



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
Μ.Π.Σ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΙΣ
ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ, ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΣΥΝ
– ΚΑΥΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ
ΘΕΙΟ – ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ TG / MS**



ΣΕΒΗ Σ. ΣΑΞΙΩΝΗ
Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)
κ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής
κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ, 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....	1
1.2 Παραγωγή βιομάζας με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης.....	2
1.3 Δυναμικό παραγωγής ενέργειας ανά τον κόσμο.....	3
1.3.1 Ενεργειακές καλλιέργειες.....	3
1.3.2 Υπολειμματική βιομάζα.....	4
1.4 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
2.1 Καύση και συν – καύση υπολειμματικής βιομάζας.....	12
2.1.1 Βήματα διεξαγωγής της καύσης.....	12
2.1.2 Συν – καύση βιομάζας με γαιάνθρακα.....	13
2.1.3 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας.....	14
2.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την καύση και συν – καύση υπολειμματικής βιομάζας.....	16
2.2.1 Αέριοι ρύποι.....	16
2.2.2 Στερεοί ρύποι.....	18
2.2.3 Εκπομπές ρύπων κατά τη συν – καύση.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
3.1 Συλλογή και προετοιμασία δειγμάτων.....	21
3.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων.....	23
3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση.....	23
3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	24
3.2.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης.....	27
3.3 Χημική ανάλυση τεφρών.....	29
3.3.1 Φασματογραφία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS).....	29
3.3.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	32
3.3.3 Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου.....	33

3.3.4 Ορυκτολογική Ανάλυση.....	35
3.4 Θερμοβαρυτική ανάλυση δειγμάτων.....	38
3.4.1 Ανάλυση με θερμοζυγό.....	38
3.4.2 Ανάλυση με το σύστημα συνδεδεμένου θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG – MS).....	41
3.4.3 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	53
4.1 Χημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων λιγνίτη – βιομάζας και των μιγμάτων τους....	53
4.2 Χαρακτηρισμός καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων μέσω θερμοβαρυτικής ανάλυσης.....	55
4.2.1 Σύγκριση των χαρακτηριστικών καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων.....	55
4.2.2 Επίδραση της κοκκομετρίας του καυσίμου.....	59
4.2.3 Επίδραση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε υγρασία.....	60
4.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας καύσης.....	61
4.3 Χαρακτηριστικά καύσης μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας μέσω θερμοβαρυτικής ανάλυσης.....	62
4.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων καύσης μέσω θερμοβαρυτικής ανάλυσης – φασματοσκοπίας μάζας (TG – MS).....	66
4.4.1 Προϊόντα καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων.....	66
4.4.2 Προϊόντα καύσης μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας.....	72
4.5 Ανάλυση τεφρών σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία και εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων.....	76
4.5.1 Τέφρες μεμονωμένων δειγμάτων.....	76
4.5.2 Τέφρες μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας.....	83
4.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας καύσης στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	92
5.1 Συμπεράσματα.....	92
5.2 Προτάσεις.....	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	103

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β. ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ / ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ CO ₂	113
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΚΛΥΟΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	119
Δ.1. Διαγράμματα εκλυόμενων αερίων από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων.....	120
Δ.2. Διαγράμματα εκλυόμενων αερίων από την καύση των μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας.....	125
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X.....	133

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αέριων ρύπων και ιχνοστοιχείων, κατά την συν – καύση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο – Μελέτη σε TG/MS», έχει στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς καυσίμων υπολειμματικής μορφής βιομάζας (αστικά απορρίμματα), κατά την καύση και συν – καύση τους με γαιάνθρακα (λιγνίτης), εστιάζοντας στην αντιδραστικότητα των καυσίμων, την ποιότητα και την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων ρύπων, τις ιδιότητες της παραγόμενης τέφρας και τα αποτελέσματα που επιφέρει στα παραπάνω η αλληλεπίδραση των καυσίμων κατά τη συν – καύση.

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

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, κύριο Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις πολύτιμες γνώσεις και τη σημαντική προσφορά του, ιδιαίτερα κατά το στάδιο της ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης των εκλυόμενων καυσαερίων.

Ευχαριστίες αποδίδω επίσης στους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Γεώργιο Αλεβίζο, κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, κ. Νικόλαο Πασαδάκη και κα. Δέσποινα Πεντάρη καθώς και στους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο και κ. Νικόλαο Νικολαΐδη, για την διάθεση των συσκευών και των μηχανημάτων των εργαστηρίων τους. Ιδιαίτερως ευχαριστώ και το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή, κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα και την λέκτορα, κα. Δέσποινα Πεντάρη, για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς καυσίμων υπολειμματικής μορφής βιομάζας (αστικά απόβλητα), κατά την καύση και συν – καύση τους με γαιάνθρακα (λιγνίτης), εστιάζοντας στην αντιδραστικότητα των καυσίμων, την ποιότητα και την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων ρύπων, τις ιδιότητες της παραγόμενης τέφρας και τα αποτελέσματα που επιφέρει στα παραπάνω η αλληλεπίδραση των καυσίμων κατά τη συν – καύση.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν οργανικά αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ), χαρτί, στερεά ανακυκλώσιμα υλικά (RDF), ξύλο κατεδάφισης, αχώνευτη λυματολάσπη και λιγνίτης από το λιγνιτικό κέντρο της Μεγαλόπολης. Τα πειράματα περιελάμβαναν α) την παρασκευή των προς ανάλυση τεφρών με καύση των μεμονωμένων δειγμάτων αλλά και των μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (600°C και 900°C) σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, β) την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, γ) την χημική ανάλυση των τεφρών και δ) την θερμοβαρυτική ανάλυση και την ανάλυση των εκλυόμενων αερίων κατά την καύση των δειγμάτων και των μιγμάτων τους κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

Τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως χαμηλής ποιότητας καύσιμα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα και της χαμηλής θερμογόνου δύναμης. Το πιο αντιδραστικό δείγμα κατά την καύση είναι το ξύλο και ακολουθούν κατά φθήνουσα σειρά ο λιγνίτης, το χαρτί, η λυματολάσπη, το RDF και τα αστικά απορρίμματα. Τα μίγματα λιγνίτη/βιομάζας ήταν λιγότερο αντιδραστικά από το λιγνίτη. Η αύξηση της υγρασίας και της κοκκομετρίας είχαν αρνητική επίδραση στην αντιδραστικότητα των καυσίμων. Τα κυριότερα αέρια που εκλύονται είναι τα CO_2 και CO και ενώ τα NO_x , C_xH_y , H_2 , SO_2 , CH_4 εκλύονται σε μικροποσότητες, με τον λιγνίτη να εκλύει περισσότερο SO_2 και NO_x από τις βιομάζες. Σημαντική είναι η συνεισφορά της βιομάζας στο λιγνίτη στην περίπτωση του SO_2 , μειώνοντας κατά πολύ τις εκπομπές του από τα μίγματα, σε σχέση με το λιγνίτη.

Οι τέφρες των βιομαζών περιέχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στοιχεία θρεπτικά για τα φυτά, όπως Ca , Mg , P , K (κυρίως η λυματολάσπη και το ξύλο κατεδάφισης), Cu και Zn και μικρότερη περιεκτικότητα σε Si και S σε σχέση με το λιγνίτη, ενώ η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As , Cd , Se , Hg , Pb , Sr , Cr , Ni) ήταν χαμηλή (εκτός της λυματολάσπης και του ξύλου κατεδάφισης αναφορικά με το Pb και το Sr). Προβήματα επικαθίσεων / επισκωριώσεων είναι πιο πιθανόν να δημιουργηθούν από τα ΑΣΑ, έπειτα από τη λυματολάσπη και τέλος από το λιγνίτη. Η ανάμειξη του λιγνίτη με τη βιομάζα, προκάλεσε την αύξηση της

περιεκτικότητας της τέφρας του σε Mg, P, K, Cu, Zn και τη μείωση του S, επιφέροντας συνεπώς είτε αμελητέα είτε θετικά αποτελέσματα στην τάση επικαθίσεων και στον περιβαλλοντικό αντίκτυπο της τέφρας του λιγνίτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, προκάλεσε την πτητικοποίηση των ενώσεων του θείου (εκτός των ΑΣΑ), του καλίου (εκτός της λυματολάσπης), του ψευδαργύρου και του μολύβδου (εκτός της λυματολάσπης), ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία συγκεντρώθηκαν στην τέφρα. Όλες οι τέφρες (εκτός της λυματολάσπης και του ξύλου κατεδάφισης) είναι κατάλληλες για απόθεση στο έδαφος χωρίς την πρόκληση σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων. Η τέφρα της λυματολάσπης και του μίγματος λιγνίτης/λυματολάσπη 50:50 είναι πιθανόν οι πιο κατάλληλες για χρήση ως βελτιωτικά εδαφών ή ως λίπασμα για τα φυτά, σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες. Επιπλέον, οι τέφρες των μιγμάτων από την καύση στους 900 °C είναι πιθανόν κατάλληλες για χρήση στην παρασκευή σκυροδέματος καθώς πληρούν τις σχετικές εθνικές προδιαγραφές.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Η BIOMAZA ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ο όρος βιομάζα καλύπτει ένα μεγάλο σύνολο προϊόντων που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς και πιο συγκεκριμένα από τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η ενέργεια από βιομάζα είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια και για το λόγο αυτό ονομάζεται πράσινη ενέργεια. Ο ορισμός της βιομάζας είναι ο εξής: «Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και κατάλοιπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.» (Ν. 3468/2006, ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006). Πρακτικά, υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας. Πρώτον, η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και δεύτερον, οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) (Βάμβουκα, 2009). Μια άλλη κατηγοριοποίηση μπορεί να γίνει βάσει του ενεργειακού περιεχομένου της, οπότε και διαχωρίζεται σε πρωτογενή (φυτική βιομάζα, φυτικά υπολείμματα) και σε δευτερογενή, η οποία συμπεριλαμβάνει τα προϊόντα επεξεργασίας της πρωτογενούς βιομάζας (ζωική βιομάζα, υπολείμματα επεξεργασίας φυτικής βιομάζας).

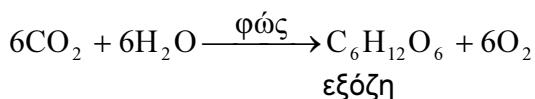
Η βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών και δασικών απορριμμάτων και των ενεργειακών καλλιεργιών, αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας από το σύνολο των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Καθώς οι ετήσιες παραγόμενες πιστότητες της βιομάζας πταγκοσμίως ανέρχονται περίπου σε 200 δισ. τόνους ξηρού υλικού, το ενεργειακό περιεχόμενό τους ισοδυναμεί με το σημαντικό ποσό των 4.500 Ε.Ј. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον κόσμο και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης. Ωστόσο, το τεράστιο ενεργειακό δυναμικό της παραμένει ανεκμετάλλευτο καθώς μόλις 270 Ε.Ј μπορούν να θεωρηθούν διαθέσιμα σε συστηματική βάση και σε ανταγωνιστικές τιμές (Βάμβουκα, 2009).

Η ενεργειακή διάσταση της χρήσης της βιομάζας σχετίζεται σημαντικά με την πιθανή αύξηση της χρήσης της, σαν κρίσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση του προβλήματος της θέρμανσης του πλανήτη. Η βιομάζα γενικά θεωρείται μια πηγή ενέργειας, η οποία είναι παντελώς ουδέτερη στο ισοζύγιο του CO₂, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο. Επίσης, καθώς είναι ευρέως κατανεμημένη, αποτελεί μια καλή επιλογή για την παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις

αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά, υπό μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών.

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ

Αν και υπάρχουν πολλές αναπάντητες ερωτήσεις σχετικά με τη σύνθετη χημεία της ανάπτυξης της βιομάζας, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται στη ζωντανή βιομάζα, είναι φωτοχημικές και βιοχημικές μετατροπές, που περιλαμβάνουν την πρόσληψη CO₂, νερού και ηλιακής ενέργειας, η οποία απορροφάται από τις χρωστικές των φυτών. Το διοξείδιο του άνθρακα υπόκειται σε αναγωγή, ενώ το νερό οξειδώνεται. Η συνολική διεργασία αποκαλείται «φωτοσύνθεση» και εκφράζεται με μία απλή εξίσωση, η οποία παράγει 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 CO₂ και το νερό μετατρέπονται σε οργανικά χημικά και απελευθερώνεται οξυγόνο. Τα αρχικά προϊόντα ενός μεγάλου αριθμού από βιοχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στη φωτοσυνθετική αφομοίωση του CO₂ της ατμόσφαιρας, είναι σάκχαρα. Τα δευτερεύοντα προϊόντα είναι τα πολυσακχαρίδια, οι πρωτεΐνες και ένα μεγάλο εύρος χημικών ενώσεων, οι οποίες άλλοτε παράγονται και άλλοτε δεν παράγονται από ένα συγκεκριμένο είδος βιομάζας. Τα περισσότερο σημαντικά συστατικά της βιομάζας, παράγονται από τα σάκχαρα με φωτοσύνθεση και είναι οι κυτταρίνες, οι ημικυτταρίνες και οι λιγνίνες. Όταν καίγεται η βιομάζα, η διεργασία αντιστρέφεται και η ενέργεια, η οποία απορροφάται κατά την φωτοσύνθεση, απελευθερώνεται μαζί με τα αρχικά αντιδρώντα (Βάμβουκα, 2009).

Οι κυριότεροι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης είναι (Βάμβουκα, 2009): η διαδρομή δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, η έκθεση στις ακτίνες του ηλίου, η διαθεσιμότητα νερού, τα μακρο- και μικρο-θρεπτικά συστατικά, το διοξείδιο του άνθρακα στο άμεσο περιβάλλον, η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, η οποία είναι περίπου 0.03 mol%, η θερμοκρασία, η

μεταφορά, η αντανάκλαση και οι απώλειες βιοχημικής ενέργειας μέσα ή κοντά στη μονάδα.

1.3 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΝΑ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ

Το δυναμικό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να εξετασθεί από θεωρητική, τεχνική ή οικονομική σκοπιά (Βάμβουκα, 2009). Το θεωρητικό δυναμικό προσδιορίζεται κύρια από τις φυσικές συνθήκες και περιγράφει την ποσότητα βιομάζας η οποία θα μπορούσε να παραχθεί σε ετήσια βάση. Το τεχνικό δυναμικό εξαρτάται από τις διαθέσιμες τεχνολογίες και κατά συνέπεια μεταβάλλεται καθώς η τεχνολογία προοδεύει. Το οικονομικό δυναμικό είναι περισσότερο ευμετάβλητο, καθώς οι οικονομικές συνθήκες μεταβάλλονται, μερικές δε φορές μεταβάλλονται δραστικά. Το θεωρητικό δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα σε όλη την επιφάνεια του πλανήτη είναι περίπου 3500 ΕJ ετησίως. Το γεωγραφικό δυναμικό καθορίζεται σαν το γινόμενο της διαθέσιμης γης για ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών και του αντίστοιχου επιπέδου παραγωγικότητας. Το υψηλότερο γεωγραφικό δυναμικό για το πρώτο μισό του αιώνα μας υπάρχει στις χώρες της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ., ενώ για το δεύτερο μισό στις χώρες της Ανατολικής Ασίας. Το τεχνικό δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα είναι το γινόμενο του γεωγραφικού δυναμικού και ενός παράγοντα αποδοτικότητας μετατροπής, ο οποίος είναι συγκεκριμένος για κάθε τεχνολογία η οποία χρησιμοποιείται.

1.3.1 Ενεργειακές καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν, που μπορεί να να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς, όπως παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων κ.α. (Βάμβουκα, 2009). Είδη ενεργειακών καλλιεργιών αποτελούν το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, τα ζαχαρότευτλα, κ.α.

➤ Ευρωπαϊκές χώρες

Διάφορες εκτιμήσεις δείχνουν ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του δυναμικού παραγωγής βιομάζας στην Ευρώπη. Με βάση τις υποθέσεις σχετικά με την πλεονάζουσα αγροτική γη, το δυναμικό είναι 7330 – 9530 PJ ετησίως στα 15 παλαιά κράτη – μέλη της Ε. Ε., στα επίπεδα των 3800 – 4940 PJ στα 10 νέα κράτη μέλη, στα επίπεδα 560 – 720 PJ ετησίως για την Λευκορωσία και στα επίπεδα 3710 – 4820 PJ ετησίως για την Ουκρανία (Ericsson and Nilsson, 2006).

➤ **Μη Ευρωπαϊκές χώρες**

Πολλές μελέτες υποδεικνύουν ότι οι φυτείες βιομάζας μπορούν να αποτελέσουν κύριους προμηθευτές βιοενέργειας στο μέλλον. Οι ενεργειακές καλλιέργειες αναμένονται να προσφέρουν το μεγαλύτερο τμήμα των μελλοντικών πόρων βιομάζας στις ΗΠΑ. Σύμφωνα με την Εθνική Ενεργειακή Στρατηγική των ΗΠΑ, εκτιμάται ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στο μέλλον περίπου 17 ΕJ ενέργειας (Βάμβουκα, 2009).

Μακροπρόθεσμα οι φυτείες ζαχαροκάλαμου στη Βραζιλία θα μπορούσαν να αποδώσουν 400 GJ ανά εκτάριο ετησίως, ενώ τα περισσότερο αποδοτικά τροπικά δάση θα μπορούσαν να αποδώσουν μέχρι 300 GJ ανά εκτάριο ετησίως (Moreira, 2006).

Η προσφορά βιομάζας από φυτείες στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπως προδιαγράφεται σε περισσότερο αισιόδοξες μελέτες, εκτιμάται ότι θα κυμαίνεται μεταξύ 7 και 56 ΕJ ετησίως το 2020 – 2030, μεταξύ 26 και 146 ΕJ ετησίως το 2050 και μεταξύ 122 και 182 ΕJ ετησίως το 2100. Η Αφρική στο σύνολό της έχει σημαντικό βιοφυσικό δυναμικό για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, το οποίο εκτιμάται ότι το 2025 θα ανέρχεται σε 18 ΕJ ετησίως (Berndes et al., 2003).

1.3.2 Υπολειμματική βιομάζα

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά τα οποία περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα.

➤ **Αγροτικά υπολείμματα**

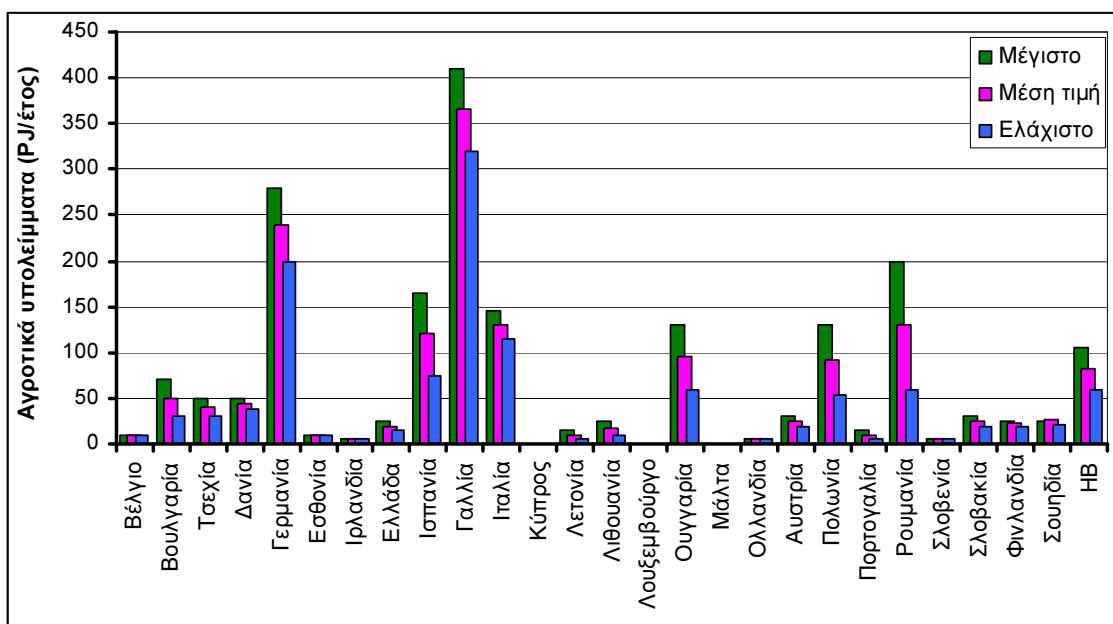
Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά την συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς (Βάμβουκα, 2009). Τα υπολείμματα της σοδειάς είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι μόνο διαθέσιμα για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατόν να συλλεχθούν όλα τα υπολείμματα, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ' αυτόν

τον τρόπο να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών προϊόντων έχει εκτιμηθεί 3 – 4 δις. τόνους ετησίως.

