%)	263	31,5	516	5.3	0,9	769	75,3
ΛΜ- CaO							

(5%)	261	31,6	514	5,2	1,01	767	75,1
ΛΜ-CaO (10%)	253,9	29	514	5,5	0,93	765	74,9

Όπως προκύπτει, όλοι οι καταλύτες βοήθησαν στη μείωση της θερμοκρασίας ανάφλεξης του λιγνίτη ως ένα βαθμό. Η μείωση αυτή κυμαίνεται σε ένα εύρος από 31 – 43°C. Αυτό εξηγείται από την αύξηση της έκλυσης πτητικών συστατικών. Θεωρείται ότι οι καταλύτες εμποδίζουν τον σχηματισμό σταθερών χημικών ενώσεων, επιταχύνουν την αποδόμηση των υδρογονανθράκων και αποδυναμώνουν το δεσμό C-C μέσω ενός μηχανισμού μεταφοράς οξυγόνου, μειώνοντας έτσι την ενέργεια ενεργοποίησης για τις πολύπλοκες αντιδράσεις πυρόλυσης [82,84]. Έτσι, με την παρουσία καταλυτών, οι συγκεντρώσεις των πτητικών αερίων γύρω από τα σωματίδια του λιγνίτη είναι υψηλότερες, με αποτέλεσμα να μπορεί να συμβεί ανάφλεξη νωρίτερα.

Εν συνεχεία, ο Πίνακας 7.10 δείχνει ότι, με την προσθήκη καταλύτη (με εξαίρεση το CaO) οι θερμοκρασίες πλήρους καύσης μειώνονται. Με εξαίρεση τα δείγματα λιγνίτη/CuO και λιγνίτη/MgO, η θέση της μέγιστης θερμοκρασίας ελήφθη κατά το δεύτερο στάδιο της καύσης, στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, ο ρυθμός καύσης του δεύτερου σταδίου διπλασιάστηκε ή αυξήθηκε ακόμα περισσότερο (Διάγραμμα:7.16-Παράρτημα). Κατά συνέπεια, για τους περισσότερους καταλύτες, οι δείκτες D και S βελτιώθηκαν σημαντικά. Ως εκ τούτου, οι καταλύτες αυξάνουν τη μεταφορά οξυγόνου στην επιφάνεια του άκαυστου άνθρακα, όταν μειώνεται η έκλυση των πτητικών και αυξάνεται η επίδραση της τέφρας στην επιβράδυνση της καύσης.

Αν και η επίδραση του κάθε καταλύτη στη θερμοκρασία ανάφλεξης δεν ήταν τόσο μεγάλη, η επίδραση στο ρυθμό καύσης και τη θερμοκρασία ήταν πιο σαφής. Μεταβατικά μεταλλικά οξείδια όπως το V_2O_5 και το Fe_2O_3 ενίσχυσαν σε μεγαλύτερο βαθμό τη διεργασία καύσης απ' ό,τι τα αλκάλια και οι ενώσεις αλκαλικών γαιών. Ο πιο ενεργός καταλύτης ήταν το V_2O_5 , ωστόσο, περίπου στους 650°C επήλθε τήξη, με αποτέλεσμα να δημιουργήσει πρόβλημα στην πειραματική συσκευή. Το φαινόμενο αυτό υποστηρίζεται και από προηγούμενες μελέτες [85]. Μεταξύ των οξειδίων των αλκαλικών γαιών, το CaO αποδείχθηκε πιο ενεργό, ενώ, μεταξύ των χλωριούχων αλκαλικών αλάτων το NaCl έδειξε υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα από το LiCl,

αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί με προηγούμενες έρευνες [86]. Όσον αφορά στη θερμοκρασία ανάφλεξης και στα χαρακτηριστικά της καύσης, η σχετική δραστηριότητα των διαφόρων καταλυτών που μελετήθηκαν ήταν με την ακόλουθη σειρά $V_2O_5 > Fe_2O_3 > CaO > NaCl > MgO > TiO_2 > CuO > LiCl$.

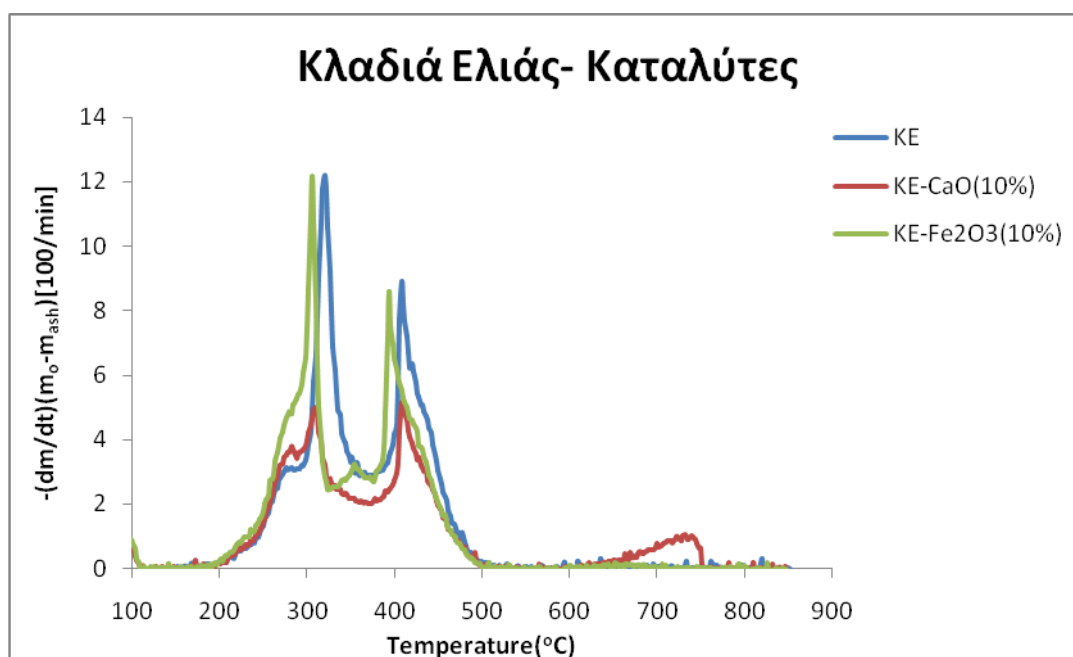
Εκτός από τον τύπο του καταλύτη, είναι επίσης σημαντικό για την καύση και η ποσότητα του καταλύτη. Ο Πίνακας 7.11 δείχνει ότι, όταν το ποσοστό του καταλύτη αυξήθηκε από 2,5 έως 10% κ.β., η απόδοση των καταλυτών ήταν καλύτερη, δεδομένου ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης, η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μέγιστη κορυφή DTG, η θερμοκρασία πλήρους καύσης και ο αντίστοιχος χρόνος μειώθηκαν προοδευτικά, ενώ ο ρυθμός καύσης επίσης αυξήθηκε. Ως εκ τούτου, το ποσοστό του καταλύτη για τα πιο δραστικά οξείδια του σιδήρου και του ασβεστίου επιλέχθηκε να είναι 10% κ.β. για τις επόμενες δοκιμές, λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι, για αυτή την ποσότητα του καταλύτη, η θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη Μαυροπηγής ήταν πιο κοντά σε εκείνη των υπό μελέτη υλικών βιομάζας. Επιπρόσθετα, τα οξείδια του σιδήρου και του ασβεστίου δεν αναμένεται να προκαλέσουν λειτουργικά προβλήματα σε λέβητες, όπως οι επικαθίσεις και οι επισκωριώσεις ή η διάβρωση [78,87].