Η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση, όπως αυτές υπολογίστηκαν για το έτος 2010 είναι περίπου 297 εκ. τόνοι (Eurostat, 2010). Οι ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων από ετήσιες καλλιέργειες στην Ελλάδα, υπολογίζονται ετησίως σε περίπου 5 εκ. τόνους (Eurostat, 2010). Η ποσότητα η οποία συλλέγεται σε μόνιμη βάση από αγροτικές γαίες στις ΗΠΑ εκτιμήθηκε για το 2011 σε περίπου 205 εκ. τόνοι ξηρής βάσης (Perlack and Stokes, 2011).

Η χρησιμοποίηση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά σαν πηγή απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές. Όμως οι ποσότητες και τα συστατικά της απόβλητης βιομάζας θα διέφεραν ανάλογα με το είδος των ζώων, τη γεωγραφική περιοχή, την ποσότητα φαγητού η οποία καταναλώνεται από τα ζώα και τον τύπο φυτών στην περιοχή όπου τα ζώα μεγαλώνουν.

Το εύρος σε ενεργειακό δυναμικό από τις αγροτικές καλλιέργειες κυμαίνεται μεταξύ 1090 και 1900 PJ ετησίως στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η εκτίμηση αυτή πραγματοποιήθηκε βάσει της μέσης παραγωγής κατά το έτος 2010 (Scarlat et al., 2010) (Σχήμα 2.1). Το δυναμικό παραγωγής βιοενέργειας στην Ευρώπη αναλύεται με μια προσέγγιση η οποία εστιάζει στους πόρους και στον ανταγωνισμό ανάμεσα στις χρήσεις γης.



Σχήμα 2.1: Ενεργειακό δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων στην ΕΕ, βάσει της μέσης παραγωγής κατά το έτος 2010 (Scarlat et al., 2010).

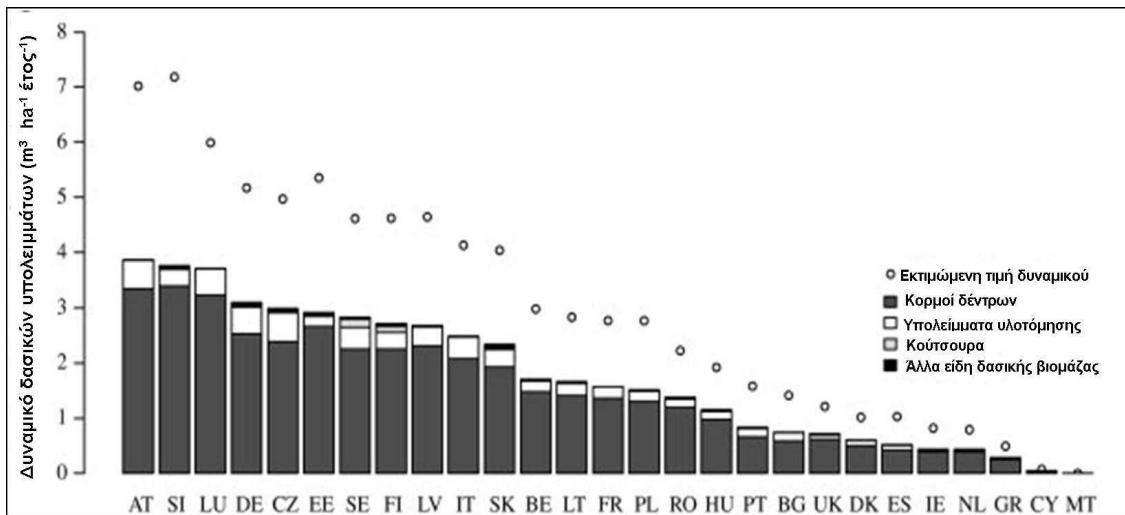
Οι εκτιμήσεις για τη διαθεσιμότητα ενέργειας από την κοπριά των ζώων παγκοσμίως, βασιζόμενες στην αύξηση του ζωικού πληθυσμού και τη δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων κατά τα έτη 1990 – 2050, κυμαίνονται μεταξύ 9 και 25 ΕJ ετησίως (Hoogwijk et al., 2003). Στην Ελλάδα, εκτιμάται ότι για το έτος 2011 η συνολική παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων από βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα ήταν περίπου 17 εκ. τόνοι / ετησίως και η ενεργειακή δυναμική τους ανερχόταν σε 315 MWh ή 1.1 TJ (Ζαφείρης, 2011).

➤ Δασικά υπολείμματα

Όσοι έχουν προσπαθήσει να εκτιμήσουν την ακριβή ποσότητα των δασικών υπολειμμάτων τα οποία μπορούν ρεαλιστικά να συλλεγούν και να χρησιμοποιηθούν σαν υπολειμματική βιομάζα σε μια χώρα, έχουν αντιμετωπίσει σημαντικές δυσκολίες (Βάμβουκα, 2009).

Μια εκτίμηση των δυνητικών πηγών δασικών καυσίμων στα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι τα 1277 εκ. κυβικά μέτρα ετησίως, ποσό που αναμένεται να παραμείνει στα ίδια επίπεδα έως το έτος 2030, με το 53 % αυτού να προέρχεται από κορμούς των δέντρων και άλλες πηγές δασικής βιομάζας και το 47 %, δηλαδή τα 613 εκ. κυβικά μέτρα, να προέρχονται από υπολείμματα υλοτόμησης (Σχήμα 2.2). Το δυναμικό όμως των υπολειμμάτων που συλλέγονται κατ' έτος, ανέρχεται σε 150 εκ. κυβικά μέτρα ετησίως, αποτελώντας το 25 % του εκτιμώμενου ετήσιου δυναμικού δασικών υπολειμμάτων (Verkerk et al., 2011). Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας για την Ελλάδα, εκτιμάται σε 2.7 εκ. τόνους ετησίως (www.ypeka.gr). Οι δασικές εκτάσεις στις ΗΠΑ και ειδικότερα αυτές, οι οποίες προορίζονται για παραγωγή ξυλείας, έχουν την δυνατότητα για ετήσια παραγωγή 370 εκ. τόνων βιομάζας σε ξηρή βάση, με τα υπολείμματα υλοτομίας, κλαδεμάτων κ.α, να ανέρχονται σε 120 εκ. τόνους ξηρής ύλης ετησίως (Gan and Smith, 2006).

Το παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων εκτιμάται ότι για το 2050 θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16 ΕJ ετησίως (Hoogwijk et al., 2003, Smeets and Faaij, 2007). Στην Ευρώπη, για το ίδιο χρονικό διάστημα, το δυναμικό δασικών υπολειμμάτων υπολογίζεται στα 440 – 880 PJ ετησίως για τα 15 παλιά κράτη μέλη της Ε. Ε. και 150 – 290 PJ ετησίως για τα νέα κράτη μέλη (Ericsson and Nilsson, 2006). Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: Η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φινλανδία. Για την Ελλάδα, το δυναμικό για θέρμανση από τα δασικά υπολείμματα για το έτος 2011, ανέρχεται σε 3.4 PJ (12 GJ/τόνος – Χρήστου, 2012).

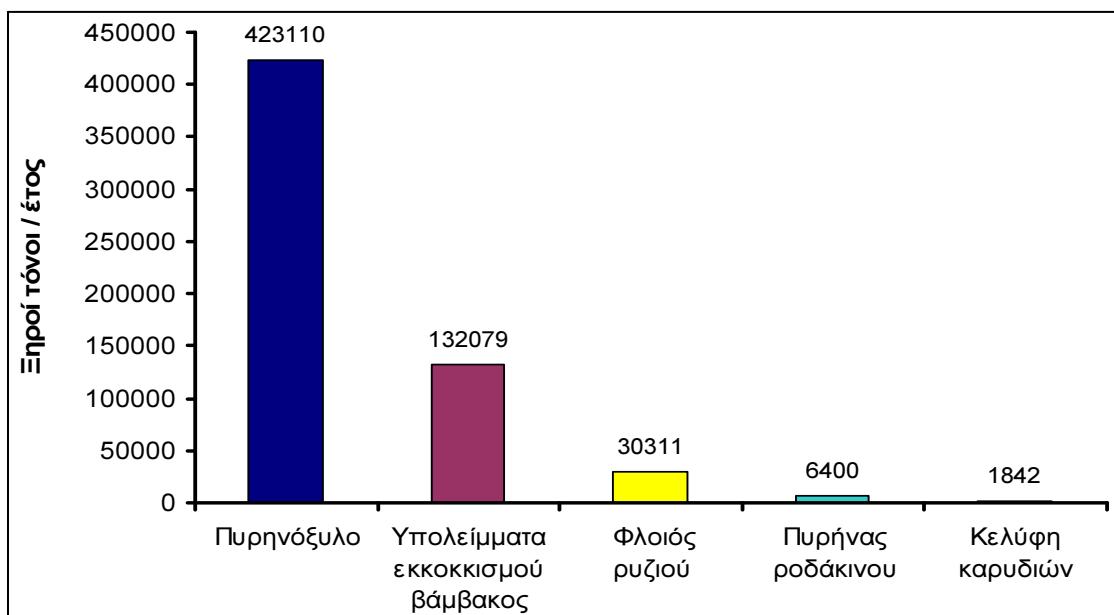


Σχήμα 2.2: Δυναμικό παραγωγής δασικής βιομάζας και υπολειμμάτων (υπολείμματα υλοτόμησης και κούτσουρα) ανά εκτάριο γης στην ΕΕ για τα έτη 2010 – 2011 (Verkerk, 2011).

➤ Βιομηχανικά απόβλητα

Η παγκόσμια παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 3.5 δισ. τόνους ετησίως (Singh nee' Nigam and Pandey, 2009). Η παγκόσμια χρήση του καυσόξυλου και του κυλινδρικού ξύλου είναι $3271 \times 10^6 \text{ m}^3$ ετησίως (FAO, 2001, FAO, 2002). Το 55% της ποσότητας αυτής χρησιμοποιείται άμεσα σαν καύσιμο, κύρια σε αναπτυσσόμενες χώρες. Το υπόλοιπο 45% χρησιμοποιείται σαν βιομηχανική πρώτη ύλη. Στην Ευρώπη πιστεύεται ότι τα τρία τέταρτα του υλοτομημένου ξύλου καταλήγει στα τελικά προϊόντα για τα οποία προορίζεται. Το υπόλοιπο ένα τέταρτο αποτελείται από παραπροϊόντα (φλοιούς, πριονίδια, θρύμματα ξύλου) διαθέσιμα για παραγωγή ενέργειας.

Οι κύριοι τύποι απορριμμάτων από τη βιομηχανία παραγωγής αγροτικών τροφών στην Ελλάδα προέρχονται από τη βιομηχανία συσκευασίας φρούτων, τις μονάδες επεξεργασίας ρυζιού, τις μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και ελαιοπυρήνα και τα εκκοκκιστήρια βάμβακος. Το Σχήμα 2.3 δείχνει την εκτιμώμενη ετήσια παραγωγή. Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων κατεργασίας ξύλου ανέρχεται σε 290000 τόνους ξηρής ύλης (Βάμβουκα, 2009).



Σχήμα 2.3: Παραγωγή αγροτο – βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα (Βάμβουκα, 2009).

Στις ΗΠΑ, ετησίως, παράγονται 52 εκ. τόνοι ξηρής ύλης καυσόξυλων, τα οποία υλοτομούνται από δάση, 145 εκ. τόνοι ξηρής ύλης υπολειμμάτων από μονάδες επεξεργασίας ξύλου, χαρτού και χαρτοπολτού και 47 εκ. τόνοι ξηρής ύλης από αστικά υπολείμματα ξύλου, συμπεριλαμβανομένων των υλικών από κατασκευές και κατεδαφίσεις (Βάμβουκα, 2009).

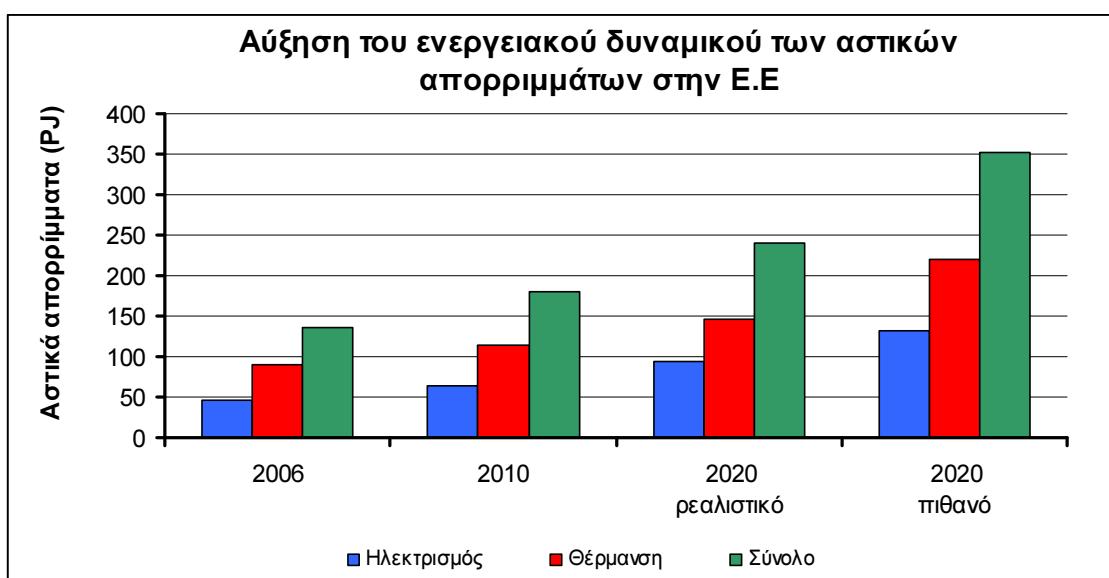
Το παγκόσμιο ετήσιο ενεργειακό δυναμικό των υπολειμμάτων της βιομηχανίας ξύλου ανέρχεται στα 40 ΕJ. Στη Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας που παράγεται από αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα εκτιμάται στα 2431000 MWh ή 8.7 PJ σε ετήσια βάση (Βάμβουκα, 2009).

➤ Αστικά απορρίμματα

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι αστικών απορριμμάτων τα οποία προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά αστικά απόβλητα (απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο – στερεά (λύματα, ιλύς) (Βάμβουκα, 2009). Αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές. Όμως, στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν και από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι ρύποι οι οποίοι σχετίζονται με τις πηγές αυτές περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων και διαλυμένων συστατικών και υλικών, τα οποία απαιτούν την παροχή οξυγόνου για την απομάκρυνσή τους από τα λύματα μέσω αερόβιων μικροοργανισμών

και πολλά από αυτά είναι τοξικά. Οι ιλύες, οι οποίες είναι ένας συνδυασμός στερεών και υγρών αποβλήτων, μπορεί να είναι λυματολάσπη από διεργασίες παραγωγής χάλυβα, οπότε περιλαμβάνουν μέταλλα ή ιλύες από μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων, οπότε περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς. Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4% (Βάμβουκα, 2009). Τα στερεά αστικά απορρίμματα τα οποία καταλήγουν σε χωματερές ή επιφανειακή επεξεργασία των στερεών απορριμμάτων, μπορούν να παράγουν ενέργεια για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Η συλλογή των στερεών αστικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα προηγμένα κράτη, οπότε δεν υπάρχει αμφιβολία όσον αφορά τη φυσική τους διαθεσιμότητα. Στην Ε.Ε, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αστικών αποβλήτων για το έτος 2010 ήταν 137 PJ, τιμή που αναμένεται να αυξηθεί έως το 2020, φτάνοντας ή/και ξεπερνώντας τα 241 PJ (www.wtert.eu) (Σχήμα 2.4). Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται περίπου στα 199100 MWh ή 717 TJ (ΔΕΣΜΗΕ, 2011).



Σχήμα 2.4: Ενεργειακό δυναμικό των αστικών απορριμμάτων στην ΕΕ (www.wtert.eu).

1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Στον τομέα της ενεργειακής παραγωγής από βιομάζα έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές έρευνες, τόσο διεθνώς όσο και στην Ελλάδα. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί μέχρι σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρησιμοποίηση

καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Οι βασικές τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται διεθνώς είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου.

➤ Καύση και Συν - Καύση

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

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

➤ Αεριοποίηση

Η δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας είναι η αεριοποίηση, καθώς μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους. Είναι η διαδικασία μετατροπής που πραγματοποιείται με μερική οξείδωση και έχει σκοπό τη μεγιστοποίηση της παραγωγής αερίων προϊόντων. Η μερική οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αέρα, οξυγόνο, ατμό ή μείγμα αυτών. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά υψηλές, 800 – 1100°C. Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ασβεστοκαμίνους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους (IGCC) για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

➤ Πυρόλυση

Πρόκειται για τη θερμική διάσπαση της βιομάζας στους 400 – 800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι περίπλοκη διεργασία. Τα προϊόντα πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε αέρια, υγρά (βιοέλαιο) και στερεά προϊόντα (ξυλάνθρακας). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο αντίδρασης.

Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ εκτεταμένη είναι και η χρήση του παραγόμενου υγρού καυσίμου στην κίνηση οχημάτων.

➤ Παραγωγή βιοαερίου

Σημαντική είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως σε μεγάλες εγκαταστάσεις με τη χρήση βιοαερίου, ενός αερίου που παράγεται από μικροοργανισμούς κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης και αποτελείται κυρίως από CH₄. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αξιοποίησης του βιοαερίου είναι η Ινδία και η Κίνα, οι οποίες ξεκινώντας από μικρές οικιακές εγκαταστάσεις, έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους προς μεγάλες εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο. Ο αριθμός των μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας έχει αυξηθεί σημαντικά στην Ελλάδα τα τελευταία τρία χρόνια.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝ – ΚΑΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η πλήρης καύση της βιομάζας οφείλεται στην ταχεία χημική αντίδραση της βιομάζας και του οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, δηλαδή διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Ο μηχανισμός ο οποίος συμμετέχει στην καύση της στερεάς βιομάζας μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διεργασία σε βήματα, όπου όλα τα βήματα διεξάγονται ταυτόχρονα στον θάλαμο της καύσης.

2.1.1 Βήματα διεξαγωγής της καύσης

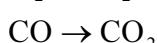
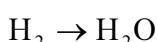
➤ Ξήρανση – Αποπτητικοποίηση

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

Σε περίπου 150°C με 200°C, ξεκινά η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας, στην επιφάνειά της. Αν ο χρόνος παραμονής των πτητικών στην στερεά μάζα είναι πολύ μικρός και η θερμοκρασία δεν είναι πολύ υψηλή, τα κύρια πτητικά απελευθερώνονται απευθείας από τη στερεή μάζα. Όμως αν τα πτητικά περιορίζονται μέσα στη στερεή μάζα για παρατεταμένους χρόνους παραμονής, και η θερμοκρασία είναι χαμηλή, τα κύρια πτητικά συμπυκνώνονται σε εξανθράκωμα (Βάμβουκα, 2009).

➤ Καύση στην αέρια φάση

Τυπικά το 80% περίπου της στερεάς βιομάζας καίγεται σαν πτητική ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πίσσα. Συνήθως, η καύση των πτητικών είναι το κυρίαρχο βήμα κατά την καύση της βιομάζας (Wether et al., 2000). Ο μηχανισμός της καύσης εν γένει εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις (Hautman et al., 1981):



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

υδρογονάνθρακες. Η οξείδωση του CO σε CO₂ ελέγχει το μηχανισμό της καύσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες και με επαρκή παροχή αέρα, οι τέσσερις πρώτες αντιδράσεις είναι ταχύτατες, με αποτέλεσμα η άκαυστη ύλη να περιέχει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα. Για να μειωθεί η περιεκτικότητα των απαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα σε λιγότερο από μερικές εκατοντάδες ppm, ο χρόνος παραμονής των αερίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.1 s. Στις πλούσιες σε καύσιμο ζώνες, αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 800°C, λόγω χαμηλής παροχής αέρα, τα πτητικά αντιδρούν και σχηματίζουν πολυ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να παραμείνουν άκαυστες σε μικρούς καυστήρες βιομάζας (Βάμβουκα, 2009).

➤ Οξείδωση του εξανθρακώματος

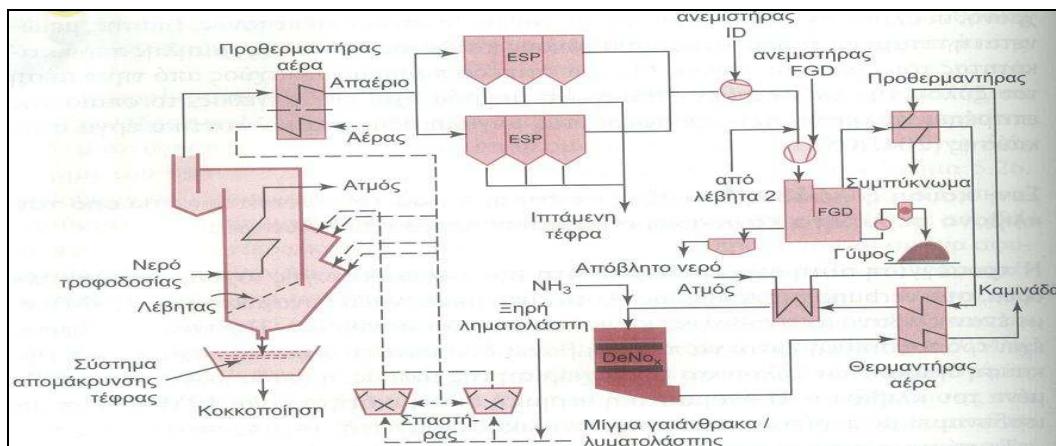
Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι το τελευταίο στοιχείο της καύσης στερεής βιομάζας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στου πόρους ενός υπολειπόμενου εξανθρακώματος, σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 800°C και αντιδρά με το εξανθράκωμα, σχηματίζοντας μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διοχετεύονται στο ελεύθερο ρεύμα. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών οφείλεται στην απορρόφηση της θερμότητας που εκπέμπεται από τα θερμά προϊόντα της καύσης ή από τις επιφάνειες του θαλάμου καύσης. Όμως η καύση βιομάζας δεν φθάνει συνήθως θερμοκρασίες φλόγας άνω των 1500°C, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού της καύσης (Βάμβουκα, 2009).

2.1.2 Συν – καύση βιομάζας με γαιάνθρακα

Η διεργασία συν – καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα σε παραδοσιακούς λέβητες, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος παράγει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η διεργασία συν – καύσης μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά στο κόστος, στην αποδοτικότητα και στο ύψος των εκπομπών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται βιομάζα, το σχετικό κόστος είναι χαμηλότερο και η αποδοτικότητα των μεγάλων μονάδων υψηλότερη, ενώ οι εκπομπές SO_x, NO_x, CO₂ μπορούν να μειωθούν (<http://eubionet.vtt.fi>, Folgueras, 2000, Surmen and Demirbas, 2003, Skodras et. al., 2004). Επίσης, η ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (Ross, 2002). Όμως, πρέπει να δοθεί προσοχή στην αύξηση του σχηματισμού αλκαλικών ενώσεων στην τέφρα, γεγονός το οποίο μπορεί να καταστήσει απαγορευτική τη χρήση της σε οικοδομικές εργασίες.

Το τυπικό εύρος λειτουργίας είναι μεταξύ 50 MWe και 700 MWe, με λίγες μονάδες μεταξύ 5 και 50 MWe. Η πλειοψηφία των μονάδων είναι εφοδιασμένες με λέβητες για κονιορτοποιημένο γαιάνθρακα, όπου η συν – καύση μπορεί να εφαρμοσθεί κατά τέσσερις διαφορετικούς τρόπους (Βάμβουκα, 2009): α) ανάμειξη και άλεση του βιοκαυσίμου με γαιάνθρακα πριν τους τροφοδότες γαιάνθρακα, β) διαχείριση, μέτρηση και άλεση του βιοκαυσίμου ξεχωριστά από το γαιάνθρακα και έγχυσή του στους σωλήνες τροφοδοσίας του κονιοποιημένου καυσίμου πριν ή μέσα στους καυστήρες, γ) ξεχωριστή διαχείριση, άλεση και καύση του βιοκαυσίμου σε ξεχωριστούς καυστήρες και δ) χρήση του βιοκαυσίμου σαν καύσιμο επανάκαυσης για τον έλεγχο των εκπομπών NO_x , όπου το σύστημα επανάκαυσης βρίσκεται στο άνω μέρος του κλιβάνου.

Στο Σχήμα 2.5, παρουσιάζεται το διάγραμμα του συστήματος συν – καύσης γαιάνθρακα και λυματολάσπης (ποσοστό ανάμειξης έως 20%) στο σταθμό παραγωγής ισχύος Weiher, στη Γερμανία. Η συγκεκριμένη μονάδα, δυναμικότητας 680 MW ηλεκτρισμού και 30 MW θερμότητας, είναι εξοπλισμένη με δύο λέβητες κονιοποιημένου γαιάνθρακα, όπου η τέφρα συλλέγεται από τον πυθμένα, υπό μορφή σκωρίας. Η ιπτάμενη τέφρα παρασυρόμενη από το απαέριο περνά από συσκευή ηλεκτροστατικής καθίζησης (ESP), όπου απομακρύνεται για χρήση στην παραγωγή τσιμέντου. Στη συνέχεια το απαέριο περνά διαμέσου υγρής πλυντρίδας (FGD), για την απομάκρυνση του θείου και την παραγωγή γύψου. Στη συνέχεια, υπόκειται σε καταλυτική διεργασία απομάκρυνσης των οξειδίων του αζώτου (DeNO_x) (Βάμβουκα, 2009).



Σχήμα 2.5: Συν – καύση γαιάνθρακα και λυματολάσπης στο σταθμό παραγωγής ισχύος Weiher, στη Γερμανία (Βάμβουκα, 2009).

2.1.3 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας

Η περιεκτικότητα της τροφοδοτούμενης βιομάζας στα συστήματα καύσης και συν – καύσης σε υγρασία, τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της, είναι παράμετροι οι

οποίες επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων καύσης και συν – καύσης.

Η υγρασία καθιστά αναγκαία μία υψηλή θερμοκρασία κυρίου αέρα για ξήρανση στους μύλους, περιορίζει τους ρυθμούς τροφοδοσίας των συσκευών κονιοποίησης και επιδρά στην αλεσιμότητα του υλικού (Βάμβουκα, 2009). Σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, η κατανάλωση ενέργειας για την άλεση καθίσταται απαγορευτική και απαιτείται ξήρανση του καύσιμου. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία απαιτεί επίσης μεγαλύτερη ποσότητα πρωτεύοντα αέρα και περίσσειας αέρα κατά την καύση, μειώνει τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης, αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα των απαερίων και μεταφέρει χρήσιμη θερμότητα (Werther et al., 2000, Βάμβουκα, 2002, Ferrer et al., 2005, Demirbas, 2005). Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, σε υπερβολικά υψηλές εκπομπές ($CO, CO_2, κλπ.$) και στον σχηματισμό προϊόντων όπως πίσσες, οι οποίες εμπλέκονται στη λειτουργία του συστήματος (Βάμβουκα, 2009). Η βιομάζα περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από ότι οι γαιάνθρακες, συνήθως άνω του 25%, ενώ κάποιες φορές ξεπερνά το 50%.

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της καύσης (Βάμβουκα, 2009). Η ύλη αυτή, όχι μόνο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές των καπνοδόχων, αλλά μειώνει τη μεταφορά θερμότητας στον κλίβανο, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες κατά την καύση, επηρεάζουν τόσο την καθαρή αποδοτικότητα, όσο και την στρατηγική της λειτουργίας όλων των λεβήτων. Η έκταση των προβλημάτων που συνδέονται με την τέφρα εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκλήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις (Βάμβουκα, 2002). Τα αγροστώδη καύσιμα περιέχουν πυρίτιο και κάλιο, σαν τα κύρια συστατικά της ανόργανης ύλης που σχηματίζει την τέφρα, καθώς και περιεκτικότητα σε χλώριο υψηλότερη από τα άλλα καύσιμα βιομάζας. Λόγω των ανεπιθύμητων μεταβολών της σύστασης της τέφρας, η συμμετοχή της βιομάζας στην τροφοδοσία καυσίμου για συν – καύση με γαιάνθρακα περιορίζεται στο 10%.

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

κόστος. Η συν – καύση σε λέβητες κονιορτοποιημένου γαιάνθρακα απαιτεί μέγεθος σωματιδίων βιομάζας της τάξης των 5 mm. Τα περισσότερα συστήματα προετοιμασίας της βιομάζας για τη συν – καύση περιλαμβάνουν κόσκινο μετά το θραυστήρα του καυσίμου για την αποφυγή διαταραχής των διαδικασιών από σωματίδια αόριστων χαρακτηριστικών.

2.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝ – ΚΑΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

2.2.1 Αέριοι ρύποι

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

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν ατελούς καύσης, μη ικανοποιητικής ανάμειξης του καυσίμου με αέρα της καύσης και πολύ βραχέων χρόνων παραμονής των καυσίμων στη ζώνη της καύσης. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας προσφέρουν συνήθως καλύτερες ευκαιρίες για βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης, από ότι οι μικρής κλίμακας εφαρμογές και συνεπώς τα επίπεδα εκπομπών CO είναι χαμηλότερα (Werther et al., 2000). Το CO και CO₂ είναι κύρια αέρια του θερμοκηπίου. Όμως τα καύσιμα βιομάζας τα οποία χρησιμοποιούνται κατά βιώσιμο τρόπο δεν συνεισφέρουν στην συνολική αύξηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε CO₂, καθώς το σύνολο του εκλυόμενου CO₂ παραλαμβάνεται από η διεργασία της φωτοσύνθεσης.

Το όζον αποτελεί ένα δευτερεύον προϊόν καύσης, το οποίο σχηματίζεται από φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα μεταξύ ενώσεων όπως το CO, το CH₄, οι VOC και το NO_x. Αποτελεί το σημαντικότερο δευτερογενή ρύπο της τροπόσφαιρας και το κυριότερο συστατικό φωτοχημικού νέφους. Είναι ένα από τα άμεσα αέρια του θερμοκηπίου και ένας ρύπος με εξαιρετικά σοβαρές τοξικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, σε τοπικό ή περιφερειακό επίπεδο (Demirbas, 2005, Manning and Tiedemann, 1995).

Τα οξείδια του θείου είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του θείου του καυσίμου, σχηματίζοντας κατά 95% SO₂ και κατά 5% SO₃. Τα οξείδια του θείου αποτίθενται στο έδαφος προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια ή προσροφώνται απευθείας από το έδαφος και τα φυτά. Η υγρή απόθεση μπορεί να συμβεί ίσως και χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής των οξειδίων του θείου. Η όξινη βροχή η

οποία σχηματίζεται κατά αυτό τον τρόπο είναι μια μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία και για τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα (Βάμβουκα, 2002, Demirbas, 2005).

Οι εκπομπές NO_x από εφαρμογές καύσης είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου, τόσο από καύση στην αέρια φάση, όσο και από καύση του εξανθρακώματος. Το κύριο εκπεμπόμενο νιτρικό οξείδιο είναι το NO , το οποίο μετατρέπεται σε NO_2 στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές καύσιμου NO_x αυξάνουν όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο, η αναλογία περίσσειας αέρα και η θερμοκρασία καύσης (Βάμβουκα, 2009). Τα οξείδια του αζώτου είναι αέρια ιδιαίτερα δραστικά και παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν τη φωτοχημική ρύπανση. Με προσθήκη του ύδατος της βροχής μετατρέπονται σε νιτρώδες και νιτρικό οξύ, συμμετέχοντας έτσι στο φαινόμενο της όξινης βροχής (Demirbas, 2005). Τόσο το μονοξείδιο, όσο και το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικά αέρια.

Ένα μέρος της περιεκτικότητας του καυσίμου σε χλώριο θα εκλυθεί υπό μορφή HCl . Η κύρια ποσότητα κατακρατείται υπό μορφή αλάτων (KCl , NaCl), ενώ ίχνη εκπέμπονται ως διοξίνες και οργανικές ενώσεις του χλωρίου (Lobert, 1999). Οι εκπομπές HCl δύνανται να αποτελέσουν μέρος του προβλήματος των αερίων του θερμοκηπίου.

Όλα τα καύσιμα παρθένας βιομάζας περιέχουν βαρέα μέταλλα σε κάποιο βαθμό σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (Hg , Sb , As , Cd , Cr , Co , Pb , Ni , Cu , Se). Αυτά θα παραμείνουν στην τέφρα ή θα εξατμισθούν και θα επικολληθούν στην επιφάνεια των εκπεμπόμενων σωματιδίων ή θα περιέχονται σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Τα ρυπασμένα καύσιμα βιομάζας, όπως το εμποτισμένο ή βαμμένο ξύλο, δύναται να περιέχουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων, όπως Cr και As . Η τοξικότητα του As και του Pb στα θηλαστικά και τα μοιραία αποτελέσματα των οργανικών ενώσεων του Pb είναι γνωστά. Το Cd και το Se είναι γνωστό ότι αποτελούν δηλητήρια για τα φυτά (Gupta, 1999).

Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, το μεθάνιο ανήκει στα αέρια του θερμοκηπίου. Οι υδρογονάνθρακες είναι ενδιάμεσες μορφές του σχηματισμού του CO , πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα επίπεδα εκπομπών τους είναι χαμηλότερα. Οι εκπομπές μεθανίου, πτητικών οργανικών συστατικών και πολυ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το αποτέλεσμα ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, πολύ μικρών χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου (Βάμβουκα, 2009). Οι περισσότεροι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις από βιολογικής και παθολογικής πλευράς, καθώς οι πολυαρωματικοί

υδρογονάνθρακες έχουν ικανότητα μετάλλαξης και είναι καρκινογόνοι και λόγω της κινητικότητάς τους μπορούν να μεταφερθούν άμεσα σε ποταμούς και λίμνες, απειλώντας φυτά και ζώα. Επίσης, πολλές χημικές ουσίες της πίσσας μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές και μεταβολικές ασθένειες στα θηλαστικά (Βάμβουκα, 2002).

Οι διοξίνες και τα φουράνια είναι μια ομάδα πολύ τοξικών συστατικών, η οποία μπορεί να σχηματιστεί σε πολύ μικρές ποσότητες από όλα τα καύσιμα βιομάζας τα οποία περιέχουν χλώριο. Οι εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η καύση και η ψύξη των απαερίων. Τα επίπεδα εκπομπών τους από εφαρμογές καύσης βιομάζας, οι οποίες χρησιμοποιούν για καύσιμο παρθένο ξύλο, είναι πολύ χαμηλότερα από τα επίπεδα κινδύνου για τη δημόσια υγεία (Gullett and Touati, 2003, Demirbas, 2007).

Τέλος, οι εκπομπές σωματιδίων είναι αποτέλεσμα ατελούς καύσης, λόγω πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ή πολύ βραχέων χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου. Λαμβάνουν τη μορφή αιθάλης, εξανθρακώματος ή συμπυκνωμένων βαρέων υδρογονανθράκων (πίσσες) (Βάμβουκα, 2009). Ανάμεσα στις σωματιδιακές εκπομπές περιλαμβάνεται και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι αποτέλεσμα συμπαράσυρσης των σωματιδίων τέφρας και αλάτων (KCl , $NaCl$, K_2SO_4) στα απαέρια (Nussbaumer, 2003).

2.2.2 Στερεοί ρύποι

Η τέφρα, ή τα στερεά υπολείμματα για απόρριψη παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από εμπορικές μονάδες, οι οποίες μετατρέπουν τη βιομάζα σε ενέργεια ή άλλα προϊόντα, με θερμοχημικές διεργασίες όπως π.χ. πυρόλυση, καύση ή αεριοποίηση. Η περιεκτικότητα σε τέφρα των καυσίμων βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 0.5% σε ξηρή βάση για μαλακά ξύλα, μέχρι 4 – 8% για φλοιούς δένδρων και για τα περισσότερα αγροστώδη καύσιμα βιομάζας (Βάμβουκα, 2009).

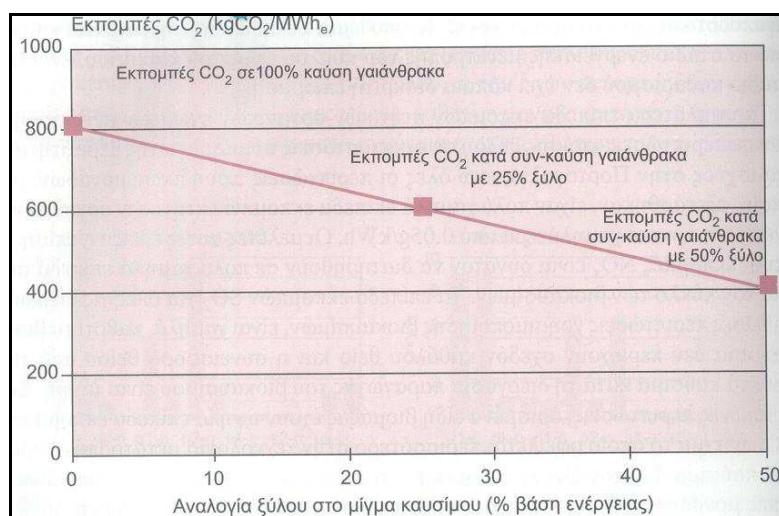
Τα κύρια στοιχεία τα οποία ευρίσκονται στην τέφρα είναι Ca , Si , Mg , K , P , Al , Fe , Mn και Na (Jala and Goyal, 2006, Bridgwater et al., 1995). Τα στοιχεία στην τέφρα του πυθμένα απαντώνται κυρίως σαν οξείδια, όμως υπάρχουν επίσης υδροξείδια, ανθρακικά άλατα και θειικά άλατα. Το στοιχειακό θείο, S , είναι σε μεγάλο βαθμό πτητικό και κατά συνέπεια συγκεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα. Τα στοιχεία Ca , Mg , P , K , Na , Fe και Mn είναι ουσιαστικά θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά.

Η τέφρα της βιομάζας περιέχει επίσης, βαρέα μέταλλα, όπως Cu , Zn , Co , Mo , As , Ni , Cr , Pb , Cd , V και Hg . Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον, περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας η οποία συγκρατείται στο

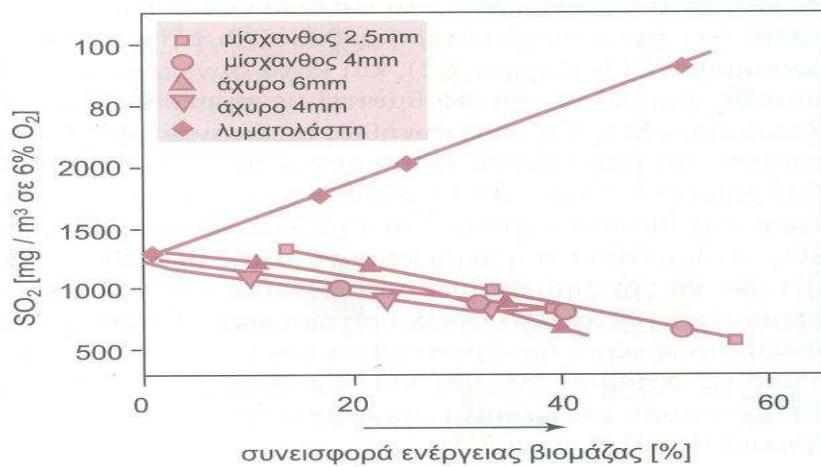
φίλτρο και όχι στο κλάσμα της τέφρας του πυθμένα, λόγω του υψηλού βαθμού πτητικότητάς τους (Βάμβουκα, 2009).

2.2.3 Εκπομπές ρύπων κατά τη συν – καύση

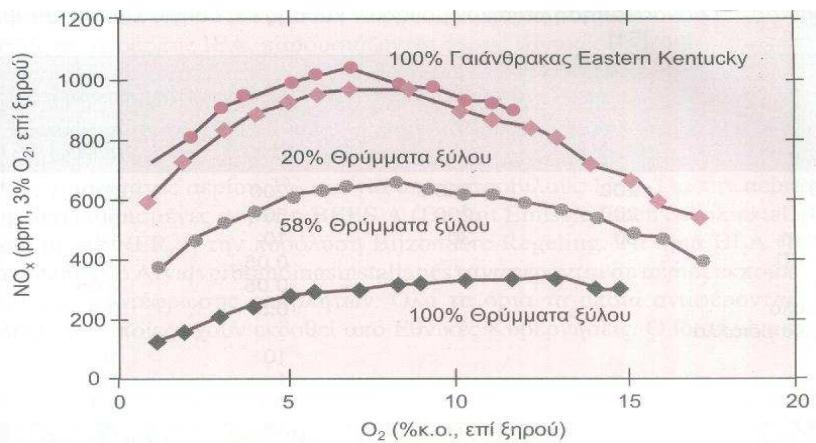
Η συν – καύση οδηγεί σε αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και έχει πολλές ευεργετικές επιδράσεις στα επίπεδα εκπομπών. Σε πολλές χώρες, η συν – καύση αποτελεί την αποδοτικότερη μέθοδο για την επίτευξη του στόχου μείωσης των εκπομπών CO_2 (Σχήμα 2.6) και κατά συνέπεια η επένδυση για τη συν – καύση μπορεί να αντισταθμιστεί με τη μείωση των φόρων εκπομπών CO_2 . Οι εκπομπές SO_x και NO_x συνήθως μειώνονται, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο και άζωτο, σε σύγκριση με το γαιάνθρακα (Spliethoff and Hein, 1998, Salzmann and Nussbaumer, 2001, Wan et al., 2008) (Σχήματα 2.7 και 2.8). Επιπρόσθετα, η παρουσία αλκαλικών ενώσεων στην τέφρα της βιομάζας μπορεί να έχει κάποια επίδραση στην απομάκρυνση των SO_x . Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε πτητική ύλη είναι υψηλή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο επανάκαυσης για μείωση των NO_x , τα οποία παράγονται από την καύση του γαιάνθρακα, πράγμα το οποίο δίνει επιπρόσθετη δυναμική στην προσπάθεια για μείωση των εκπομπών NO_x (Miller and Bowman, 1989, Nussbaumer, 2003). Πέρα από τις εκπομπές NO και NO_x , μπορούν να μειωθούν και οι εκπομπές N_2O με τη συν – καύση της βιομάζας σε λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης για καύση γαιάνθρακα (Liu et al., 2002) (Σχήμα 2.9).