Βιομάζες

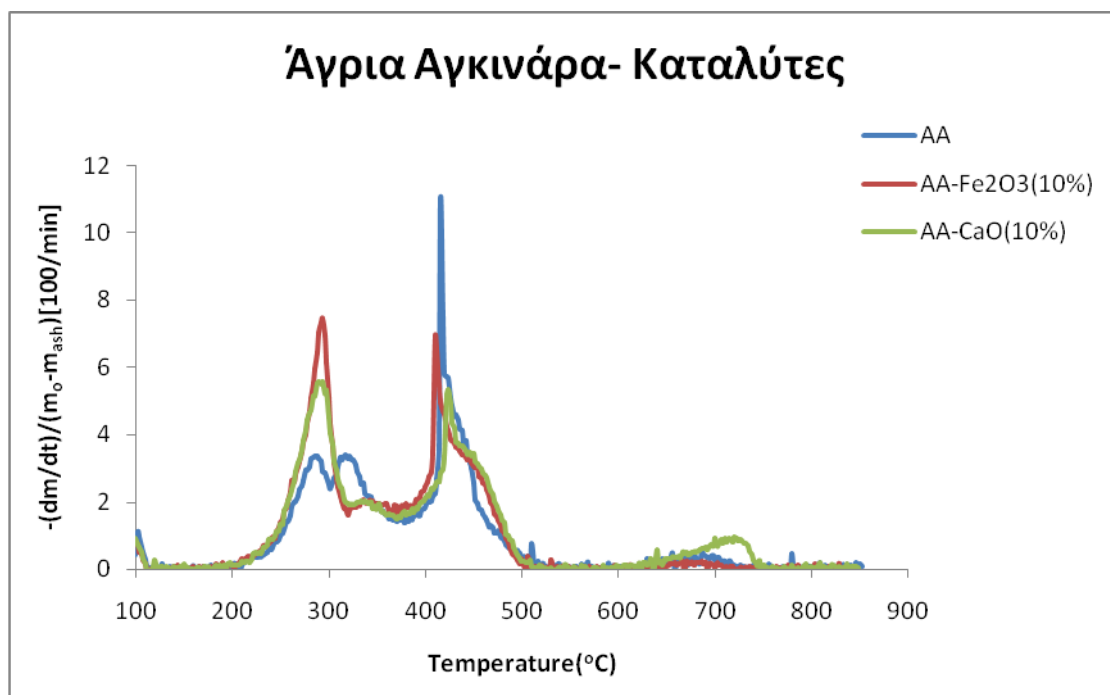
Η προσθήκη καταλυτών, όπως το CaO και το Fe_2O_3 , στα καύσιμα βιομάζας δεν άλλαξε ουσιαστικά τη θερμοκρασία ανάφλεξης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.12 (δοκιμές με διαφορετικούς καταλύτες είχαν επίσης την ίδια επίδραση, Πίνακας 7.18 Παράρτημα).]. Όσον αφορά τους δείκτες ανάφλεξης και καύσης, από τον Πίνακα 7.12, μπορεί να παρατηρηθεί ότι αυτοί οι δείκτες μειώθηκαν με την προσθήκη καταλύτη στη βιομάζα. Αυτό οφείλεται στη πτώση του ρυθμού καύσης.

Ωστόσο, ο Πίνακας 7.13 δείχνει ότι η μέγιστη θερμοκρασία καύσης έχει μετατοπισθεί σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές, μεταξύ 12 και 123°C, ενώ η μετατόπιση ήταν αξιοσημείωτη στην περίπτωση της άγριας αγκινάρας. Παρ' όλα αυτά, ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης, με εξαίρεση τα κλαδιά ελιάς παρουσία των καταλυτών Fe_2O_3 και V_2O_5 , μειώθηκε με την ενσωμάτωση των καταλυτών. Επομένως, φαίνεται ότι οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αύξησαν την ευαισθησία των αντιδράσεων σε ατμόσφαιρα αέρα για τα

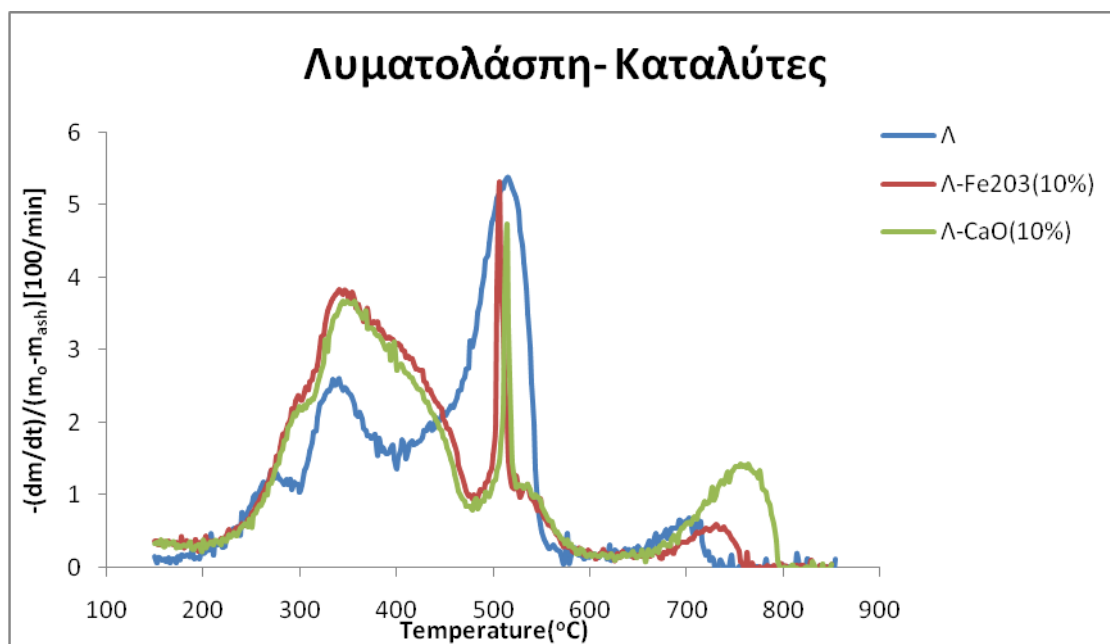
καύσιμα βιομάζας, σε σύγκριση με εκείνη χωρίς την παρουσία καταλυτών. Το Fe_2O_3 έδειξε μια καλύτερη απόδοση από ό, τι το CaO για τη διεργασία καύσης. Η κορυφή στους 725°C στο Διάγραμμα 7.10 αντιστοιχεί στην αποσύνθεση μέρους του CaCO_3 , το οποίο σχηματίστηκε με αντίδραση του CaO με αέριο CO_2 και δεν παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της καύσης της άγριας αγκινάρας. Στην περίπτωση της λυματολάσπης (Διάγραμμα 7.12), η κορυφή αυτή ήταν περισσότερο εμφανής, διότι η βιομάζα, περιλάμβανε $\sim 35\%$ CaCO_3 στη τέφρα της [90].



Διάγραμμα 7.10- DTG καύσης μίγματος Κλαδιών Ελιάς με καταλύτες σε ποσοστό 10%



Διάγραμμα 7.11- DTG καύσης μίγματος Άγριας Αγκινάρας με καταλύτες σε ποσοστό 10%



Διάγραμμα 7.12- DTG καύσης μίγματος Λυματολάσπης με καταλύτες σε ποσοστό 10%

Πίνακας 7.12- Δείκτες καύσης και ανάφλεξης βιομάζας με καταλύτες

Δείγμα	T _i (⁰ C)	t _i (min)	D*10 ⁵	S*10 ¹¹
Άγρια αγγινάρα(A)	267,9	31,1	6,8	5,6
A-CaO	268,7	32,6	4,8	1,0
A- Fe₂O₃	263,1	31,6	6	2,1
A-V₂O₅	268,8	32,6	3,5	1,4
Κλαδιά ελιάς(E)	258	30,6	6,8	5,6
E-CaO	252,5	29,2	3,6	1,1
E- Fe₂O₃	259,3	30,7	7,6	2,6
E-V₂O₅	245	28	11,3	3,6
Λυμματολόσπη(Λ)	238,7	26,5	6,3	1,8
Λ-CaO	237	26,4	3,0	1,2
Λ- Fe₂O₃	238,8	26,7	3,7	1,5
Λ-V₂O₅	239	26,7	3,1	1,2

*ποσοστό καταλύτη 10% κ.β

Συμπερασματικά, το Fe₂O₃ και το CaO δεν έδειξαν καταλυτική ενεργότητα για την καύση των δειγμάτων βιομάζας (Πίνακας 7.12), αλλά επηρέασαν τη θερμοκρασιακή ευαισθησία της διεργασίας της καύσης. Προηγούμενες μελέτες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιοι καταλύτες,

αναφέρουν ότι μειώθηκε η θερμοκρασία ανάφλεξης και ευνοήθηκε η καύση του σιταριού, του άχυρου του ρυζιού και των δημοτικών αποβλήτων, παρ' όλο που η καταλυτική τους δράση δεν ήταν μεγάλη [85,83].

Πίνακας 7.13- Δεδομένα καύσης βιομάζας με καταλύτες

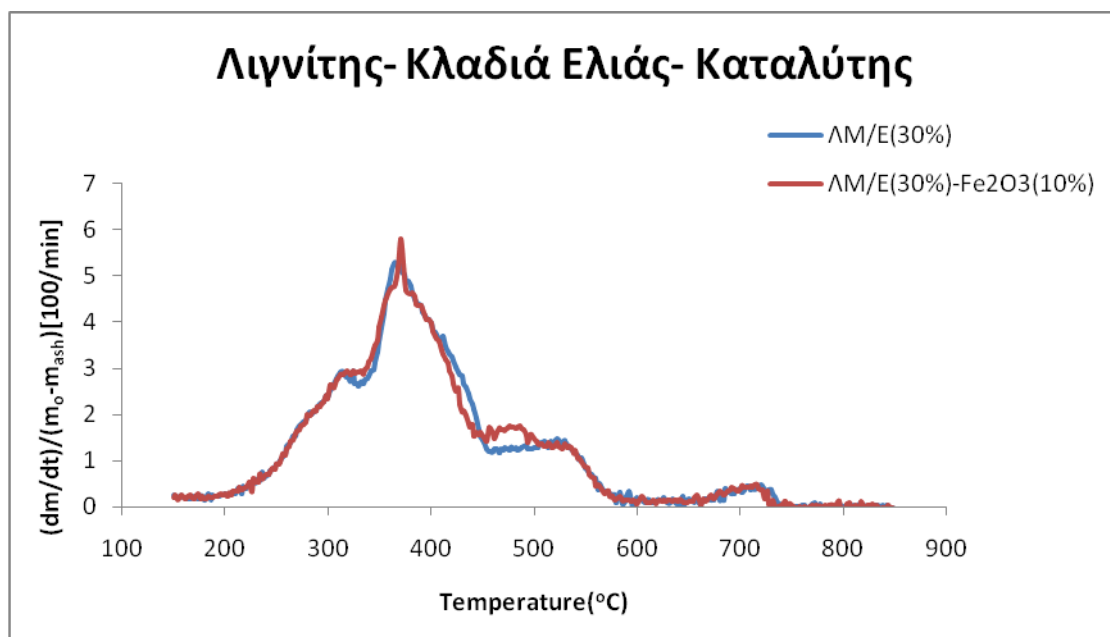
Δείγμα	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (°C)	t _f (min)
Άγρια αγγινάρα(A)	414,5	11	1,9	525	50,9
A-CaO	291,6	5,7	0,98	748	73,2
A-Fe₂O₃	292,6	7,5	0,99	510	49,4
A-V₂O₅	293,6	5,9	0,97	549,3	53,3
Κλαδιά ελιάς(E)	319,6	8,8	2,2	517	50,1
E-CaO	307,8	5,2	1,0	754	73,9
E- Fe₂O₃	305,5	9,2	0,97	502,4	48,6
E-V₂O₅	303,6	12,3	0,95	540,7	52,5
Λυμματολάσπη(Λ)	515,5	5,4	1,4	732	71,6
Λ-CaO	487,3	4,7	1,07	766	75
Λ- Fe₂O₃	497,7	5,2	1,24	725	70,9
Λ-V₂O₅	496	5,0	0,98	730	71,4

*ποσοστό καταλύτη 10% κ.β.

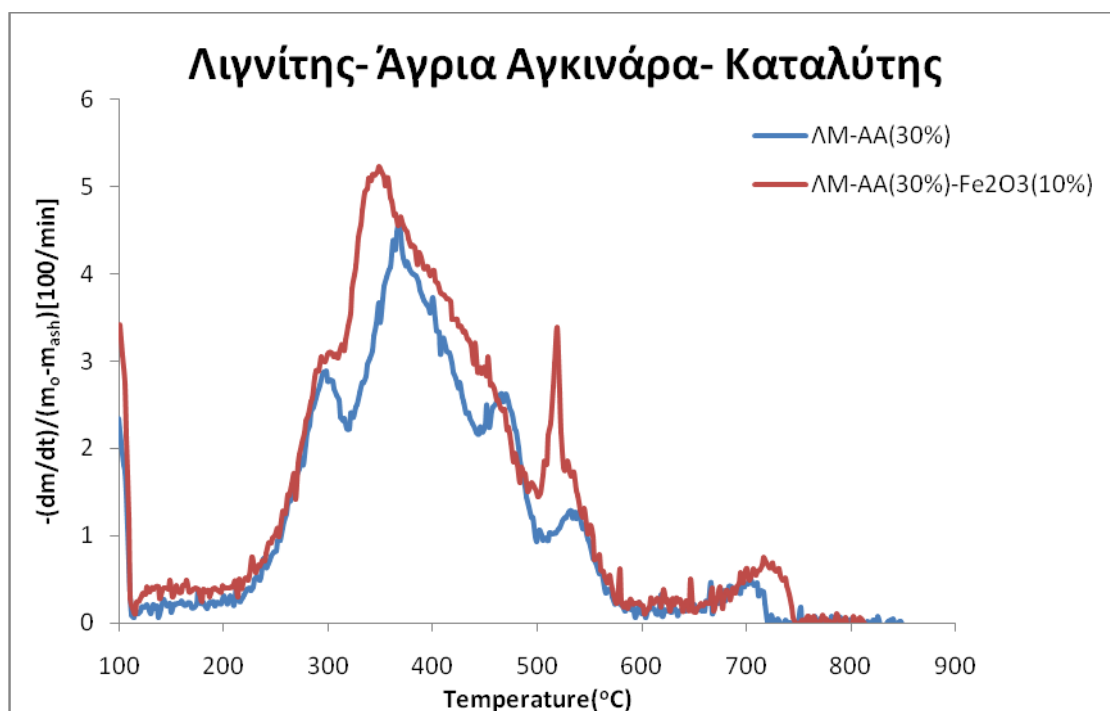
7.5 Επίδραση Καταλυτών στα Χαρακτηριστικά Καύσης των Μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας