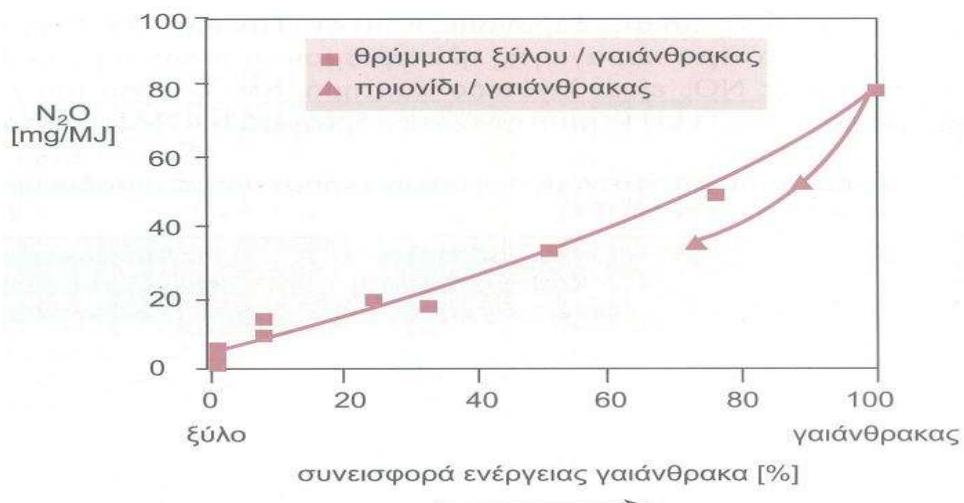
Σχήμα 2.6: Θεωρητική μείωση εκπομπών CO_2 από συν – καύση ξύλου με γαιάνθρακα (Βάμβουκα, 2009).



Σχήμα 2.7: Επίδραση συν - καύσης βιοκαυσίμων στις εκπομπές SO_2 (Nussbaumer, 2003).



Σχήμα 2.8: Επίδραση συν – καύσης βιοκαυσίμων στις εκπομπές NO_x (Nussbaumer, 2003).



Σχήμα 2.9: Επίδραση συν – καύσης στις εκπομπές N_2O σε λέβητα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων με ανακυκλοφορία (Nussbaumer, 2003).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών δείγματα, η βιομάζα και ο λιγνίτης.

Τα δείγματα βιομάζας, τα οποία χαρακτηρίζονται γενικά ως αστικά απορρίμματα, ήταν τα εξής: α) οργανικά αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ), β) χαρτί, γ) στερεά ανακυκλώσιμα υλικά (RDF), δ) ξύλο κατεδάφισης και στ) αχώνευτη λυματολάσπη.

Τα οργανικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ) προήλθαν από τους πράσινους κάδους (ανάμικτα απορρίμματα) και παραλήφθηκαν από το εργοστάσιο της Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρησης Στερεών Αποβλήτων της πόλης των Χανίων (ΔΕΔΙΣΑ). Τα απορρίμματα συλλέχθηκαν μετά το στάδιο της χειροδιαλογής και των μαγνητών μετάλλων, πριν τη διαδικασία κομποστοποίησης, ήταν συνεπώς απαλλαγμένα από γυαλί, πλαστικό και μέταλλα. Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε περαιτέρω καθαρισμός του δείγματος με χειροδιαλογή για απομάκρυνση μικρο-υπολειμμάτων που δεν είχαν κατακρατηθεί από τα προηγούμενα στάδια καθαρισμού.

Το χαρτί, συλλέχθηκε από τους μπλε κάδους ανακύκλωσης της πόλης των Χανίων (διάφορα σημεία συλλογής και διαφορετικές ημέρες – περίοδος Μαρτίου – Μαΐου). Το μίγμα χαρτιού αποτελείτο κυρίως από χαρτόνι, λευκό χαρτί, εφημερίδες και περιοδικά.

Τα στερεά ανακυκλώσιμα υλικά ή RDF, συλλέχθηκαν επίσης από το εργαστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ. Το μίγμα αυτό προήλθε από τα απορρίμματα, ύστερα από τη διαδικασία χειροδιαλογής και μαγνητών μετάλλων και περιείχε κυρίως βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά από κήπους και τρόφιμα, χαρτί έντυπο (εφημερίδες, περιοδικά) και συσκευασίας (τετραπάκ, χαρτοκιβώτια, χαρτοσακούλες) και πλαστικό (PET). Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε περαιτέρω καθαρισμός του δείγματος από υπολείμματα γυαλιού και μετάλλων με χειροδιαλογή.

Το ξύλο συλλέχθηκε από κτίρια σε διάφορα σημεία της πόλης των Χανίων, τα οποία βρίσκονταν σε διαδικασία κατεδάφισης. Το μίγμα ξύλου περιείχε κυρίως σανίδες πατώματος και δοκάρια πόρτας και χαρακτηρίζεται ως καύσιμο «κακής» ποιότητας σε σχέση με το ακατέργαστο ξύλο, εξ' αιτίας της επεξεργασίας που έχει υποστεί για να χρησιμοποιηθεί (βάψιμο, λουστράρισμα).

Η λυματολάσπη προήλθε από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων. Πρόκειται για αχώνευτη λυματολάσπη, η οποία πρέκυψε από τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων μέσω πρωτογενούς και

δευτερογενούς καθίζησης, αντίστοιχα, χωρίς να έχει υποστεί απολύμανση. Στη συνέχεια υπέστει πάχυνση για τη μείωση του όγκου της και αφυδάτωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των στερεών της αφυδατωμένης λάσπης να είναι περίπου 20%. Η αχώνευτη λυματολάσπη έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο σε σχέση με τη χωνεμένη, το οποίο είναι απαραίτητο στα πειράματά μας, γι' αυτό και προτιμήθηκε.

Το δείγμα του λιγνίτη προήλθε από το Λιγνιτικό Κέντρο της Μεγαλόπολης και συγκεκριμένα από την τοποθεσία ΑΗΣ Μ - IV. Οι λιγνίτες των κοιτασμάτων της Μεγαλόπολης ανήκουν στην κατηγορία των φτωχών στερεών καυσίμων, με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, γεγονός που τους καθιστά λιγότερο φιλικούς προς το περιβάλλον.

Επειδή οι ποσότητες των δειγμάτων που συλλέχθηκαν ήταν μεγάλες και στο θερμοζυγό όπου διεξήχθησαν τα πειράματα τοποθετήθηκε πολύ μικρής μάζας δείγμα, επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικές ποσότητες δείγματος με τη μέθοδο της τεταρτόμησης. Ιδιαίτερα για το λιγνίτη, χρησιμοποιήθηκε ο διαχωριστής Jones (riffler) και έπειτα έγινε τεταρτόμηση (λόγω της μεγάλης ποσότητας αρχικού δείγματος).

Τα στερεά απορρίμματα και η λυματολάσπη αεροξηράνθηκαν για 2-3 μέρες, καθώς περιείχαν υψηλά ποσοστά υγρασίας και στη συνέχεια όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 110°C για 3 – 4 ώρες, για περαιτέρω ξήρανση. Τα υψηλά ποσοστά υγρασίας επιδρούν αρνητικά στην αλεσιμότητα των δειγμάτων αλλά και στη διαδικασία της καύσης, καθώς μειώνουν τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης και αυξάνουν τον όγκο και την ταχύτητα των απαερίων με αποτέλεσμα να μεταφέρουν χρήσιμη θερμότητα. Έτσι, υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα και σε αυξημένες εκπομπές CO και CO₂.

Μετά την ξήρανση, όλα τα δείγματα επεξεργάστηκαν για την επίτευξη όσο το δυνατόν μικρότερης κοκκομετρίας καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος, τόσο γρηγορότερα και αποτελεσματικότερα εξελίσσεται η καύση. Τα στερεά απορρίμματα, το χαρτί και το RDF αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο, τύπου Purverisette 15, της εταιρίας FRITSCH, ενώ η λυματολάσπη και ο λιγνίτης λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο. Με τη χρήση κοσκίνων, έγινε η ταξινόμηση των δειγμάτων στις εξής τρεις κοκκομετρίες: -1180 μμ +500 μμ, -500 μμ +250 μμ, - 250 μμ.

Τα δείγματα κοκκομετρίας - 250 μμ αναμείχθηκαν για την παρασκευή μιγμάτων λιγνίτη / βιομάζας. Για κάθε είδος βιομάζας, παρασκευάστηκαν πέντε μίγματα με λιγνίτη, όπου η συμμετοχή της βιομάζας στο κάθε ένα ήταν με ποσοστό 10, 20, 30, 40 και 50 επί τοις εκατό κατά βάρος, αντίστοιχα.

Τέλος, τα δείγματα κάηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (600, 800 και 900°C) για την παραγωγή τεφρών. Η καύση των δειγμάτων έγινε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και παραμονή των δειγμάτων σε αυτήν μέχρι σταθερής απώλειας βάρους. Κατ' αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η άκαυστη ύλη στις τέφρες.

3.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E871, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110°C. Εν συνεχεία, παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία κάθε δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[\frac{W - B}{W} \right] * 100 \quad (1.1)$$

όπου W = το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g) και B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (σε g).

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D1102-84, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) κάηκε σε θερμοκρασία 580°C. Εν συνεχεία, η παραγόμενη τέφρα παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Η τέφρα κάθε ξηρού δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \left[\frac{F}{B} \right] * 100 \quad (1.2)$$

όπου F = το βάρος της τέφρας (σε g) και B = το βάρος του ξηρού δείγματος (σε g).

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer. Τα πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο θερμοζυγό περιγράφονται αναλυτικά στην Παράγραφο 3.4.1. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού. Η

Θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C , όπου παρέμεινε για 15 λεπτά έως ότου το δείγμα έχασε όλη την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C , όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε για κάθε ξηρό δείγμα από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \left[\frac{(W_{110^{\circ}\text{C}} - W_{850^{\circ}\text{C}})}{W_{110^{\circ}\text{C}}} \right] * 100 \quad (1.3)$$

όπου $W_{110^{\circ}\text{C}}$ είναι το βάρος του δείγματος στους 110°C , όπου έχει απολέσει την υγρασία του και $W_{850^{\circ}\text{C}}$ είναι το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C .

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

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

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} \quad (1.4)$$

3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση

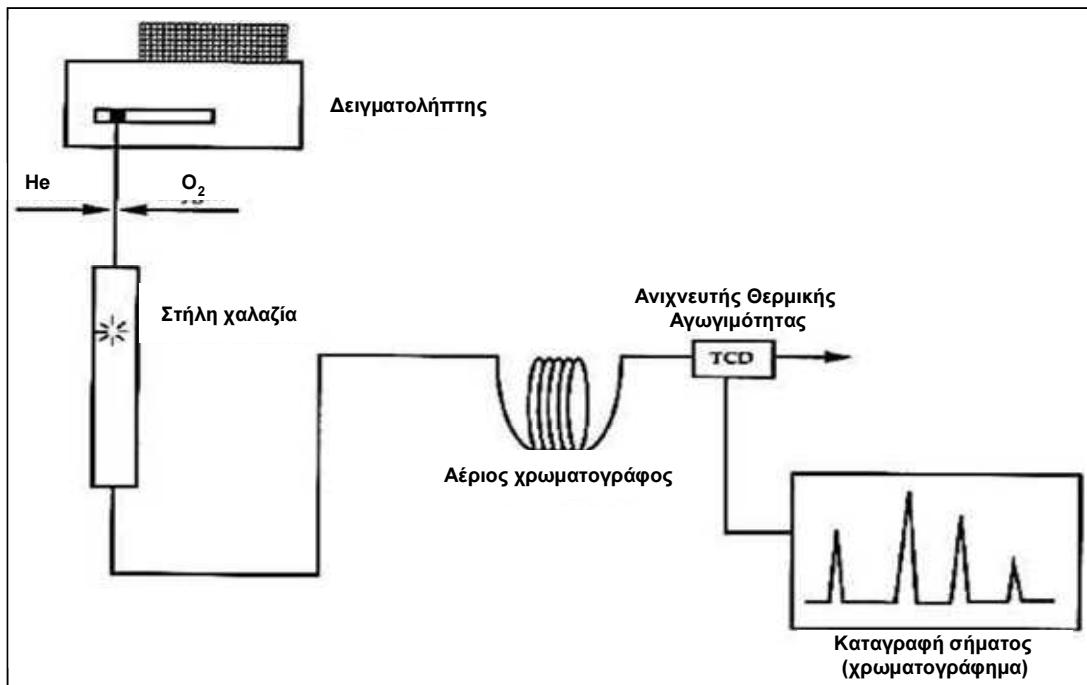
➤ Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.1), στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ανωτέρω στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα. Στην περίπτωσή μας η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε στερεά δείγματα.



Σχήμα 3.1: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (www.petro-online.com/news/measurement-and-testing/14/thermo_fisher_scientific_uk)

Ο αναλυτής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Τέλος ο χρωματογράφος, συνδέεται με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.



Σχήμα 3.2: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (www.cool.conervation-us.org/jaic/articles/jaic33-02-008.html)

Κάθε ένα από τα δείγματα απαλλαγμένο από υγρασία, ζυγίστηκε και αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξης περίπου των 10 mg τοποθετήθηκε σε κάψα κασσίτερου και εν συνεχείᾳ στο δειγματολήπτη. Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ξεκίνησε ροή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία και μερικά δευτερόλεπτα μετά, η κάψα κασσίτερου έπεσε στη στήλη, όπου βρέθηκε σε ένα ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον, κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Η εξώθερμη αντίδραση του κασσίτερου με το οξυγόνο ανέβασε τη θερμοκρασία στους 1800°C , όπου σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία το δείγμα κάηκε και όλα τα στοιχεία πέρασαν στην αέρια φάση. Το ήλιο ήταν το μέσο μεταφοράς των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο, περνώντας προηγουμένως από καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και SO_3 που τυχόν σχηματίστηκαν, σε N_2 και SO_2 . Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης (N_2 , CO_2 , H_2O και SO_2)

διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο και στη συνέχεια ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρείχε ηλεκρικά σήματα τα οποία δέχθηκαν επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό, υπολογίζοντας τελικά τα ποσοστά επί τοις εκατό αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα (ποσοστά επί ξηρού δείγματος).

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

$$\text{Ο } (\%) \text{ επί ξηρού) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{τέφρα}\%] \quad (1.5)$$

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

➤ Προσδιορισμός χλωρίου

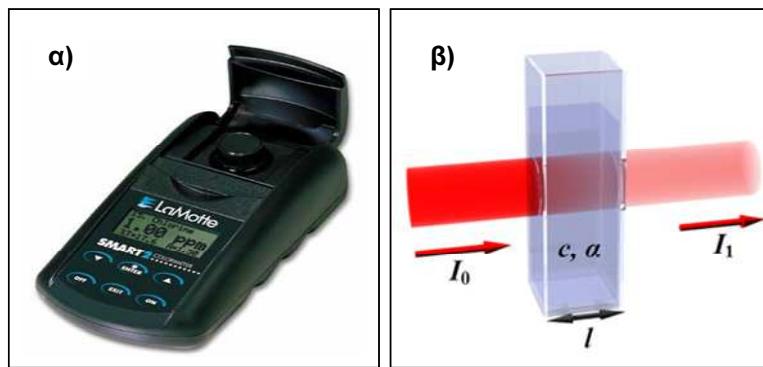
Ο προσδιορισμός του χλωρίου έγινε με χρήση του χρωματόμετρου τύπου Smart 2, της εταιρίας LaMotte (Σχήμα 3.3.α), στην Ερευνητική Μονάδα Τεχνολογιών Διαχείρησης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Οι μετρήσεις στο χρωματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά δείγματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Αντιπροσωπευτική ποσότητα ενός γραμμαρίου περίπου από κάθε δείγμα, διαλυτοποιήθηκε με προσθήκη HNO_3 1N μέχρι τα 50 mL και μαγνητική ανάδευση στους 22°C , σε 500 rpm, για 90 λεπτά. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθίζησαν τα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν. Ακουλούθησε διήθηση των διαλυμάτων και μέτρηση του χλωρίου στο υπερκείμενο διάλυμα.

Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλο για μετρήσεις πεδίου. Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert – Beer, σύμφωνα με τον οποίο όταν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος διέρχεται μέσα από διάλυμα που περιέχει την προς προσδιορισμό ουσία (Σχήμα 3.3.β), μέρος της απορροφάται και η απορρόφηση αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Ο νόμος εκφράζεται ως εξής:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = -\log T = abc \quad (1.6)$$

όπου A η απορρόφηση, I_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I_1 η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T η διαπερατότητα, b η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα, a η μοριακή απορροφητικότητα και c η συγκέντρωση της ουσίας.



Σχήμα 3.3: α) Χρωματόμετρο Smart 2, της εταιρίας LaMotte , β) Απεικόνιση του νόμου Lambert–Beer (www.en.wikipedia.org/wiki/Beer–Lambert_law)

Το χρωματόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, τη θέση του δείγματος, τον ανιχνευτή φωτός και το σύστημα μέτρησης καταγραφής. Αρχικά, επιλέχθηκε ο προσδιορισμός του Cl⁻ σύμφωνα με την αργυρομετρική μέθοδο (τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο), η οποία είναι καταγεγραμμένη στη βάση δεδομένων του οργάνου. Πριν τοποθετηθεί το πρώτο δείγμα, ακτινοβολία από την πηγή πέρασε στον ανιχνευτή και καταγράφηκε η έντασή της (I_0). Ακολούθησε η μέτρηση των διαλυμάτων, με την ακτινοβολία να περνά κάθε φορά μέσα από το δείγμα και να καταλήγει στον ανιχνευτή, όπου η διαφοροποίηση της έντασης (I_1) από την αρχική τιμή (I_0) οδήγησε στον υπολογισμό της απορρόφησης, βάσει της σχέσης 1.6. Το όργανο έχει στη βάση δεδομένων του καταγεγραμμένη καμπύλη της συγκέντρωσης συναρτήσει της απορρόφησης ή καμπύλη αναφοράς, βάσει της οποίας υπολογίστηκε η συγκέντρωση του χλωρίου και το αποτέλεσμα (mg/L) εμφανίστηκε στην οθόνη του οργάνου.

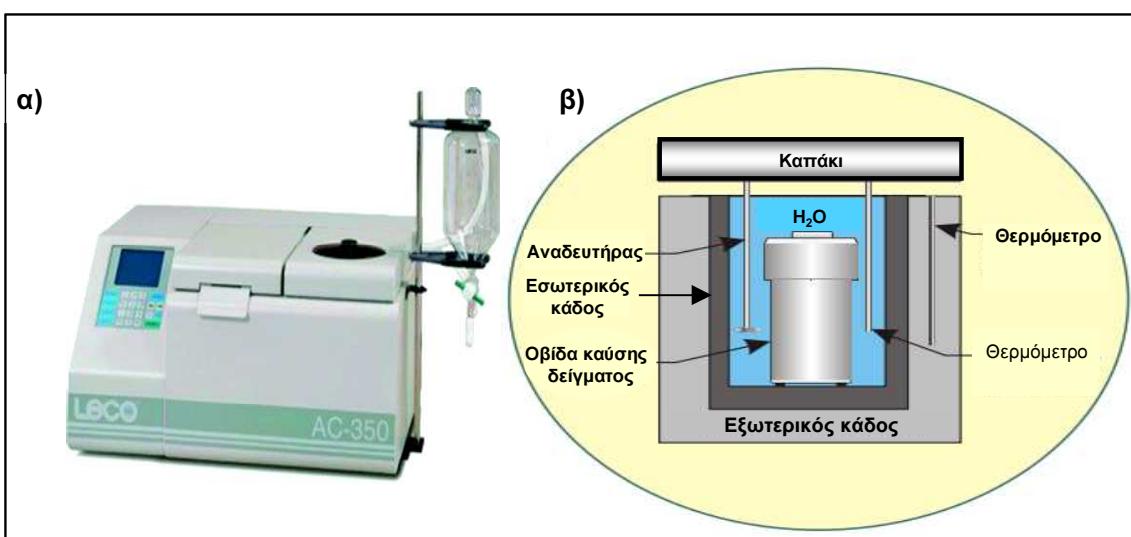
Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε η αναγωγή της συγκέντρωσης σε mg χλωρίου ανά γραμμάριο υλικού και στη συνέχεια υπολογίστηκε το χλώριο σαν πιοσοστό επί τοις εκατό του ξηρού δείγματος.