Συγκρίνοντας στο Διάγραμμα 7.12 τις καμπύλες DTG του μίγματος λιγνίτη/ κλαδιών ελιάς, με ή χωρίς την παρουσία καταλύτη (Fe_2O_3), μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ύψη των κορυφών στο μίγμα μαζί με τον καταλύτη ήταν κάπως υψηλότερα, και η θέση τους λήφθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Έτσι, η αντιδραστικότητα των μιγμάτων αυξήθηκε όταν προστέθηκε το Fe_2O_3 και ήταν υψηλότερη από εκείνη του λιγνίτη Μαυροπηγής. Μια παρόμοια συμπεριφορά είχε και το μίγμα του λιγνίτη/άγριας αγγινάρας με καταλύτη το Fe_2O_3 , όπως παρουσιάζονται στον Διάγραμμα 7.13. Η λυματολάσπη και το μίγμα της με τον λιγνίτη ήταν λιγότερο αντιδραστικά καύσιμα, ακόμα και σε συνθήκες κατάλυσης.

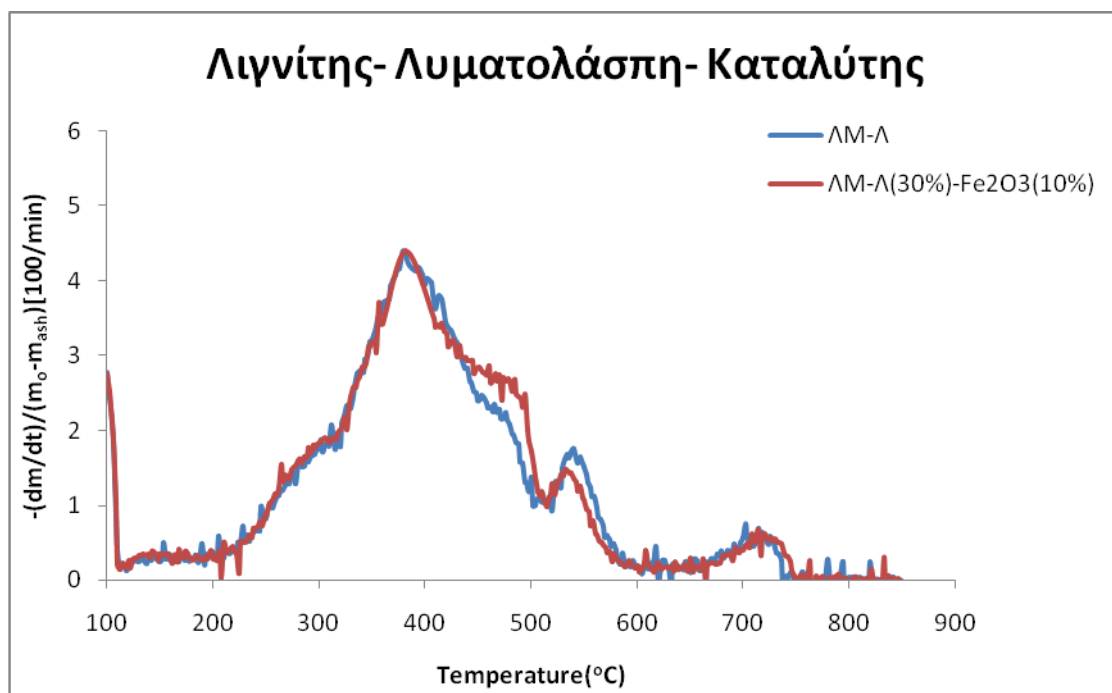
Από την άλλη πλευρά, από τον Πίνακα 7.14, είναι προφανές ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης των μιγμάτων με καταλύτες είναι κοντά στη θερμοκρασία ανάφλεξης της κάθε βιομάζας του μίγματος, αλλά η τάση είναι να συμπίπτει σχεδόν με τη θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη Μαυροπηγής παρουσία καταλυτών. Με άλλα λόγια, σύμφωνα με τα δεδομένα ανάφλεξης, οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν δραστηριότητα μόνο για το λιγνίτη. Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν βελτιωμένοι δείκτες ανάφλεξης και καύσης σχεδόν όλων των μιγμάτων με καταλύτες, σε σύγκριση με τα μίγματα, όπου δεν χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες (Πίνακας 7.15). Οι αυξημένοι ρυθμοί αντίδρασης, η μείωση των κορυφών DTG στα διαγράμματα και των θερμοκρασιών πλήρους καύσης, είναι ενδείξεις καλύτερης απόδοσης καύσης.



Διάγραμμα 7.12- DTG καύσης μίγματος Κλαδιών Ελιάς με καταλύτη σε ποσοστό 30%



Διάγραμμα 7.13- DTG καύσης μίγματος Άγριας Αγκινάρας με καταλύτη σε ποσοστό 30%



Διάγραμμα 7.14- DTG καύσης μίγματος Λυματολάσπης με καταλύτη σε ποσοστό 30%

Πίνακας 7.14- Δείκτες καύσης και ανάφλεξης λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες και καταλύτες *

Δείγμα	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$t_i(\text{min})$	$D \cdot 10^5$	$S \cdot 10^{11}$
ΛΜ/Ε	264	31,6	3,7	1,0
ΛΜ/Ε- Fe_2O_3	257	29,4	4,2	1,2
ΛΜ/Ε- CaO	260	32,9	3,9	1,2
ΛΜ/Α	262,6	31,4	3,2	0,99
ΛΜ/Α- Fe_2O_3	263,1	31,5	3,4	1,0
ΛΜ/Α- CaO	262	29,2	3,6	1,0

ΛΜ/Λ	237,8	26,5	3,5	1,1
ΛΜ/Λ- Fe₂O₃	244,8	29,8	3,3	1,2
ΛΜ/Λ-CaO	252,9	29,7	3,1	1,1

*ποσοστό βιομάζας 30% κ.β., *ποσοστό καταλύτη 10% κ.β

Πίνακας 7.15- Δεδομένα καύσης μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με βιομάζες και καταλύτες *

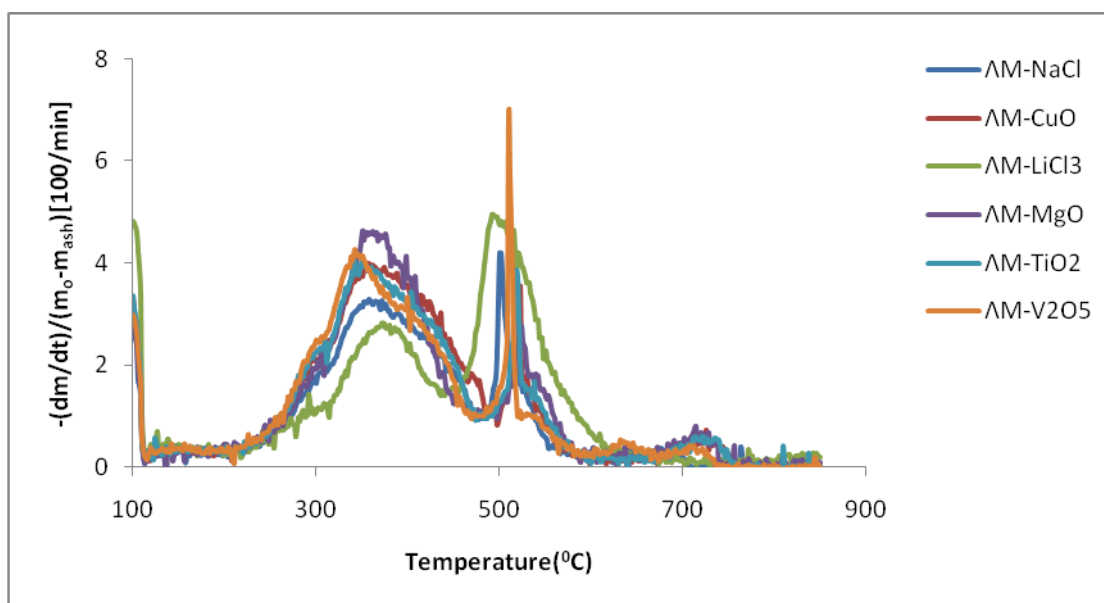
Δείγμα	T_{max} (⁰C)	R_{max} (10²/min)	R_{av} (10²/min)	T_f (⁰C)	t_f (min)
ΛΜ/Ε	365,7	5,4	0,95	736,7	72,1
ΛΜ/Ε- Fe₂O₃	349	5,8	1,02	735,7	72
ΛΜ/Ε-CaO	354,2	5,4	1,13	752,8	73,7
ΛΜ/Α	365,0	4,6	1,08	720,2	70,5
ΛΜ/Α- Fe₂O₃	344	4,8	1,07	731,6	71,6
ΛΜ/Α-CaO	355,5	4,7	1,07	751,6	73,6
ΛΜ/Λ	384,6	4,4	1,1	750	73,4
ΛΜ/Λ- Fe₂O₃	374,4	4,4	1,1	747	73,1
ΛΜ/Λ-CaO	370,7	4,3	1,14	766	74,9

*ποσοστό βιομάζας 30% κ.β., *ποσοστό καταλύτη 10% κ.β

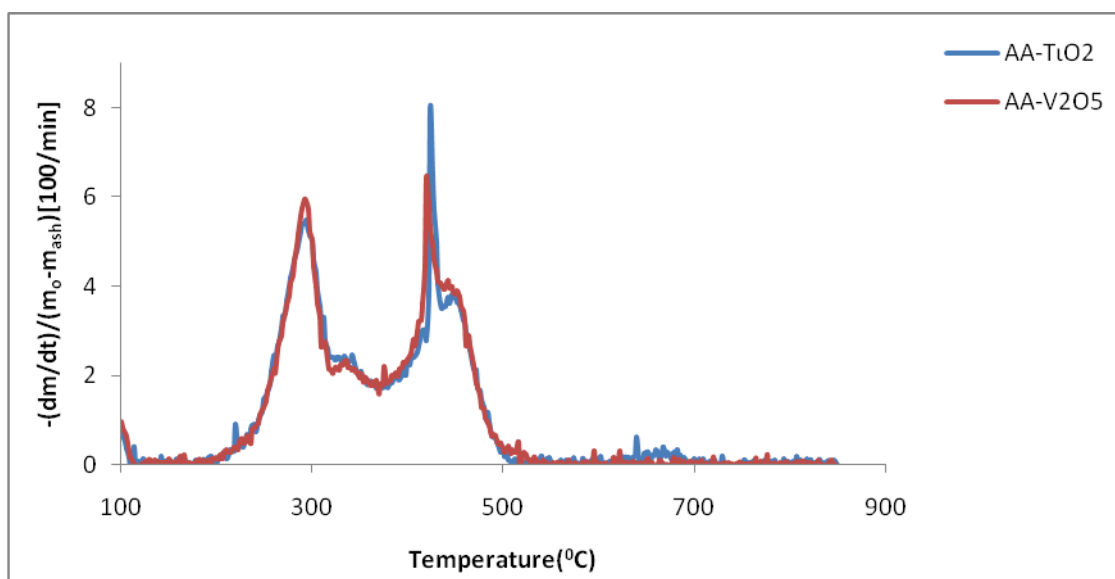
7.6 Συμπεράσματα

- Τα καύσιμα βιομάζας βελτίωσαν τη ανάφλεξη και τη καύση του λιγνίτη Μαυροπηγής, ενώ έδειξαν ταυτόχρονα ότι είχαν μια προσθετική συμπεριφορά κατά την ανάμιξη με το λιγνίτη.
- Η προσθήκη ενός καταλύτη στο λιγνίτη Μαυροπηγής μείωσε τη θερμοκρασία ανάφλεξης και ενίσχυσε την καύση, λόγω αυξημένης έκλυσης πτητικών συστατικών και της αυξημένης παροχής οξυγόνου στο εξανθράκωμα. Τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων παρουσίασαν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα από τις ενώσεις των αλκαλικών γαιών. Η σχετική δραστηριότητα ήταν με την ακόλουθη σειρά: $V_2O_5 > Fe_2O_3 > CaO > NaCl > MgO > TiO_2 > CuO > LiCl$
- Τα οξείδια των μετάλλων δεν έδειξαν καταλυτική δραστηριότητα κατά τη καύση των δειγμάτων βιομάζας που μελετήθηκαν, αλλά η παρουσία τους επηρέασε τη θερμοκρασιακή ευαισθησία της αντίδρασης σε ατμόσφαιρα αέρα.
- Οι καταλύτες που μελετήθηκαν οδήγησαν στην αύξηση της αντιδραστηριότητας των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας και βελτίωσαν την καύση, αυξάνοντας το ρυθμό της αντίδρασης και μειώνοντας τα σημεία ανάφλεξης και τις θερμοκρασίες πλήρους καύσης. Ωστόσο, όσον αφορά την ανάφλεξη, έδειξαν καταλυτική δραστηριότητα μόνο για τον λιγνίτη.
- Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης αποδεικνύουν ότι τα συγκεκριμένα στερεά βιοκαύσιμα θα μπορούσαν να υποστηρίξουν την καύση των «φτωχών» γαιανθράκων και να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για πρακτικές εφαρμογές στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

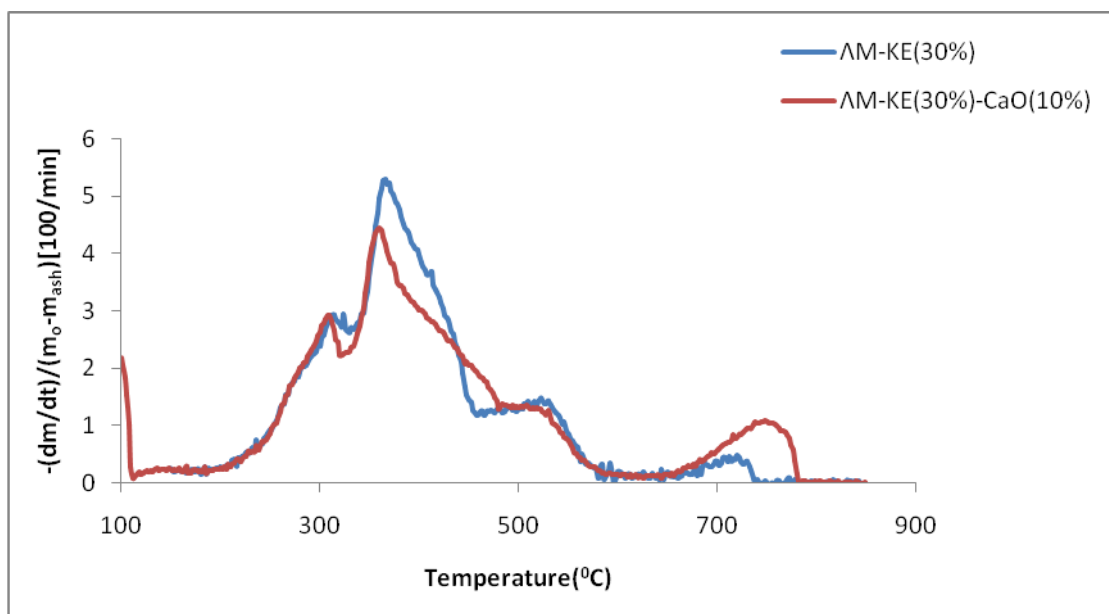
8.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