3.2.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης σε όλα τα δείγματα έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου τύπου AC-350, της εταιρίας Leco (Σχήμα 3.4.α), στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται πρωταρχικά από την οβίδα που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, την κάψα, η οποία

στηρίζεται σε μια μεταλλική στεφάνη. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βιολφραμίου του οποίου τα δυο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στην διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για την μέτρηση αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Τα διάφορα τμήματα του θερμιδόμετρου απεικονίζονται στο Σχήμα 3.4.β.



Σχήμα 3.4: α) Αυτόματο Θερμιδόμετρο AC – 350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας Θερμιδόμετρου (www.lecomexico.com/pdf/AC-350 Flyer 203-968.pdf)

Αφού πρώτα έγινε βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα, της τάξης των 0.5 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα, η οποία στη συνέχεια βυθίστηκε στο νερό, στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Μετρήσεις της θερμοκρασίας του νερού που περιέβαλε την οβίδα πραγματοποιούνταν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο, ενώ είχε προηγηθεί και μέτρηση αυτής πριν την

έναρξη της καύσης. Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από την μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και τυπώθηκαν τα αποτελέσματα. Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.

3.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΦΡΩΝ

Οι τέφρες που παρήχθησαν από την καύση των δειγμάτων αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του περιεχομένου τους σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία. Οι χημικές αυτές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του πυριτίου, του φωσφόρου και του θείου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης, του Χρωματομετρικού Προσδιορισμού και της ανάλυσης C, H, N, S. Ο με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή (Παράγραφος 3.2.2), αντίστοιχα, καθώς δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός τους με τη μέθοδο ICP – MS. Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών, με τη μέθοδο της Περιθλασμετρίας Ακτίνων – X (XRD).

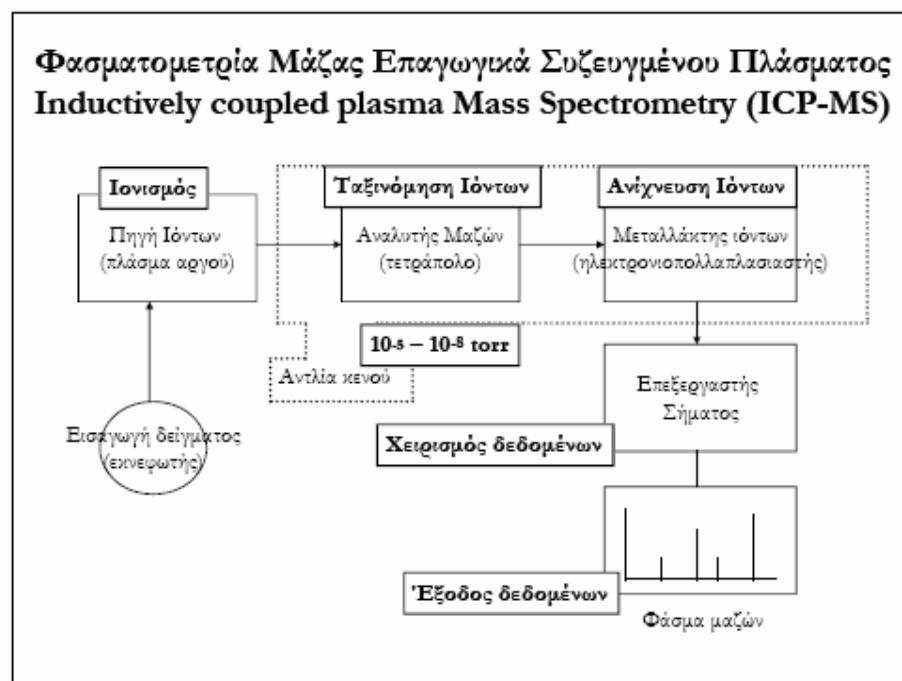
3.3.1 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

Η χημική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου ICP – MS τύπου 7500 cx (Σχήμα 3.6.α), της εταιρίας Agilent Technologies, στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

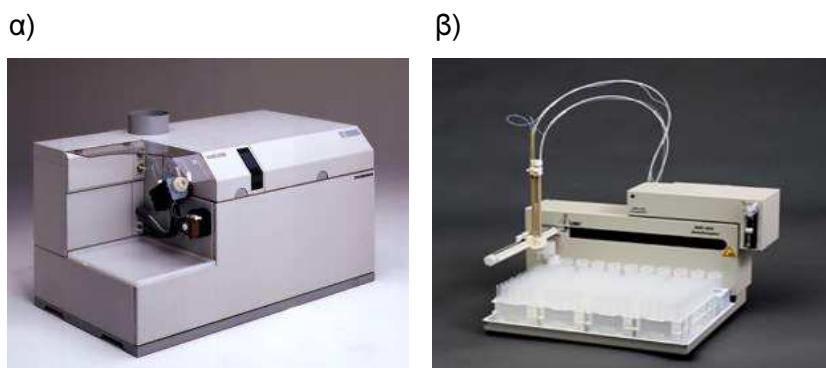
Η μέτρηση στο συγκεκριμένο όργανο πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, συνεπώς της ανάλυσης των τεφρών προηγήθηκε η διαλυτοποίησή τους. Η διαλυτοποίηση έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, η οποία έχει ως εξής: αντιπροσωπευτική ποσότητα 0.2 g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9 mL HNO₃ 69% μέσα σε οβίδα η οποία εν συνεχείᾳ τοποθετήθηκε σε χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στο χωνευτή εφαρμόστηκε άνοδος της πίεσης και της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας θερμικής αποσύνθεσης του δείγματος και της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα. Το διάλυμα που προέκυψε αραιώθηκε μέχρι τα 45 mL με την προσθήκη NaNO₃, καθώς το HNO₃ που είχε προστεθεί για τη διαλυτοποίηση του στερεού ήταν πολύ πυκνό και μη κατάλληλο για μέτρηση στο όργανο ICP – MS. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθίζήσουν τα αιωρούμενα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν και ακολούθησε διήθησή

τους για μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP - MS.

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 3.5, είναι το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων και ο επεξεργαστής σήματος (Στράτης, κ.α, 2004). Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-500, της εταιρίας Agilent Technologies (Σχήμα 3.6.β).



Σχήμα 3.5: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP – MS (Στράτης, κ.α, 2004).



Σχήμα 3.6: α) ICP-MS 7500cx, β) Αυτόματος δειγματολήπτης ASX-500

Κάθε υγρό δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή ICP – MS, όπου μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Στη συνέχεια, το αερόλυμα πέρασε στο σύστημα ατομομοποίησης ή πλάσμα αργού. Το πλάσμα εξ' ορισμού, είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Οι διεργασίες που έλαβαν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα ήταν η απομάκρυνση του διαλύτη, η διάσπαση των συστατικών του δείγματος, η ατομομοποίηση των στοιχείων και η διέγερση και ο ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού). Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στην περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z. Έτσι προέκυψε ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z. Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A, μέσα από μια σειρά διαφόρων διεργασιών πολλαπλασίασε το σήμα αυτό, ούτως ώστε να μπορέσει να καταγραφεί από τον επεξεργαστή σήματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η έξοδος των αποτελεσμάτων (συγκεντρώσεις στοιχείων σε mg/L ή µg/L), σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές και αποδεκτά θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα για τα οποία η σχετική τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη από 15%. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για τα διάφορα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP - MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)
Na	40,95
Mg	63,68
Al	0,01
K	17,17
Ca	1,63
Fe	0,03

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Mn	0,41
Cu	41,85
Zn	6,37
As	1,18
Se	56,48
Sr	34,20
Cd	3,26
Hg	10,76
Pb	1,96

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

3.3.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου στις τέφρες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100 (Σχήμα 3.7), της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.7: Φασματόμετρο AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer (www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-100)

Οι μετρήσεις του πυριτίου στο φασματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά διαλύματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών. Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε τέφρα, της τάξης του 0.1 g περίπου, τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο με προσθήκη 0.5 g συντηκτικού μέσου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και LiBO_2). Τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία 980°C , για περίπου 20 λεπτά, όπου το υλικό μετατράπηκε από σκόνη σε υαλώδες τήγμα ευδιάλυτο σε αραιά οξέα. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως όπου προστέθηκε μικρή ποσότητα αραιού HNO_3 . Τα ποτήρια ζέσεως σκεπασμένα με υάλους ωρολογίου, οδηγήθηκαν στον οριζόντιο αναταράκτη, όπου ακολούθησε ανάδευση για περίπου μία ώρα, έως ότου τα τήγματα διαλυτοποιήθηκαν πλήρως. Τα διαυγή πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 mL με προσθήκη απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα ενός μεταλοϊόντος, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, εκτεθούν σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος αυτής και κατ' αυτό τον τρόπο παρέχεται στα ηλεκτρόνια του ατόμου η απαραίτητη ενέργεια για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες, σε σχέση με αυτές που βρίσκονταν,

να περάσουν δηλαδή από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Η απορρόφηση αυτή συνδέεται με την συγκέντρωση του μεταλοϊόντος, καθώς ακολουθεί το νόμο του Lambert – Beer, ο οποίος αναπτύχθηκε στην Παράγραφο 3.2.2. Ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η ατομοποίηση του προς προσδιορισμό στοιχείου, η μέθοδος διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόστηκε η μέθοδος της ατομοποίησης με φλόγα.

Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το πυρίτιο, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο σύστημα ατομοποίησης, μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, όπου ακολούθησε εξαέρωσή του, διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μέτρησε την ισχύ των δύο ακτινοβολιών, εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος (I_1) και εκείνης που ακολούθησε την διαδρομή αναφοράς (I_0) και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής. Τα αποτελέσματα (συγκέντρωση πυριτίου σε mg / L) αποτυπώθηκαν στην οθόνη του οργάνου.

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

3.3.3 Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο προσδιορισμός των οξειδίων του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Χρωματομετρικού Προσδιορισμού του Φωσφόρου, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach (Σχήμα 3.8), στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδιφωσφορικού οξέος, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460 nm.

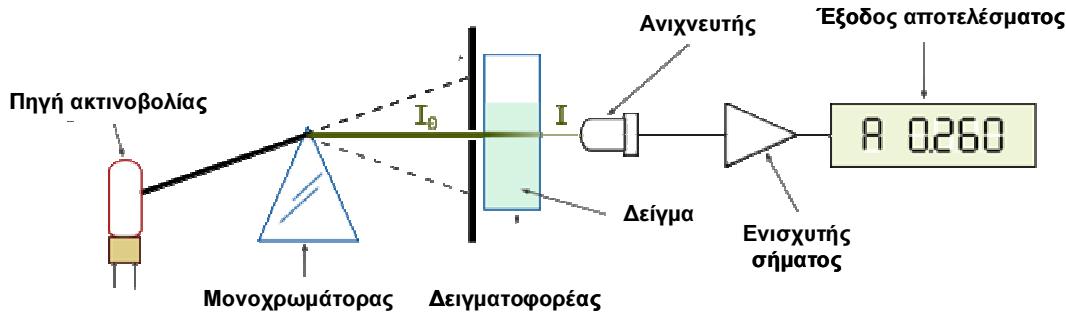


Σχήμα 3.8: Φασματοφωτόμετρο DR/4000 U, της εταιρίας Hach (www.hach.com/dr-4000-u-spectrophotometer-115-vac)

Τα δείγματα της τέφρας διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης EPA 3051a, που περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3.1. Στη συνέχεια, σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το μολυβδοβαναδοφωσφορικό οξύ με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο (NH_4VO_3) και μολυβδενικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 10 mL από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5 mL πυκνού HNO_3 , 5 mL βαναδικού αμμωνίου, 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL. Έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης (Σχήμα 3.9). Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert - Beer που αναπτύχθηκε στην Παράγραφο 3.2.2. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460 nm, στην οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Πρώτα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα τυφλό δείγμα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε η απορρόφηση αυτή ίση με το μηδέν. Στη συνέχεια έγιναν οι μετρήσεις για τα υπόλειπτα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστει απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P_2O_5 στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

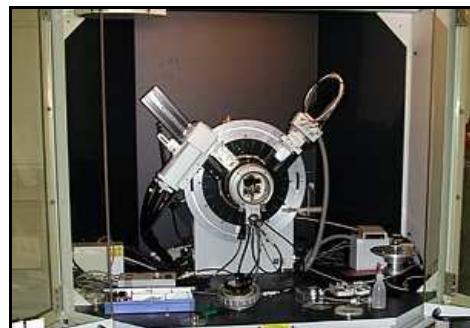
Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του P_2O_5 σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) και το ποσοστό του, επί τοις εκατό ξηρού δείγματος. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν τα 0.09 ppm P_2O_5 .



Σχήμα 3.9: Διάταξη λειτουργίας φασματοφωτόμετρου (www.en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry)

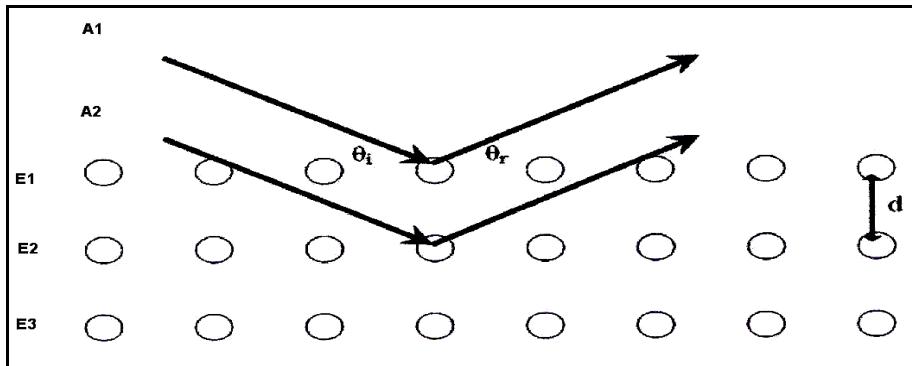
3.3.4 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), τύπου D-8 Advance, της εταιρίας Bruker (Σχήμα 3.10), στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.10: Περιθλασιμετρό D – 8 Advance, της εταιρίας Bruker (www.wmi.badw.de/methods/xray.htm)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος. Με τον προσδιορισμό αυτό εξετάστηκε η συμβολή της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των κρυσταλλικών αυτών φάσεων. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων -X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Το φαινόμενο αυτό ερμήνευσε ο Bragg, σύμφωνα με τον οποίο περίθλαση είναι η ανάκλαση των ακτίνων -X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Ανάκλαση ακτίνων-X (A1, A2) στα πλεγματικά επίπεδα (E1, E2, E3) ενός κρυστάλλου, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση d (Κωστάκης, 1999).

Σύμφωνα με τον Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1.7)$$

όπου n ακέραιος αριθμός για τον οποίο η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, λ το μήκος κύματος των ακτίνων και θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης των ακτίνων X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα (Κωστάκης, 1999). Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης (2θ) για την οποία η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg.

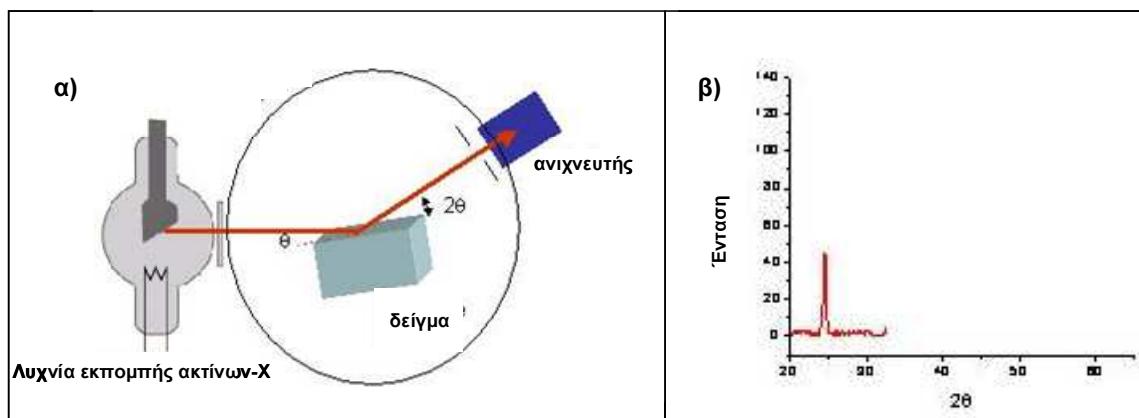
Με τη μέθοδο του περιθλασμέτρου ακτίνων - X., η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών - X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες του περιθλασμέτρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12.α, είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία χαλκού εκπομπής ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής ακτίνων X με φίλτρο Ni της εταιρίας Lynxeye και η μονάδα μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών. Το όργανο λειτούργησε με τάση 35 kV, ένταση 35 mA και ταχύτητα γωνιομέτρου $0,1^\circ / \text{sec}$.

Η προτετοιμασία των δειγμάτων περιέλαβε τη λειτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και τοποθέτηση της σκόνης του δείγματος στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασμέτρου, ο οποίος βρισκόταν σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διέγραφε ο απαριθμητής ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ο απαριθμητής περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ούτως ώστε, με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση, ο απαριθμητής σχημάτιζε την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του

δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X. Δέσμη ακτίνων X κατευθύνθηκε στο δείγμα, όπου οι ακτίνες υπέστησαν περίθλαση. Κατά την περιστροφή του δείγματος ως προς τη δέσμη των ακτίνων, μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ) προέκυψε συμφασική ανάκλαση των ακτίνων από την επιφάνειά του και για κάθε τέτοια γωνία ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (Σχήμα 3.12.β).

Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ , προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς και χρήση του λογισμικού EVA programme, έγινε αντιστοίχιση των d στα κατάλληλα ορυκτά κι έτσι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούσαν τις κρυσταλλικές φάσεις σε κάθε τέφρα.



Σχήμα 3.12: α) Διάταξη λειτουργίας περιθλασμέτρου, β) Καταγραφή έντασης ακτίνας - X από τον ανιχνευτή (www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument_Design _3.htm)

3.4 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η θερμοβαρυτική ανάλυση δειγμάτων με θερμοζυγό (thermogravimetry - TGA), αποτελεί ένα κλάδο της οικογένειας των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Η TG ανάλυση στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων, καθώς και για τη μελέτη της κινητικής φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίστηκαν κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων καύσης και πυρόλυσης στο θερμοζυγό. Η ανάλυση αυτή δίνει τη δυνατότητα για μελέτη πλήθους φυσικών και χημικών φαινομένων, με μοναδική προϋπόθεση να συνοδεύονται από μεταβολή της μάζας του δείγματος. Επιπλέον, με τη σύνδεση του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας (TG – MS) επιτύχαμε την συλλογή περισσότερων πληροφοριών και συγκεκριμένα τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχονταν στα εκλυόμενα κατά τις διεργασίες πυρόλυσης ή/και καύσης αέρια.

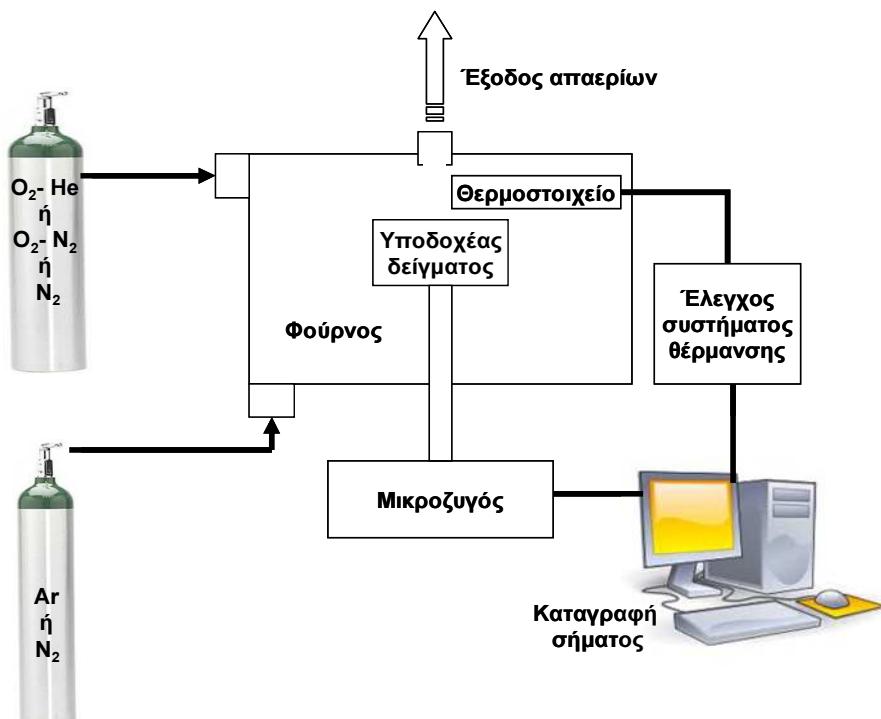
3.4.1 Ανάλυση με θερμοζυγό

➤ Περιγραφή εξοπλισμού

Τα πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer (Σχήμα 3.13), στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης και το σύστημα μέτρησης σήματος και απεικονίζονται στο Σχήμα 3.14.



Σχήμα 3.13: Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, της εταιρίας Perkin Elmer (www.researchndevelopment.com)



Σχήμα 3.14: Διάταξη λειτουργίας θερμοζυγού

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του οποίου είναι από 0 έως 1000°C με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100°C/min. Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου περιλαμβάνει θερμοστοιχείο, το οποίο αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου / αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου.

Ολόκληρη η διάταξη του συστήματος θέρμανσης περιβάλλεται από το σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από ένα σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο.

Όλο το παραπάνω σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό. Το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και κατόπιν στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δειγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δειγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο υπολογιστής καταγράφει το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer), τα αποτελέσματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή γραφημάτων στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες - Differential Thermogravimetry) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (συνήθως αέρας αν πρόκειται για καύση ή N_2 αν πρόκειται για πυρόλυση), τα οποία εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού και στα αέρια του ζυγού (συνήθως He , Ar ή N_2), τα οποία εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού και παρασύρουν τα εκλυόμενα από τις διεργασίες πυρόλυσης ή καύσης αέρια, ανερχόμενα σε ομοπαράλληλη ροή, έξω από το θερμοζυγό για την προστασία του ευαίσθητου μικροζυγού.

➤ Πειραματική διαδικασία

Πριν την έναρξη των πειραμάτων θερμοβαρυτικής ανάλυσης, ήταν σημαντικός ο προσδιορισμός βασικών παραμέτρων του πειράματος. Μία σημαντική παράμετρος ήταν η κοκκομετρία του δείγματος, καθώς όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης. Ένας ακόμα καθοριστικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στο δειγματοφορέα. Αραιή τοποθέτηση δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ των στρωμάτων του υλικού, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αποκλίσεων μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιόμορφη θερμοκρασιακή κατανομή μέσα στο ίδιο το δείγμα. Από την άλλη όμως, πυκνή τοποθέτηση του υλικού στο δειγματοφορέα εμποδίζει την έξοδο των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης (Κυριακού, 2000). Μετά από προκαταρκτικά πειράματα, η βέλτιστη κοκκομετρία που επιλέχθηκε ήταν μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm και η ποσότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα ήταν περίπου 25 mg.

Στο θερμοζυγό διεξήχθησαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο. Αρχικά, τοποθετήθηκε άδεια κεραμική κάψα στο θερμοζυγό και έγινε μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε στην κάψα δείγμα ποσότητας 25 mg και η τιμή αυτή αποθηκεύτηκε από το πρόγραμμα του

οργάνου ως αρχικό βάρος δείγματος. Η μονάδα ελέγχου του θερμοζυγού ρυθμίστηκε, έτσι ώστε η θέρμανση του δείγματος στο φούρνο να ακολουθήσει τα εξής βήματα:

- παραμονή στους 40°C για 1 λεπτό
- θέρμανση από τους 40°C στους 110°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$
- παραμονή στους 110°C για 15 λεπτά
- θέρμανση από τους 110°C στους 850°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$
- παραμονή στους 850°C για 10 λεπτά

Μετά την ολοκλήρωση αυτών των βημάτων, το σύστημα ψύξης ενεργοποιήθηκε και η θερμοκρασία του οργάνου επέστρεψε στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων καύσης το αέριο της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 21% O_2 , 79% N_2 (αέρας). Η διαδικασία ζύγισης ήταν όμοια με αυτήν που περιγράφτηκε στο πείραμα πυρόλυσης και η διαδικασία θέρμανσης του φούρνου ακολούθησε τα εξής βήματα:

- παραμονή στους 40°C για ένα λεπτό
- θέρμανση από τους 40°C στους 110°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$
- παραμονή στους 110°C για 25 λεπτά
- θέρμανση από τους 110°C στους 900°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$
- παραμονή στους 900°C για 5 λεπτά.

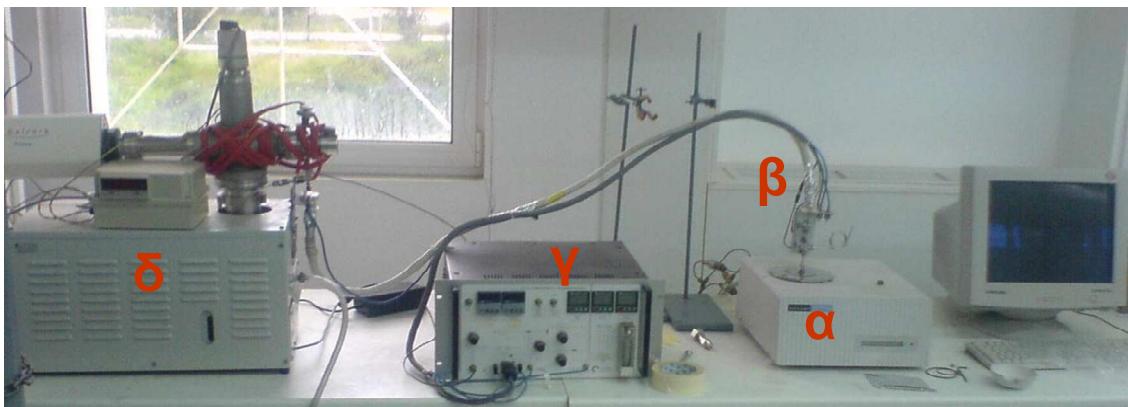
Στη συνέχεια ακολούθησε ψύξη του φούρνου μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.4.2 Ανάλυση με το σύστημα συνδεδεμένου θερμοζυγού - φασματογράφου μάζας (TG – MS)

➤ Περιγραφή εξοπλισμού

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου QuadstarTM QMS 422, της εταιρίας Balzers. Στο Σχήμα 3.15 απεικονίζεται η διάταξη θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG – MS) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Τα συστήματα TG – MS αποτελούνται κυρίως από τρία μέρη. Το πρώτο είναι ο θερμοζυγός (TG) και αποτελεί το στάδιο θερμικής καταπόνησης του υλικού. Το δεύτερο μέρος είναι είναι το σύστημα σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας και το τρίτο είναι ο φασματογράφος μάζας (MS), που αποτελεί και το στάδιο ανάλυσης των αερίων.

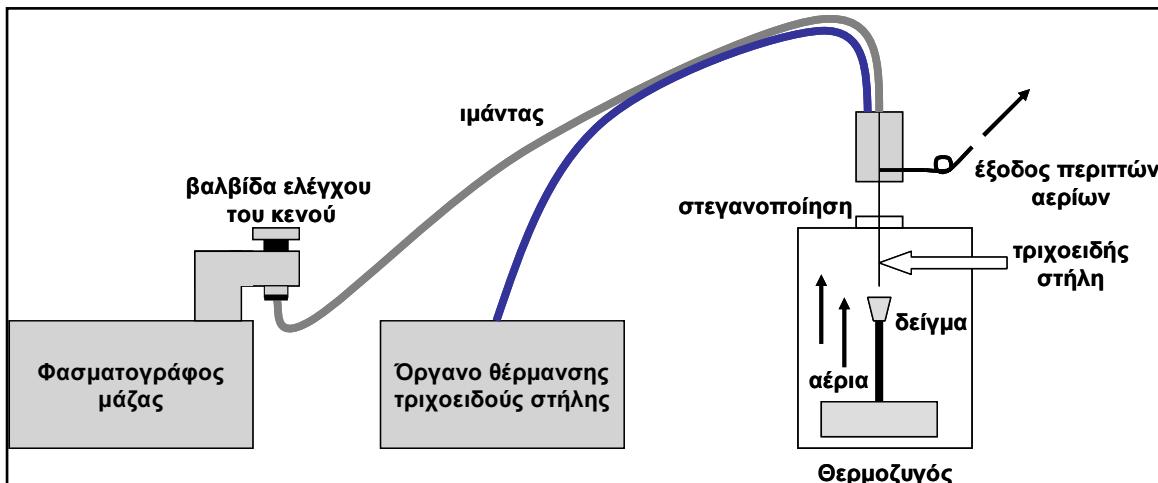


Σχήμα 3.15: Σύνδεση Θερμοζυγού και φασματογράφου μάζας (TG – MS). Στο σχήμα διακρίνονται: α) ο θερμοζυγός, β) ο σύνδεσμος μεταφοράς των αερίων, γ) το όργανο θέρμανσης της τριχοειδούς στήλης και δ) ο φασματογράφος μάζας.

Το σύστημα σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας επιτελεί τη λειτουργία της μεταφοράς των εκλυόμενων αερίων στο εσωτερικό του φασματογράφου μάζας και συνίσταται από δύο μέρη: την θερμαινόμενη από ειδικό όργανο και μέσω μανδύα που την περιβάλλει, τριχοειδή στήλη μεταφοράς των αερίων στο φασματογράφο και τον ειδικά σχεδιασμένο σύνδεσμο (interface) (Σχήμα 3.16), μεταφοράς των προερχόμενων από το θερμοζυγό αερίων, εν μέρει στην ατμόσφαιρα και εν μέρει -κατά ένα πολύ μικρότερο αλλά αντιπροσωπευτικό ποσοστό- προς το φασματογράφο μάζας. Η διάταξη λειτουργίας του συστήματος TG – MS απεικονίζεται στο Σχήμα 3.17.



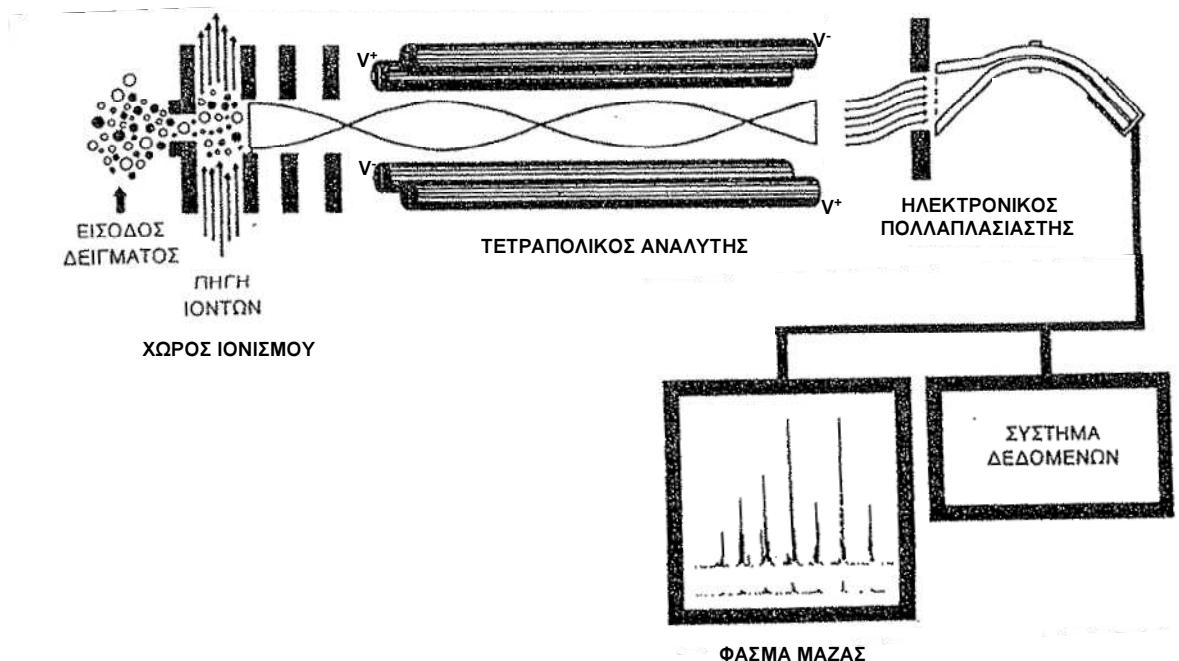
Σχήμα 3.16: Σύνδεσμος (interface) μεταφοράς των αερίων από το θερμοζυγό στον φασματογράφο μάζας.



Σχήμα 3.17: Διάταξη λειτουργίας συστήματος θερμοζυγού - φασματογράφου μάζας (TG – MS).

Το όλο σύστημα σύνδεσης είναι καταλλήλως στεγανοποιημένο, έτσι ώστε να μην εισχωρούν στο φούρνο αέρια από την ατμόσφαιρα και στη στήλη να εισέρχονται μόνο τα εκλυόμενα αέρια από τις διεργασίες στο θερμοζυγό. Στην είσοδο του φασματογράφου μάζας υπάρχει μικρομετρική βαλβίδα ρύθμισης της παροχής και κατ'επέκταση του κενού στο χώρο ιονισμού.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από το χώρο ιονισμού των αερίων, το σύστημα διαχωρισμού ιόντων (αναλυτής μάζας) και το σύστημα ανίχνευσης (ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής) (Σχήμα 3.18).



Σχήμα 3.18: Διάταξη λειτουργίας φασματογράφου μάζας

Στο χώρο ιονισμού, ο οποίος βρίσκεται υπό κενό, το αέριο βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Κατά αυτό τον τρόπο τα μόρια (M) του αερίου διεγίρονται και αποβάλουν ένα ηλεκτρόνιο (e^-), μετατρέπονται συνεπώς σε θετικά φορτισμένες ρίζες (M_\bullet^+) (σχέση 3.8).



Η ενέργεια όμως που προσδίδεται στα ιονισμένα μόρια από την δέσμη των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα που προκύπτουν να έχουν μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο, γεγονός που σε επόμενο στάδιο προκαλεί τη διάσπασή τους σε θραύσματα μέσω μονομοριακών αντιδράσεων (σχέσεις 3.9, 3.10). Στην πρώτη αντίδραση θραυσμάτωσης (σχέση 3.9) το μοριακό ιόν διασπάται προς μια νέα θετικά φορτισμένη ρίζα (A_\bullet^+) και ένα ουδέτερο μόριο (B), ενώ στη δεύτερη αντίδραση (σχέση 3.10) παράγονται ένα φορτισμένο ιόν (Γ^+) και μια ρίζα (Δ_\bullet).



Η ύπαρξη υψηλού κενού στο χώρο ιονισμού είναι αναγκαία ώστε να διασφαλισθεί ότι δε θα εμφανιστούν αντιδράσεις μεταξύ των μορίων της ένωσης (διαμοριακές), αλλά μόνο μονομοριακές. Τα θετικά ιόντα και τα θραύσματα επιταχύνονται με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου και οδηγούνται προς το σύστημα διαχωρισμού, ενώ τα υπόλοιπα μόρια που δεν ιονίστηκαν (μόνο το 1% των μορίων του δείγματος ιονίζεται) απομακρύνονται με τη βοήθεια αντλίας.

Το σύστημα διαχωρισμού αποτελείται από τετραπολικό αναλυτή μάζας, ο οποίος διαχωρίζει τα ιόντα ανάλογα με το λόγο μάζα προς φορτίο. Ο τετραπολικός αναλυτής αποτελείται από μια διάταξη τεσσάρων ράβδων υπερβολικής ή κυκλικής διατομής, στις οποίες εφαρμόζεται μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Τα ιόντα που εισάγονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους υφίστανται ταλάντωση από την επίδραση του μεταβαλλόμενου πεδίου. Από αυτά, άλλα υφίστανται ταλάντωση περιορισμένου πλάτους και άλλα όχι. Τα πρώτα ακολουθούν μια σταθερή διαδρομή και εξέρχονται από το χώρο των ράβδων, ενώ τα άλλα ακολουθούν μια ασταθή διαδρομή, όπου το πολύ μεγάλο πλάτος ταλάντωσης τα αναγκάζει να συγκρουσθούν και να μην εξέλθουν από το χώρο ιονισμού.

Μετά το διαχωρισμό αυτό, τα ιόντα εισέρχονται στον ανιχνευτή Channeltron (ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή), όπου καταγράφεται η έντασή τους. Ο ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής διαθέτει κύρια κάθοδο κατάλληλη για την ανίχνευση ιόντων. Το σήμα

του ανιχνευτή ενισχύεται, φιλτράρεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό, ώστε να επεξεργαστεί από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

➤ Πειραματική διαδικασία

Με τη συγκεκριμένη διάταξη πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης όλων των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων με αναλογία βιομάζας 50% κ.β.

Το αέριο ατμόσφαιρας της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε στο θερμοζυγό ήταν μίγμα 21% O₂, 79% He και το αέριο του ζυγού (purge gas) ήταν Ar. Ο λόγος που δεν χρησιμοποιείται στα πειράματα TG-MS το άζωτο είναι ότι δίνει σημαντική συνεισφορά σήματος στο φασματογράφημα στην κορυφή που αντιστοιχεί το μοριακό βάρος 28, επικαλύπτοντας τα σήματα που δίνουν στην ίδια κορυφή τα εκλυόμενα αέρια της διεργασίας όπως το CO και το CO₂.

Πριν την έναρξη κάθε πειράματος καύσης στο θερμοζυγό, πραγματοποιήθηκε θέρμανση της τριχοειδούς στήλης και του συνδέσμου μεταφοράς (βλέπε 3.4.2) σε θερμοκρασία 180°C. Κατ'αυτό τον τρόπο, τα αέρια συμπυκνώματα της υπό μελέτη αντίδρασης πυρόλυσης ή καύσης ή αυτά που τυχόν παρέμειναν από προηγούμενα πειράματα στη στήλη, καθώς και η υγρασία, αεριοποιήθηκαν και απομακρύνθηκαν από τη στήλη. Μετά την απομάκρυνσή τους, η οποία αποτυπώθηκε στη σταθεροποίηση της έντασης όλων των κορυφών του φασματογραφήματος, πραγματοποιήθηκε μηδενισμός των καταγραφών του φασματογράφου (zero gas), καθώς και ο έλεγχος/ρύθμιση της πίεσης του κενού, ώστε αυτή να συμβαδίζει με την πίεση στην οποία έχει πραγματοποιηθεί η βαθμονόμηση του οργάνου (Παράγραφος 3.4.3, «Ποσοτικός προσδιορισμός εκλυόμενων αερίων βάση των γραφημάτων TG – MS»).

Κατόπιν, το δείγμα τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό και πραγματοποιήθηκε το πείραμα της καύσης με τη μέθοδο που περιγράφτηκε στην Παράγραφο 3.4.1. Κατά τη διάρκεια της καύσης, τα εκλυόμενα αέρια πέρασαν μέσω της τριχοειδούς στήλης στον φασματογράφο μάζας και οι καταγραφές αποτυπώθηκαν και αποθηκεύτηκαν στον υπολογιστή μέσω των αντίστοιχων λογισμικών των δύο οργάνων, τα οποία είχαν προηγουμένως συγχρονιστεί.

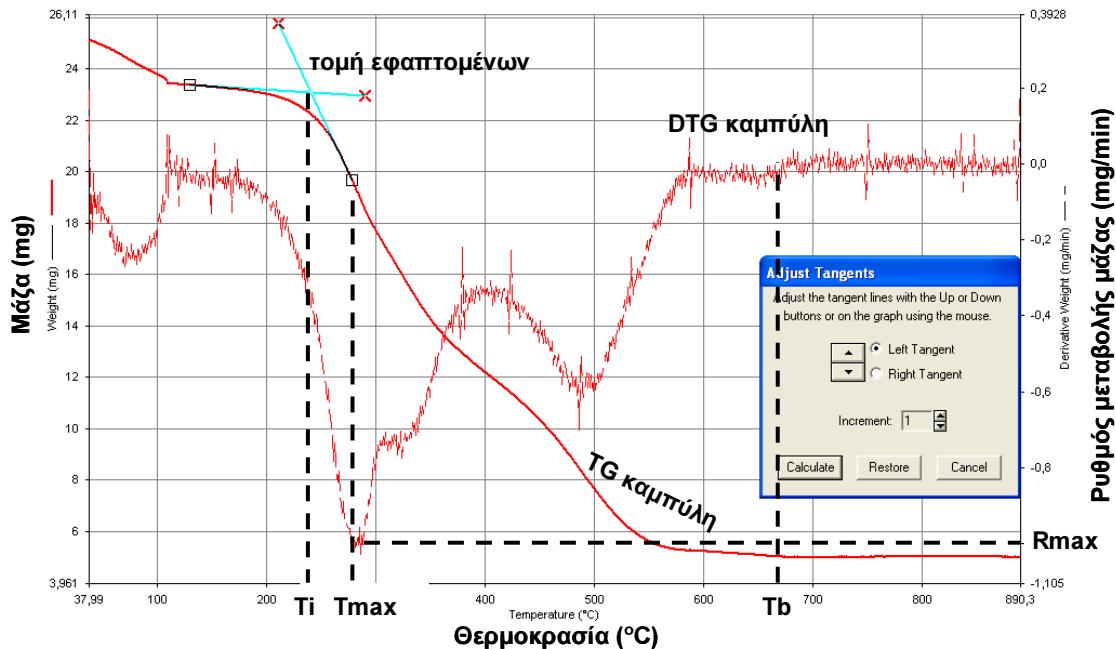
3.4.3 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων

➤ Επεξεργασία θερμογραφημάτων

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση και την καύση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα, διαγράμματα δηλαδή στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης.