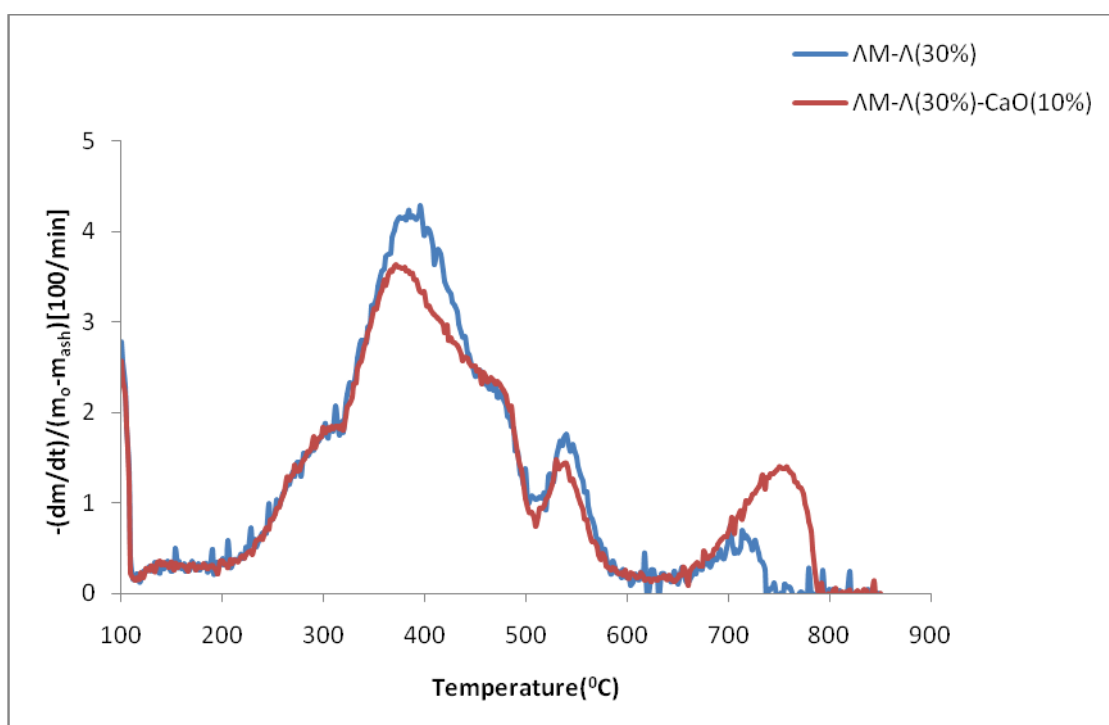
Διάγραμμα 7.16- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη με καταλύτες σε ποσοστά 30%



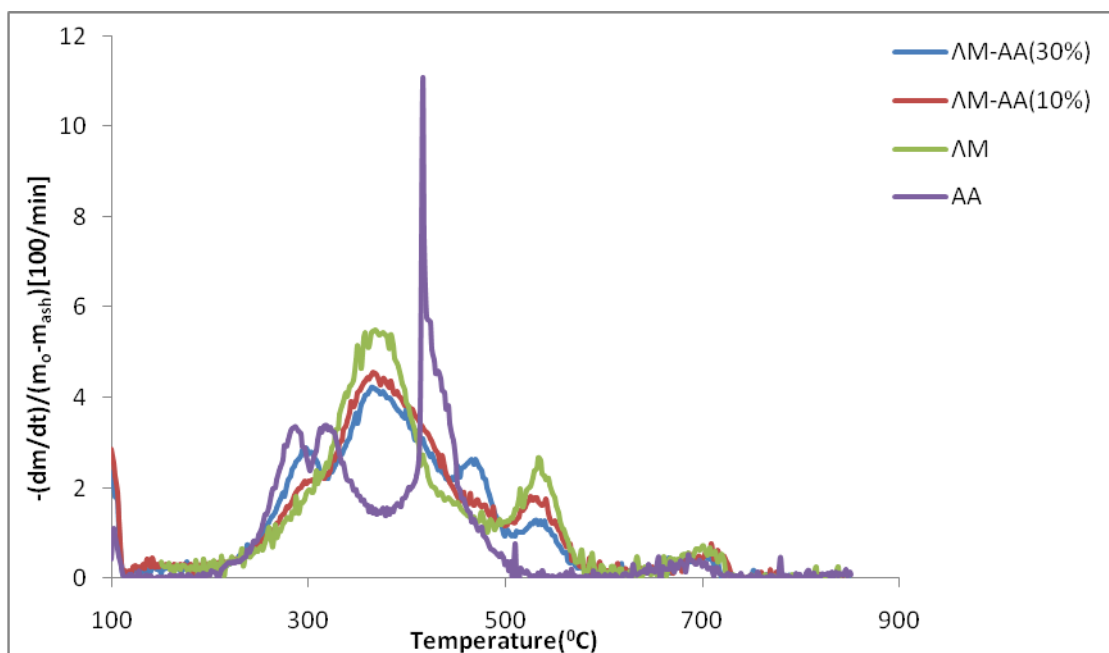
Διάγραμμα 7.17- DTG καύσης μίγματος Άγριας Αγκινάρας με καταλύτες σε ποσοστά 30%



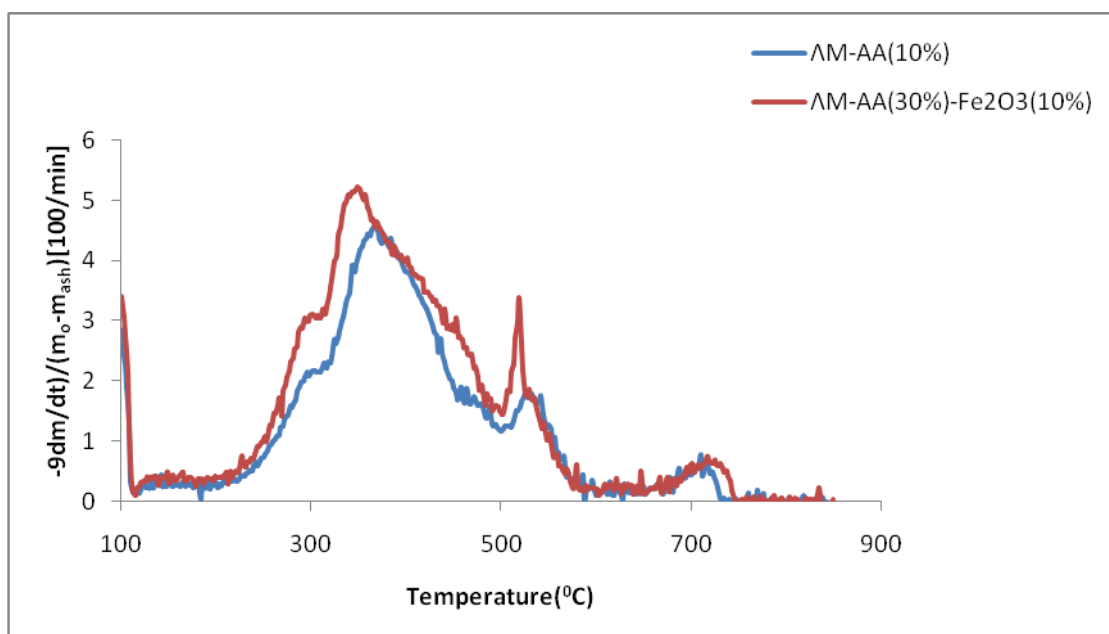
Διάγραμμα 7.18- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη -Κλαδιών Ελιάς-Καταλύτη



Διάγραμμα 7.19- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη –Άγριας Αγκινάρας-Καταλύτη



Διάγραμμα 7.20- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη –Άγριας Αγκινάρας



Διάγραμμα 7.21- DTG καύσης μίγματος Λιγνίτη –Άγριας Αγκινάρας-Καταλύτη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χριστόφης Ι. Κορωναίος, «Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας», Διδακτικές σημειώσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου
2. Κ. Καβουρίδης, Φ. Παυλουδάκης, «Το Ευρωπαϊκό σύστημα εμπορίας εκπομπών CO₂ και οι επιπτώσεις του στην ανταγωνιστικότητα του λιγνίτη, στις τιμές ηλεκτρικής ενέργειας και στις επενδύσεις», Ορυκτός Πλούτος, Τεύχος 143
3. Κωσταντίνος Α. Μπαλάρας, Αθανάσιος Α. Αργυρίου, Φώτης Ε. Καραγιάννης, «Συμβατικές και ήπιες μορφές ενέργειας», Εκδόσεις Τ. Εκδοτική (2006).
4. Βάμβουκα Δέσποινα, «Αντιρυπογόνος Χρήσις Γαιανθράκων. Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων Χαμηλής Τάξης», Εκδόσεις Ίων 2002.
5. Ν. Αδρίτσος, «Ενέργεια και Περιβάλλον», Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
6. D. Vamvuka and M. Galetakis, Carbon Dioxide Emissions from Coal-Fired Power Plants in Greece in Relation to Mined Lignite Quality, Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, *Energy Fuels*, 24, 1396-1401(2010).
7. Φ. Γκουτζαμάνη, «Ποιοτική Αναβάθμιση Λιγνιτικού Ενδιάμεσου από το ορυχείο Κομάνου με τη μέθοδο Εμπλουτισμού της Εκλεκτικής Ελάττωσης Μεγέθους», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 1994.
8. Ελ-Χατίμπ Ντιάνα, «Χαρακτηριστικά καύσης και ανάφλεξης βιομάζας και μειγμάτων βιομάζας με λιγνίτη», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2010
9. <http://www.ypeka.gr/>
10. Βάμβουκα Δέσποινα, «Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα 2009
11. C.Y. Wereko-Broody and E.B. Hagan, “Biomass conversion and technology, John Willey & Sons, Chichester, 1996
12. Κουλούμπης Βίκτωρ, « Οικονομική και Περιβαλλοντική Αξιοποίηση των Βιοκαυσίμων- Θέρμανση με Βιομάζα», Μεταπτυχιακή Διατριβή,

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, Μαρτίος 2004.

13. Hughes E. ,“Biomass cofiring: economics, policy and opportunities”, *Biomass & Bioenergy*, 19, p. 457-465, 2000.
14. McKedry P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 37-46.
15. Radetzki M. 1997. “The economics of biomass in Industrialized countries: an overview”, *Energy Policy*, 25, p.545-554.
16. CRES. An overview of the Greek energy market;2002
17. J. E. Easterly and M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, *Biomass and Bioenergy* 10(2-3) (1996).
18. D. L. Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press (1998).
19. M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen and W. Turkenburq, Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy* 25(2003), p.119.
20. M. Hoogwijk, *On the global and regional potential of renewable energy sources*, PhD thesis, University of Utrecht (2004).
21. M. Hoogwijk, A. Faaij, B. de Vries and W. Turkenburq, The potential of biomass energy under four land-use scenarios. Part B: Exploration of regional and global cost-supply curves, *Proceedings of the 2nd World Conference on Biomass for Energy*, Industry and Climate Protection, Rome (2004).
22. IPCC. Climate change: the scientific basis. Cambridge University Press, Cambridge ;2001.
23. A. Faaij, Long term outlook for the contribution of bioenergy to the world’s future energy supply, *Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition*, Berlin (2007).
24. J. E. Easterly and M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, *Biomass and Bioenergy* 10(2-3) (1996).
25. US Dept. of Energy. National energy strategy; 1991, p.79.
26. J. Swisher and D. Wilson, Renewable energy potentials, *Energy* 18(5) (1993), p.437-459.
27. R.P. Williams. Variants of a low CO₂-emitting energy supply system for the world. Energy supply mitigation options. IPCC Second

Assessment Report Working Group Ila. Reichland and Pacific Northwest Laboratories; 1995.

28. T.B Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy and R.H. Williams, *Renewable fuels and electricity for a growing world economy-defining and achieving the potential in renewable energy sources for fuels and electricity*, Island Press, Washington (1993), p.1.
29. H. Yahamoto, K. Yamaij and J. Fujino, Evaluation of bioenergy resources with a global land use and energy model formulated with SD technique, *Applied Energy* 63 (1999) , p.101.
30. A. Bauen, J. Woods and R. Hailes. Biopowerswitch: a biomass blueprint to meet 15% of OECD electricity demand by 2020. ICEPT, Ehtech; 2004.
31. D.O.Hall, F. Rosilla Calle, R.H. Williams and J. Woods, Biomass for energy: supply prospects. In: T.J. Johanson, H. Kelly and A.K.N. Reddy, Editors, *Renewable energy sources for fuels and electricity*, Island Press, Washington (1993), p.1160.
32. CRES. An overview of the Greek energy market;2002.
33. E. Smeets and A. Faaij, Bioenergy potentials from forestry in 2050, *Climate Change* 81(3-4) (2007), p.353.
34. M. N. Τσαπής, *Ενέργεια και Περιβάλλον*, Γ. Δαρδάνος (2002).
35. D. Thran and M. Kaltschmitt, Biomass for sustainable energy provision system-state of technology; potentials and environmental aspects. In: A. Sayigh, Editor, *Workshop proceedings of world renewable energy congress*, Cologne (2002).
36. M. Parikka, Global biomass fuel resources, *Biomass and Bioenergy* 27 (2004), p. 613.
37. J. Hiddink, Organic waste from agricultural and agrofood industry. In: M. Kaltshmitt and A.V. Bridgwater, Editors, *Biomass gasification and pyrolysis state of the art and future prospects*, CPL Press, U.K. (1997).
38. B. Dessus, B. Derin and F. Pharabod. World potential of renewable energies. La Huille Blanche/No 1, Paris; 1992.
39. Faaij Andre P.C., Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy*, Vol. 34, 322-342, 2006.
40. F. Shafizadeh and W.F.DeGroot, Combustion characteristics of cellulosic fuels. In: F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen and D.A. Tillman,

Editors, Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins, Academic Press, N.Y. (1976), p.1.