Από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων πυρόλυσης, προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε πτητική ύλη και μόνιμο άνθρακα, όπως περιγράφηκε κατά την προσεγγιστική ανάλυση στην Παράγραφο 3.2.1.

Από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων καύσης, υπολογίστηκαν τα εξής χαρακτηριστικά της καύσης (όπως απεικονίζονται και στο Σχήμα 3.19):



Σχήμα 3.19: Καμπύλες TG και DTG για την καύση του λύματος (-250 °C) στο περιβάλλον του προγράμματος Pyris και προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της καύσης.

- α) ο μέγιστος ρυθμός – R_{\max} (10/min) της αντίδρασης, ο οποίος αντιστοιχεί στην τιμή του ακρότατου σημείου της DTG καμπύλης (mg/min),
- β) η θερμοκρασία – T_{\max} (°C), η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{\max}),
- γ) η θερμοκρασία έναρξης – T_i (°C) της καύσης (ανάφλεξη δείγματος), η οποία αντιστοιχεί στο σημείο τομής δύο εφαπτομένων της TG καμπύλης: της εφαπτομένης στο σταθερό τμήμα της καμπύλης μάζας - θερμοκρασίας, όπου το δείγμα έχει απαλλαγεί από υγρασία και της εφαπτομένης στο σημείο εκείνο της καμπύλης που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πρώτης κορηφής της καμπύλης DTG,
- δ) η θερμοκρασία λήξης – T_b (°C) της καύσης, η οποία αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη μάζας – θερμοκρασίας τείνει να σταθεροποιηθεί μετά το σημείο του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης,
- ε) η χρονική διάρκεια της αντίδρασης (min), η οποία υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Διάρκεια καύσης} = t_b - t_{\text{ηρό}} \quad (3.11)$$

όπου t_b ο χρόνος (min) που αντιστοιχούσε στη θερμοκρασία λήξης της καύσης (T_b) και $t_{\xi\eta\rho}$ ο χρόνος (min) που αντιστοιχούσε σε θερμοκρασία 110°C , όταν το δείγμα έχει απολέσει όλη την υγρασία,

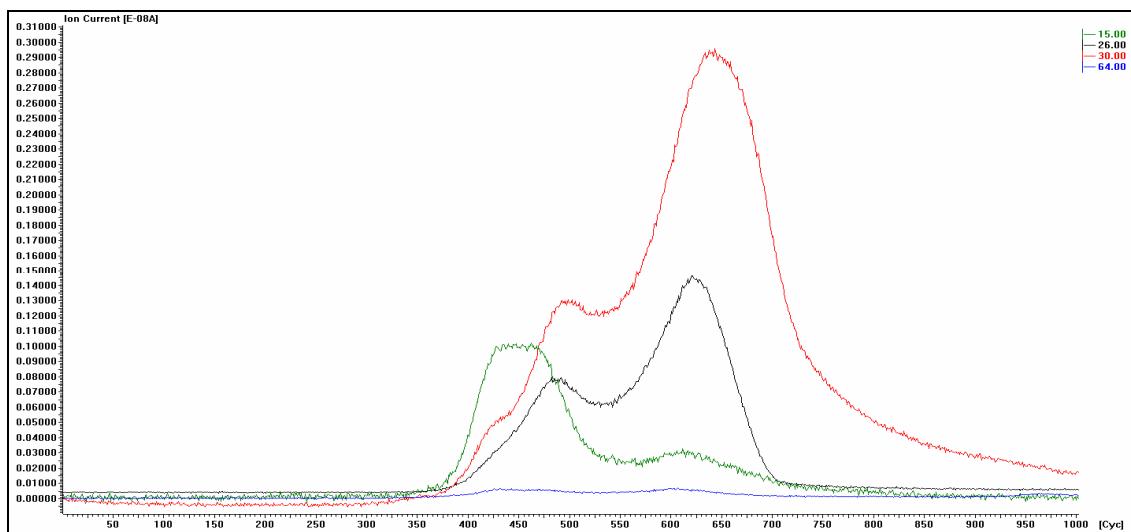
στ) το ποσοστό μετατροπής του δείγματος στους 550°C , το οποίο υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Μετατροπή στους } 550^{\circ}\text{C (\%)} = \frac{m_{110} - m_{550}}{m_{110} - m_{\text{τέφρας}}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

όπου m_{110} το βάρος του ξηρού δείγματος στους 110°C (mg), m_{550} το βάρος του δείγματος στους 550°C (mg) και $m_{\text{τέφρας}}$ το βάρος της τέφρας που απέμεινε μετά την καύση (mg).

➤ Ποιοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων βάσει των γραφημάτων TG - MS

Για κάθε δείγμα, τα αποτελέσματα της ανάλυσης των εκλυόμενων αερίων αποτυπώθηκαν σε διάγραμμα της έντασης με την οποία εμφανίστηκαν τα θραύσματα των μορίων κάθε αέριας ένωσης συναρτήσει του χρόνου του πειράματος (Σχήμα 3.20). Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο διάγραμμα με διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετική τιμή μάζας η κάθε μια. Ο ποιοτικός προσδιορισμός, δηλαδή η αντιστοίχιση κάθε μάζας στη σωστή μοριακή ένωση, έγινε με τη βοήθεια πίνακα αναφοράς (Πίνακας 3.2).



Σχήμα 3.20: Γράφημα TG – MS για την καύση του λύματος, στο περιβάλλον του προγράμματος Quadstar 422. Στον x-άξονα απεικονίζεται ο χρόνος (κύκλοι), στον y-άξονα απεικονίζεται η ένταση (A) και στη χρωματική κλίμακα απεικονίζονται οι τιμές μάζας των αερίων, που για το παρόν σχήμα ενδεικτικά είναι το CH_4 (πράσινο), τα C_xH_y (μαύρο), τα NO_x (κόκκινο) και το SO_2 (μπλε).

Πίνακας 3.2: Αντιστοίχιση αερίων σε μοριακά βάρη σύμφωνα με την ένταση των θραυσμάτων τους.

MB	Αέρια	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	NO	NO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂ O	SO ₂
2					100.0									
4														
12	6.0		4.5											
13		7.7					3.5							
14		15.6	0.6		7.5	9.6	6.3		3.9	25.0				
15		85.8			2.4			4.6	5.9	39.0	5.3			
16	8.5	100.0	0.9		1.5	22.3								5.2
17														23.0
18														100.0
20														
24							3.7							
25							11.7	4.2						
26							62.3	23.0	11.3	76.0	6.2			
27							64.8	33.3	38.4	37.9	37.1			
28	11.4		100.0				100.0	100.0		59.1	32.6			
29			1.1					21.7		100.0	44.2			
30			0.2		100.0	100.0		26.2						
31					0.4									
32														10.4
37								13.4						
38								20.3	4.9					
39								74.0	16.2	12.5				
40								29.0						
41								100.0	12.4	27.8				
42								69.6	5.1	12.2				
43									22.3	100.0				
44	100.0								26.2	3.3				
46						37.0								49.3
48														
58										12.3				
60														
64														100.0
66														4.4

Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 3.4.2, κάθε αέρια ένωση που εισέρχεται στο φασματογράφο διασπάται σε θραύσματα διαφόρων μεγεθών, τα οποία ταξινομούνται με βάση το μοριακό τους βάρος και καταγράφεται η έντασή τους. Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζεται η κατανομή των θραυσμάτων κάθε αερίου στα διάφορα μοριακά βάρη καθώς και η έντασή τους. Η μάζα στην οποία παρατηρείται η μεγαλύτερη ένταση (τα κόκκινα γράμματα στον πίνακα) είναι και η πιο αντιπροσωπευτική για κάθε αέριο καθώς σε αυτήν κατανέμεται το μεγαλύτερο ποσοστό των θραυσμάτων του. Στη μάζα αυτή αντιστοιχεί η μεγαλύτερη κορυφή στα διαγράμματα έντασης – χρόνου, η οποία καλείται βασική κορυφή. Τα άλλα ύψη των κορυφών ενός αερίου μετρούνται ως προς τη βασική κορυφή κι έτσι οι συγκεντρώσεις των θραυσμάτων δίνονται σε ποσοστά % της βασικής κορυφής. Επομένως, το CO₂ αποδόθηκε στο μοριακό βάρος 44, το H₂ στο 2, τα NO_x (NO, NO₂) στο 30, το H₂O στο 18 και το SO₂ στο 64. Στη μάζα 15 επιλέχθηκε να αντιστοιχεί αποκλειστικά το CH₄, καθώς το C₃H₈ που παρουσιάζει σημαντική τιμή έντασης (39.0) στην ίδια μάζα αποτελεί πολύ μικρή ποσότητα στο απαέριο συγκρινόμενο με το CH₄. Για τον ίδιο λόγο στη μάζα 28 επιλέχθηκε να αντιστοιχεί το CO, αγνοώντας την παρουσία των υδρογονανθράκων, όχι όμως και του CO₂, μέρος (θραύσματα) του οποίου αντιστοιχεί στην μάζα 28. Η ομάδα των υδρογονανθράκων (C_xH_y) επιλέχθηκε να αντιστοιχεί στη μάζα 26, όπου όλοι οι υδρογονάνθρακες δίνουν ικανοποιητικές τιμές έντασης.

➤ Ποσοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων βάσει των γραφημάτων TG - MS

Με βάση τα διαγράμματα έντασης-χρόνου (φασματογραφήματα), έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων κάθε ένωσης που περιλαμβανόταν στο απαέριο. Κατά τον προσδιορισμό αυτό, υπολογίστηκε ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου ανά mg ξηρού δείγματος, καθώς και η συνολική ποσότητα κάθε εκλυόμενου αερίου στο πείραμα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν οι εξής υπολογισμοί:

α) Η απόκριση του φασματογράφου συνδέεται με το στιγμιαίο ρυθμό μεταβολής των moles ενός αερίου μέσω της σχέσης:

$$\frac{dn}{dt} = CF \times I \quad (3.13)$$

όπου $\frac{dn}{dt}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου, I η απόκριση του φασματογράφου μάζας σε τιμές έντασης (A) και CF ο συντελεστής βαθμονόμησης (Calibration Factor) που σχετίζεται με τον τρόπο που ιονίζονται τα μόρια της κάθε ένωσης, αλλά και τον τρόπο που καταγράφεται και ενισχύεται το σήμα στον ανιχνευτή. Οι τιμές των CF, χαρακτηριστικές για κάθε αέρια ένωση που μετέχει

στο μίγμα, προσδιορίστηκαν κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου. Όπως φαίνεται και από τη σχέση 3.13, η απόκριση του φασματογράφου μάζας είναι ανάλογη με το ρυθμό απώλειας βάρους κάθε αερίου, όπως αυτός καταγράφεται στο θερμοζυγό. Επομένως, πτοιοτικά η μορφή του γραφήματος απόκρισης του φασματογράφου (TG – MS) πρέπει να είναι ίδια με τη μορφή της DTG καμπύλης απόκρισης του θερμοζυγού, πράγμα που επταληθεύεται και πειραματικά.

β) Για τη βαθμονόμηση του φασματογράφου και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα μίγματα γνωστής συγκέντρωσης των υπό εξέταση αερίων σε αργό. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων αερίων επιλέχθηκαν κοντά στο εύρος των αναμενόμενων από τις διεργασίες καύσης αποτελεσμάτων. Για το συντελεστή βαθμονόμησης CF_i κάθε αέριας ένωσης (i) ισχύουν τα εξής:

$$C_i = \frac{dn_i}{dn_{total}} \Leftrightarrow dn_i = C_i \times dn_{total} \Leftrightarrow \frac{dn_i}{dt} = C_i \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow CF_i \times I = C_i \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow \\ CF_i = \frac{C_i}{I} \times \frac{dn_{total}}{dt} \quad (3.14)$$

όπου C_i η στιγμιαία συγκέντρωση κάθε αέριας ένωσης στο μίγμα (% v/v), dn_i και dn_{total} ο αριθμός των moles κάθε αέριας ένωσης και των συνολικών moles, αντίστοιχα, που φτάνουν στο φασμαγράφο τη χρονική στιγμή t, $\frac{dn_{total}}{dt}$ ο ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου τη χρονική στιγμή t και I η μετρούμενη από το φασματογράφο ένταση. Υπολογίζοντας το συντελεστή βαθμονόμησης του διοξειδίου του άνθρακα – αλλά και του νερού - μέσω της θερμικής διάσπασης του οξαλικού οξέος, και γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις των αερίων των προτύπων μιγμάτων, δύναται να προσδιοριστούν οι συντελεστές βαθμονόμησης των αερίων που μετέχουν στο μίγμα βάσει της σχέσης (3.14)¹.

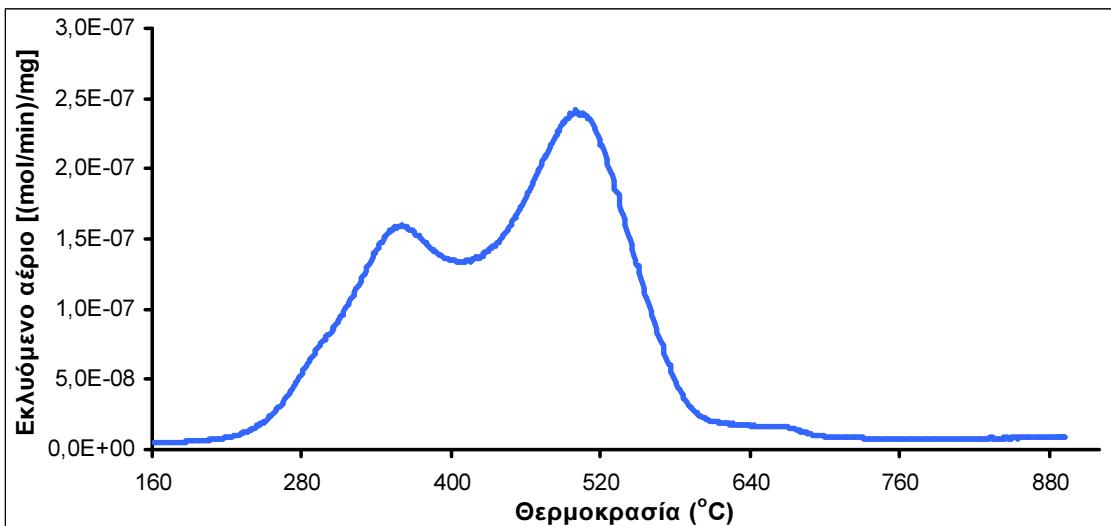
γ) Διαιρώντας το ρυθμό μεταβολής των moles (σχέση 3.13) με την ξηρή μάζα του δείγματος υπολογίζεται ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των μορίων του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας $\left(\frac{\text{mol/min}}{\text{mg}} \right)$.

δ) Τέλος, λόγω του ότι τα αποτελέσματα από τον φασματογράφο μάζας ήταν τιμές έντασης συναρτήσει του χρόνου, ήταν απαραίτητη η αντιστοίχιση κάθε χρονικής στιγμής στη τιμή της θερμοκρασίας του πειράματος, ούτως ώστε να σχεδιαστούν τα διαγράμματα έντασης και εκλυόμενου αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για το

¹ Το κλάσμα $\frac{dn_{total}}{dt}$ δεν μεταβάλλεται μεταξύ των διαδοχικών βαθμονομήσεων των υπό εξέταση αερίων, εφόσον οι συνθήκες βαθμονόμησης (θερμοκρασία, πίεση εισόδου, ροές, είδος αερίου balance) είναι πανομοιότυπες για κάθε πρότυπο μίγμα.

λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε συγχρονισμός του φασματογράφου με τον θερμοζυγό, ο οποίος είχε αποτυπώσει τις τιμές της θερμοκρασίας για κάθε χρονική στιγμή.

Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα εκλυόμενης προσότητας CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας ενδεικτικά για τη λυματολάσπη. Η διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού ενδεικτικά για το CO_2 από την καύση της λυματολάσπης, παρατίθεται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ.



Σχήμα 3.21 : Διάγραμμα εκλυόμενου CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη λυματολάσπη.

Ιδιαίτερη ήταν η περίπτωση του CO , καθώς στη μάζα 28 όπου παρουσιάζει τη μέγιστη έντασή του συμπίπτει ένα μέρος του CO_2 , με μικρότερη όμως ένταση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2. Στην περίπτωση αυτή και έχοντας υπολογίσει το στιγμιαίο ρυθμό μεταβολής των μορίων του εκλυόμενου CO_2 συναρτήσει του χρόνου στη μάζα 44, οι υπολογισμοί για το CO ήταν οι εξής:

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = \text{CF}_{\text{CO}} \times I_{\text{CO}} = \text{CF}_{\text{CO}} \times (I_{\text{total}(28)} - I_{\text{CO}_2}) = \text{CF}_{\text{CO}} \times \left(I_{\text{total}(28)} - \frac{(dn/dt)_{\text{CO}_2}}{\text{CF}_{\text{CO}_2(28)}} \right) \quad (3.15)$$

όπου $\frac{dn_{\text{CO}}}{dt}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των μορίων του CO , CF η υπολογιζόμενη από τη βαθμονόμηση σταθερά (σχέση 3.14), $I_{\text{total}(28)}$, I_{CO} και I_{CO_2} οι μετρούμενες εντάσεις για το σύνολο των αερίων, για το CO και για το CO_2 στη μάζα 28, αντίστοιχα και $\left(\frac{dn}{dt} \right)_{\text{CO}_2}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των μορίων του CO_2 όπως υπολογίστηκε για τη μάζα 44.

Βάση των διαγραμμάτων εκλυόμενου αερίου (mol/min) συναρτήσει του χρόνου του πειράματος (min), υπολογίστηκε ο όγκος του κάθε εκλυόμενου αερίου ανά mg

ξηρού δείγματος, ως ποσοστό επί τις εκατό του συνολικού όγκου των αερίων που μετρήθηκαν στο πείραμα. Ο τρόπος υπολογισμού τους παρατίθεται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ, ενδεικτικά για το εκλυόμενο CO₂ από την καύση της λυματολάσπης.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και των πειραμάτων που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3. Τα διαγράμματα πυρόλυσης των δειγμάτων και τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των τεφρών (XRD) παραθέτονται στο Παράρτημα Α και Ε, αντίστοιχα. Χάριν συντομίας τα οργανικά αστικά απορρίματα παρουσιάζονται ως ΑΣΑ, το ξύλο κατεδάφισης ως ξύλο, η αχώνευτη λυματολάσπη ως λύμα, τα στερεά ανακυκλώσιμα υλικά ως RDF (Refused Derived Fuel) και τα μίγματα λιγνίτη/βιομάζας ως Λ/Βιομάζα 90:10 όταν το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα είναι 10% και Λ/Βιομάζα 50:50 όταν το αντίστοιχο ποσοστό είναι 50%.

4.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ-ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ

➤ Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη-βιομάζας και των μιγμάτων τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων και των μιγμάτων τους.