41. Standardisation of solid biofuels, (CEN TC 335) (<http://www.erfo.info/Standardisation>, <http://www.cenorm.be>).
42. Rodrigues M., Faaij A.P.C and Walter A.(2003), “*Techno-economic analysis of cofired biomass antegrated gasification/combined cycle systems with inclusion of economiew of scale*”, *Energy*, 28, p. 1229-1258
43. Tillman D.(2000), “Cofiring benefits for coal and biomass”, *Biomass and Bioenergy*,19, p.363-364.
44. A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power system and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science* 31(2) (2005), p. 171.
45. J.P. Diebold, T.A. Milne, S.Czernik, A. Oasmaa, A.V. Bridgwater, A. Cuevas, S. Gust, D. Huffman and J. Piskorz, Proposed specifications for various grades of pyrolysis oils. In: A.V. Bridgwater and G.B. Boocock, Editors, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional, UK (1997).
46. Μ. Φούντη, «Εισαγωγή στα Φαινόμενα Καύσης», Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π 2004
47. P.C. Lewellen, W.C. Peters and J.B. Howard, Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism, *Proceedings of the 16th Symposium (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh (1977), p.1471.
48. J. Werther, M. Saenger, E.U. Hartge, T. Ogada and Z. Siagi, Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), p.1.
49. S.A. Benson, *Inorganic transformations and ash deposition during combustion*, Engineering Foundation, N.Y. (1992)
50. Q.T.Tran, B. Steenari, K. Issa and O. Lindqvist, Capture of potassium and cadmium by kaolin in oxidizing and reducing atmospheres, *Energy and Fuels* 16 (2002), p. 343.
51. P.Kallner and B. Ljungdahl, Deposits on superheaters in combustion of forest residue with and without selected additives, *Proceedings of the 10th European conference on biomass for energy and industry*, Wurzburg (1998), p. 1383.

52. European Bioenergy Networks. Biomass co-firing-an efficient way to reduce greenhouse gas emissions; 2003. <http://eubionet.vtt.fi>
53. M. B. Folgueras, R.M. Dvaz and J. Xiberta, Sulphur reduction during co-combustion of coal and sewage sludge, *Fuel* 83 (2000), p. 1315.
54. Y. Surmen and A. Dermidas, Cofiring of biomass and lignite blends: resource facilities, technological and environmental issues, *Energy Sources* 25 (2003), p. 175.
55. G. Skordas, P. Grammelis, E. Kakaras and G.P. Sakellariopoulos, Evaluation of the environmental impact of waste wood co-utilisation for energy production, *Energy* 29(12-15) (2004), p. 2181.
56. G. Di Nola, G. Protopapas, W. De Joup and H. Spliethoff, In-flame measurements of HCN and NH₃ in pulverized biomass co-firing: influence of primary stoichiometry on NO_x emissions abatement, *Proceedings of the 14th European Biomass Conference*, Paris (2005), p. 1166.
57. A.B. Ross, J.M. Jones, S. Chaiklangmuang, M. Pourkashanian, A. Williams, K. Kubica, J.T. Andersson, M. Kerst, P. Danihelka and K.D. Bartle, Measurements and prediction of the emissions of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, *Fuels* 81 (2002), p. 571.
58. S. van Loo and J. Koppejan, *Handbook of biomass combustion and co-firing*, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede (2002), p. 169.
59. Μ.Λάλια- Καντούρη, Σ. Παπαστεφάνου, «Γενική Ανόργανη Χημεία», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1995.
60. Yu Zhaosheng, Ma Xiaoqian, Liu Ao, Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres, South China University of technology, China 2008.
61. Boxiong Qinlei, S. 2006. Study on MSW catalytic combustion by TGA. *Energy Conversion and Management*, **47**, 1429.
62. Wang, L., Guo, Y., Zhu, Y., Qu, Y., Li, Y., Rong, C., Wang, Z., Liu, Y. 2011. Investigation on catalyzed combustion of wheat straw by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **512**, 254.
63. Zhaosheng, Y., Xiaoqian, M., Ao, L. 2009. Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres. *Energy Conversion and Management*, **50**, 561

64. Shen Boxiong, Wu Chunfei, Qin Lei, MSW catalytic combustion by alkali and alkali-earth salts, Nankai University, China 2005.
65. Yongheng Zhang, Xiaoting Zou, The CO₂ absorption characteristics and catalytic oxidation activities of V/K and V/Ce/K- based catalysts for diesel soot oxidation, Qingdao University of Science and Technology, China 2005.
66. Lina Sui, Liyan Yu, Diesel soot oxidation catalyzed by Co-Ba-K catalysts: Evaluation of the performance of the catalysts, Qingdao University of Science and Technology, China 2007.
67. D. Dollimore, L. F. Jones, T. Nicklin, Ignition temperatures of carbon samples containing metal oxide catalysts by a DTA method, Elsevier Scientific Publishing Company, *Thermochimica Acta*, 5 (1973) 265-271.
68. Timipere S. Farrow, Chenggong Sun, Colin E. Snape, Impact of biomass char on coal char burn-out under air and oxy-fuel conditions, Energy and Sustainability Research Division, Faculty of Engineering University of Nottingham, UK 2011.
69. Li Xiang-guo, Ma Bao-guo, Xu Li, Hu Zhen-wu, Wang in-gang, Thermogravimetric analysis of co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres, *Thermochimica Acta*, 441 (2006), p. 79-83.
70. C.L. Sun, J.A. Kozinski, Ignition behavior of pulp and paper combustible wastes, *Fuel* 79 (2000), p. 1587-1593.
71. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally thermogravimetric analysis, *Applied Energy* 87 (2010), p. 141-148.
72. S.G. Sahu, P.Sarkar, N. Chakraborty, A.K. Adak, Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of coal with different biomass chars, *Fuel Processings Technology* 91 (2010), p. 369-378.
73. S.Maiti, S.Dey, S. Purakayastha and B.Ghosh, Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, *Bioresource Technology* 97 (2006), p. 2065-2070.
74. Thomas Grotkjar, Kim Dam- Johansen, Anker D.Jensen, Peter Glarborg, An experimental study of biomass ignition, *Fuel* 82 (2003), p. 825-833.
75. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, A comparison of co combustion characteristics of coal with wood

hydrothermally treated municipal solid waste, *Bioresource Technology* 101 (2010), p. 2477-2482.

76. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: A thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology* 91 (2010), p. 550-558.
77. Xiang-guo, L., Bao-guo, M., Li, X., Zhen-wu, H., Xin-gang, W. 2006. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *Thermochimica Acta*, 441, 79.
78. Vamvuka, D., Sfakiotakis, S. 2011a. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochimica Acta*, 526, 192.
79. Vamvuka, D. 2009. *Biomass, Bioenergy and the Environment*. Tziolas Publications, Salonica.
80. Vamvuka, D., Salpigidou, N., Kastanaki, E., Sfakiotakis, S. 2009. Possibility of using paper sludge in co-firing applications. *Fuel*, 88, 637
81. Zheng, G., Kozinski, J.A. 2000. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*, 79, 181.
82. Boxiong Qinlei, S. 2006. Study on MSW catalytic combustion by TGA. *Energy Conversion and Management*, 47, 1429.
83. Zhaosheng, Y., Xiaoqian, M., Ao, L. 2009. Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres. *Energy Conversion and Management*, 50, 561
84. Rustamov, V.R., Abdullayev, K.M., Samedov, E.A. 1998. Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle. *Energy Conversion and Management*, 39, 869.
85. Wang, L., Guo, Y., Zhu, Y., Qu, Y., Li, Y., Rong, C., Wang, Z., Liu, Y. 2011. Investigation on catalyzed combustion of wheat straw by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 512, 254.
86. Wu, Z., Xu, L., Wang, Z., Zhang, Z. 1998. Catalytic effects on the ignition temperature of coal. *Fuel*, 77(8), 891.
87. Farrow, T.S., Sun, C., Snape, C.E. 2013. Impact of biomass char on coal char burn-out under air and oxy-fuel conditions. *Fuel*, in press.