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
ΑΣΑ	5.0	62.0	9.0	29.0
Χαρτί	2.7	75.0	11.0	14.0
RDF	3.0	77.1	1.6	21.3
Ξύλο	4.0	83.4	11.7	4.9
Λύμα	15.7	62.7	13.8	23.6
Λιγνίτης	35.5	40.5	17.9	41.6
Λ/ΑΣΑ 90:10	32.4	41.7	35.8	22.5
Λ/ΑΣΑ 50:50	20.2	52.3	13.7	34.0
Λ/Χαρτί 90:10	32.2	43.0	35.0	22.0
Λ/Χαρτί 50:50	19.1	56.1	15.8	28.1
Λ/RDF 90:10	32.2	45.2	32.3	22.5
Λ/RDF 50:50	19.2	60.1	8.3	31.6
Λ/Ξύλο 90:10	32.3	45.0	34.0	21.0
Λ/Ξύλο 50:50	19.7	61.0	16.2	22.8
Λ/Λύμα 90:10	33.5	41.7	35.5	22.8
Λ/Λύμα 50:50	25.6	52.2	14.2	33.6

Τα ποσοστά υγρασίας στα δείγματα βιομάζας κυμαίνονται σε μικρότερες τιμές (3.0%-15.7%) σε σχέση με το λιγνίτη (35.5%). Παρόλα αυτά, όλα τα δείγματα υπέστησαν ξήρανση λόγω του ότι η υγρασία δυσκολεύει κατά πολύ τις διαδικασίες άλεσης των δειγμάτων για την επίτευξη μικρότερης κοκκομετρίας, καθώς επίσης

επιδρά αρνητικά κατά την καύση καθιστώντας την ατελή, μειώνει την θερμική αποδοτικότητα του καυσίμου και προκαλεί αυξημένες εκπομπές CO και CO₂, καθώς χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την επίτευξη της απαιτούμενης ενεργειακής απόδοσης.

Τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Τα δείγματα βιομάζας έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (62.0% έως 83.4%) σε σχέση με το λιγνίτη (40.5%), πράγμα που σημαίνει πως οι βιομάζες αναφλέγονται και καίγονται ευκολότερα.

Οι βιομάζες εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά τέφρας (4.9%-29.0%) σε σχέση με το λιγνίτη (41.6%). Το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά καθιστούν τη βιομάζα καλύτερης ποιότητας καύσιμο σε σχέση με το λιγνίτη.

Τέλος, τα ποσοστά υγρασίας, πτητικών, μονίμου άνθρακα και τέφρας στα μίγματα, κυμαίνονται αναλογικά με το ποσοστό συμμετοχής του κάθε δείγματος στο μίγμα.

➤ Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη-βιομάζας και των μιγμάτων τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων και των μιγμάτων τους (% επί ξηρού)

Δείγμα	Τέφρα	C	H	N	O	S	Cl	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΑΣΑ	29.0	30.3	3.4	1.4	35.3	0.05	0.5	11.3
Χαρτί	14.0	38.3	4.1	0.2	43.4	0.01	0.01	14.2
RDF	21.3	45.7	6.3	1.5	25.1	0.01	0.1	20.4
Ξύλο	4.9	51.3	6.2	0.3	36.8	0.40	0.1	19.0
Λύμα	23.6	35.0	6.1	4.5	28.9	1.90	0.01	14.8
Λιγνίτης	41.6	43.9	5.2	2.4	2.9	4.0	0.01	11.8
Λ/ΑΣΑ 90:10	22.5	42.5	5.1	2.3	6.2	3.6	0.1	11.7
Λ/ΑΣΑ 50:50	34.0	37.1	4.3	1.9	19.4	2.0	0.3	11.5
Λ/Χαρτί 90:10	22.0	43.3	5.1	2.2	7.0	3.6	0.01	13.8
Λ/Χαρτί 50:50	28.1	41.1	4.7	1.3	23.2	2.0	0.01	13.1
Λ/RDF 90:10	22.5	44.0	5.3	2.3	5.2	3.6	0.02	12.8
Λ/RDF 50:50	31.6	44.8	5.7	1.9	14.1	2.0	0.1	16.1
Λ/Ξύλο 90:10	21.0	44.6	5.3	2.2	6.3	3.6	0.02	12.3
Λ/Ξύλο 50:50	22.8	47.6	5.7	1.3	19.9	2.2	0.1	15.5
Λ/Λύμα 90:10	22.8	43.0	5.3	2.6	5.5	3.8	0.01	12.0
Λ/Λύμα 50:50	33.6	39.4	5.7	3.4	15.9	3.0	0.01	13.2

* Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Όπως είναι εμφανές, τα δείγματα στο σύνολό τους έχουν υψηλά ποσοστά τέφρας (εκτός από το ξύλο) και χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου σε αντίθεση με την τέφρα και το στοιχειακό οξυγόνο, το οποίο βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά στα δείγματα βιομάζας (25.1% έως 35.3%), ελαττώνοντας τη θερμογόνο δύναμή τους.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άζωτο (0.2% έως 1.5%) και θείο (0.01% έως 0.4%) είναι γενικά χαμηλή. Στην περίπτωση όμως του λύματος, του λιγνίτη και των μιγμάτων όπου η συμμετοχή του λιγνίτη είναι 90% τα ποσοστά των δύο αυτών στοιχείων είναι υψηλά, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει αυξημένες εκπομπές τοξικών ενώσεων του θείου και του αζώτου, όπως SO_2 και NO_x .

Το χλώριο βρίσκεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά σε όλα τα δείγματα, πράγμα το οποίο σημαίνει πως δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα εξ'αιτίας των ενώσεων που δημιουργεί το χλώριο κατά την καύση, όπως εκπομπές τοξικών αερίων (HCl , PCDD/F) και επικαθίσεις τέφρας με διαβρωτικές επιπτώσεις.

Όσον αφορά τα μίγματα, τα ποσοστά όλων των στοιχείων και η θερμογόνος δύναμη κυμαίνονται σε τιμές ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του κάθε δείγματος στο μίγμα.

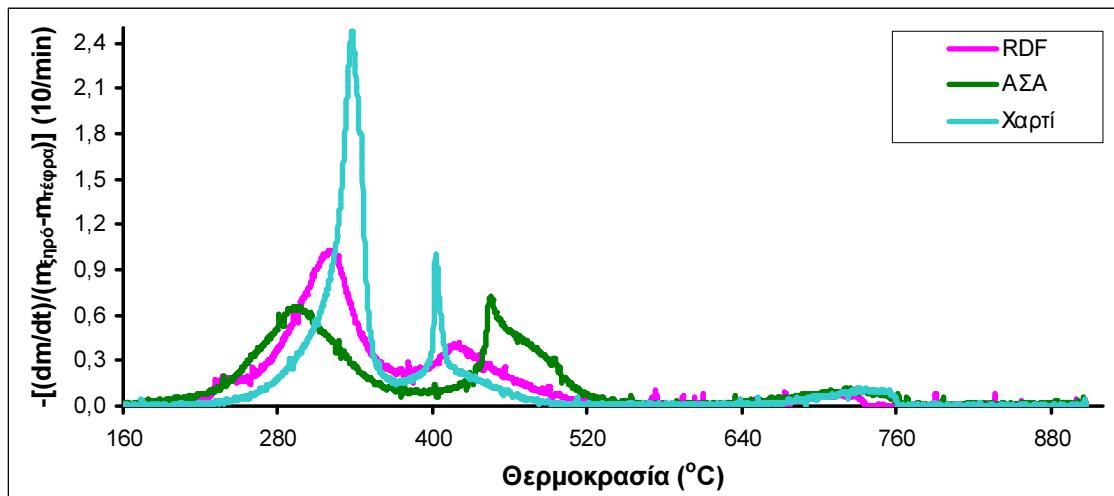
Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων βιομάζας και λιγνίτη και των μιγμάτων τους συμφωνούν με τα αποτελέσματα αντίστοιχων αναλύσεων παρόμοιων δειγμάτων στη βιβλιογραφία (Sakorafa and Michailidis, 1997, Chassapis et al., 2009, Giannouli et al., 2008, Siavalas et al., 2009, Vamvuka and Sfakiotakis, 2011, Sahu et al., 2009, Vamvuka and Kakaras, 2010, www.ieabioenergy-task32.com, www.vt.tuwien.ac.at, www.ecn.nl/Phyllis).

4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

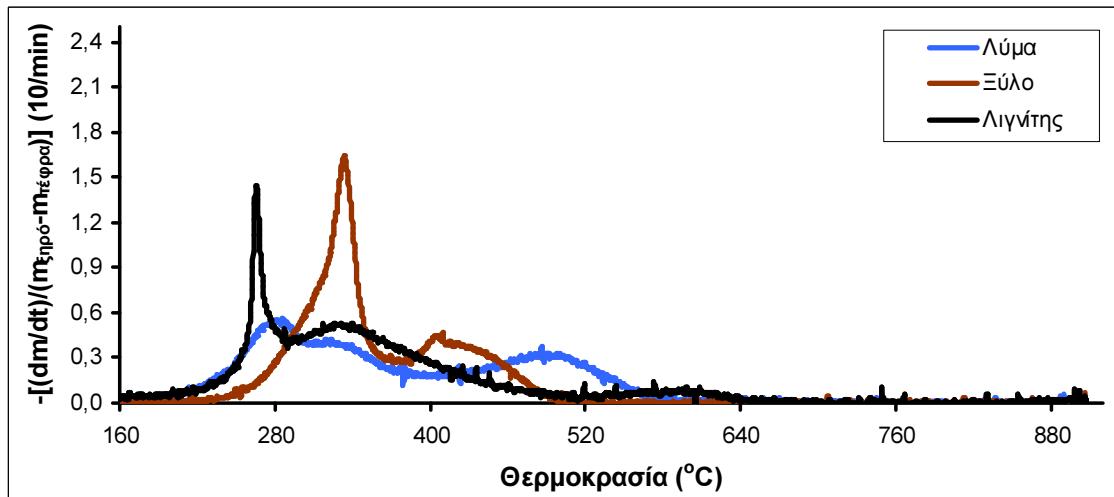
4.2.1 Σύγκριση των χαρακτηριστικών καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων, κοκκομετρίας +75 -250μμ, όπως εξελίχθηκε κατά τα πειράματα καύσης στο θερμοζυγό (παράγραφος 3.4.1). Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζονται η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η θερμοκρασία λήξης (T_b) και η χρονική διάρκεια της καύσης κάθε δείγματος καθώς και η μετατροπή του στους 550°C . Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφηκε στην παράγραφο 3.4.3, στην υποενότητα «Επεξεργασία θερμογραφημάτων».

α)



β)



Σχήμα 4.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTG καμπυλών των μεμονωμένων δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης (-dm/dt) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά καύσης μεμονωμένων δειγμάτων (+75 -250μm) για καύση στους 900°C.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10/min)	T _b (°C)	Διάρκεια καύσης (min)	Μετατροπή στους 550 °C (%)
ASA	231.8	293.2	0.6	769.4	65.4	89.0
Xarpi	284.8	338.3	2.5	760.6	64.5	92.7
RDF	222.6	321.2	1.0	760.3	64.7	95.7
Ξύλο	273.9	332.7	1.6	498.9	38.8	100.0
Lymma	219.0	280.9	0.5	672.7	56.4	96.7
Lyginites	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0

Η μορφή των διαγραμμάτων καύσης, τα θερμοκρασιακά εύρη των κορυφών καθώς και τα χαρακτηριστικά της καύσης όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν

βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα καύσης παρόμοιων δειγμάτων στη βιβλιογραφία (Vamvuka and Sfakiotakis, 2011, Muthuraman et al., 2009, a, b and c, Grammelis et al., 2008, Otero et al., 2007).

Από τα διαγράμματα καύσης του Σχήματος 4.1 σε συνδυσμό με τα διαγράμματα πυρόλυσης (Παράρτημα A) συμπεραίνεται ότι οι DTG καμπύλες των δειγμάτων βιομάζας χωρίζονται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση ξεκινά σε θερμοκρασία 200°C περίπου και ολοκληρώνεται περίπου στους 380°C. Κατά το στάδιο αυτό, όπως φαίνεται και από τις DTG καμπύλες της πυρόλυσης, τα πτητικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και μέρος της λιγνίνης) απελευθερώνονται και καίγονται. Όλα τα δείγματα βιομάζας εμφανίζουν μια κορυφή κατά την πρώτη φάση εκτός από το λύμα, το οποίο εμφανίζει δύο κορυφές (σε θερμοκρασίες 280.9 και 330.0°C), ενδεικτικές της ύπαρξης ενώσεων διαφορετικής αντιδραστικότητας στο δείγμα αυτό. Περίπου το 80 με 90% της μάζας των δειγμάτων βιομάζας καίγεται σαν πτητική ύλη κατά την πρώτη φάση. Η δεύτερη φάση ξεκινά στους 380°C και ολοκληρώνεται μεταξύ 500 και 770°C. Κατά το στάδιο αυτό πραγματοποιείται η καύση των υπολειμμάτων λιγνίνης και του εξανθρακώματος. Το RDF, τα αστικά απορρίμματα και το χαρτί εμφανίζουν δύο κορυφές κατά τη φάση αυτή. Η πρώτη και υψηλότερη κορυφή βρίσκεται μεταξύ 380 και 530°C, όπου εξελίσσεται η καύση της λιγνίνης. Η δεύτερη και χαμηλότερη κορυφή βρίσκεται μεταξύ 630 και 770°C, όπου ολοκληρώνεται η καύση του εξανθρακώματος. Η καύση του εξανθρακώματος σε δύο θερμοκρασιακά εύρη μαρτυρά την ύπαρξη ενός ετερογενούς εξανθρακώματος, με ενώσεις που αντιδρούν με υψηλότερο ρυθμό στις χαμηλότερες θερμοκρασίες της δεύτερης αυτής φάσης της καύσης και με χαμηλότερο ρυθμό στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, η δεύτερη αυτή κορυφή πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη του CaCO₃, το οποίο βρέθηκε σε μεγάλες ποσότητες στις τέφρες των 600°C των τριών αυτών δειγμάτων (ανάλυση XRD, Πίνακας 4.11), η θερμοκρασία αποσύνθεσης του οποίου είναι άνω των 600°C. Η διάσπαση του CaCO₃ είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση CO₂ μετά τους 600°C (διάγραμμα εκλυόμενου αερίου CO₂, Παράρτημα Δ.1) και την συγκέντρωση επιπλέον CaO στην τέφρα (Πίνακας 4.15).

Συγκρίνοντας τις DTG καμπύλες της καύσης και της πυρόλυσης του λιγνίτη, παρατηρείται ότι η καύση του χωρίζεται σε δύο φάσης. Κατά την πρώτη φάση, η οποία ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 560°C, πραγματοποιείται ετερογενής καύση των πτητικών συστατικών και του μεγαλύτερου μέρους του εξανθρακώματος. Η καύση του υπόλοιπου εξανθρακώματος συνεχίζεται και ολοκληρώνεται στη δεύτερη φάση, μεταξύ 560 και 640°C. Επιπλέον κατά τη πρώτη φάση παρατηρούνται δύο κορυφές, με την πρώτη (260 – 300°C) να αντιστοιχεί στην καύση των πιο αντιδραστικών πτητικών ενώσεων και τη δεύτερη (300 - 520°C) να αντιστοιχεί στην

καύση των λιγότερο αντιδραστικών πτητικών ενώσεων και μέρους του εξανθρακώματος.

Γενικά, η αντιδραστικότητα ενός δείγματος είναι ανάλογη με το ύψος της κορυφής της DTG καμπύλης και αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί η κορυφή αυτή. Συνεπώς, συγκρίνοντας την επίδοση των δειγμάτων στις χαμηλές θερμοκρασίες (έως 380°C - καύση πτητικών), το ξύλο αποτελεί το πιο αντιδραστικό δείγμα. Κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 380°C - ετερογενής καύση) το πιο αντιδραστικό δείγμα είναι το χαρτί.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, τα δείγματα βιομάζας (με εξαίρεση το χαρτί και το ξύλο) αναφλέγονται νωρίτερα από το λιγνίτη, με το Τί των βιομάζων να κυμαίνεται μεταξύ 219.0 και 231.8°C έναντι του λιγνίτη που είναι ίσο με 257.8°C. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης εξαρτάται από την απελευθέρωση των πτητικών συστατικών και το πόσο γρήγορα εκλύεται η ενέργεια από την καύση τους, οι βιομάζες αυτές αναφλέγονται γρηγορότερα από το λιγνίτη λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού τους σε πτητικά συστατικά αλλά και λόγω της μεγαλύτερης τιμής του λόγου H/C που παρουσιάζουν (Πίνακας 4.1).

Όσον αφορά το ρυθμό καύσης τόσο του λιγνίτη όσο και των δειγμάτων βιομάζας, η μέγιστη τιμή του (R_{max}) αντιστοιχεί στη φάση όπου καίγονται τα πτητικά συστατικά τους. Ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγαλύτερο R_{max} σε μικρότερη θερμοκρασία από ότι οι βιομάζες (1.4 στους 266.0°C). Εξαιρούνται το χαρτί και το ξύλο, τα οποία έχουν μεγαλύτερο R_{max} από το λιγνίτη (2.5 και 1.6, αντίστοιχα), αντιστοιχεί όμως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (268.3 και 261.3°C, αντίστοιχα). Το γεγονός ότι το χαρτί και το ξύλο έχουν το μεγαλύτερο R_{max} από όλα τα υπόλοιπα δείγματα πιθανόν να σχετίζεται με το γεγονός ότι περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό σε στοιχειακό οξυγόνο (Πίνακας 4.2), καθώς το οξυγόνο ενισχύει την απελευθέρωση των πτητικών συστατικών και την καύση τους με ταχύτερους ρυθμούς (Vamvuka and Sfakiotakis, 2011).

Σε γενικές γραμμές, το πιο αντιδραστικό δείγμα σε σχέση με το σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν είναι το ξύλο, καθώς καίγεται με ταχύτερο ρυθμό (1.6), η καύση του διαρκεί λιγότερο (38.8 min) και έχει το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής μάζας, καίγεται δηλαδή σχεδόν ολοκληρωτικά αφήνοντας το μικρότερο ποσοστό τέφρας, ίσο με 4.9% (Πίνακας 4.1). Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα, ο λιγνίτης είναι γενικότερα πιο αντιδραστικός από τις βιομάζες καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης σε μικρότερη θερμοκρασία και η καύση του ολοκληρώνεται γρηγορότερα. Για τους ίδιους λόγους, ακολουθούν κατά φθήνουσα σειρά ως προς την αντιδραστικότητά τους το χαρτί, το λύμα, το RDF και τέλος τα αστικά απορρίμματα.

4.2.2 Επίδραση της κοκκομετρίας του καυσίμου

Για τη μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας του καυσίμου πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης (Παράγραφος 3.4.1) για το λύμα και το RDF σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες. Η πρώτη κοκκομετρία αφορά μεγέθη κόκκων -75 μμ, η δεύτερη αφορά μεγέθη κόκκων +75 -250 μμ και η τρίτη αφορά μεγέθη κόκκων +500 -1000 μμ. Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η θερμοκρασία λήξης (T_b) και η χρονική διάρκεια της καύσης κάθε δείγματος, καθώς και η μετατροπή του στους $550^{\circ}C$. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφτηκε στην Παράγραφο 3.4.3, στην υποενότητα «Επεξεργασία θερμογραφημάτων».

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά καύσης λύματος και RDF σε κοκκομετρίες -75 μμ, +75 -250 μμ και +500 -1000 μμ.

Δείγμα	Κοκκομετρία (μμ)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} (10/min)	T_b (°C)	Διάρκεια καύσης (min)	Μετατροπή στους $550^{\circ}C$ (%)
Λύμα	-75	218.7	294.5	0.6	521.9	41.0	76.8
	+75 -250	219.0	280.9	0.5	672.7	56.4	96.7
	+500 -1000	220.1	287.3	0.4	719.7	60.7	71.6
RDF	-75	220.8	317.2	1.0	772.8	65.9	90.1
	+75 -250	222.6	321.2	1.0	760.3	64.7	95.7
	+500 -1000	227.1	326.0	1.0	761.0	64.9	82.6

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.4, με την αύξηση της κοκκομετρίας σημειώνεται αύξηση του T_i , του T_{max} (με εξαίρεση το λύμα -75 μμ) και του T_b (με εξαίρεση το RDF -75 μμ) και μείωση του R_{max} (εκτός από το RDF όπου παραμένει σταθερό), συνεπώς τα λεπτόκοκκα δείγματα είναι πιο αντίδραστικά από τα χονδρόκοκκα, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε σε αντίστοιχη ανάλυση λυματολάσπης στη βιβλιογραφία (Vamvuka and Sfakiotakis, 2011). Οι τιμές του T_{max} του λύματος -75 μμ και του T_b του RDF -75 μμ αναμένονταν να είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των δειγμάτων με τις μεγαλύτερες κοκκομετρίες, γεγονός που δε συμβαίνει στην πράξη και οφείλεται στα αυξημένα ποσοστά τέφρας που παρατηρούνται στα λεπτόκοκκα δείγματα. Η αυξημένη περιεκτικότητα ενός δείγματος σε τέφρα επιρεάζει τη θερμοκρασιακή του ευαισθησία.

Η διάρκεια της καύσης στην περίπτωση του λύματος αυξάνει καθώς αυξάνει η κοκκομετρία του δείγματος, γεγονός που εξηγείται από τη σταδιακή μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Στην περίπτωση του RDF, ο ρυθμός της αντίδρασης παραμένει σταθερός και η διάρκεια της καύσης δεν μεταβάλεται σημαντικά. Η αυξημένη διάρκεια

καύσης που παρατηρείται στα χονδρόκοκκα δείγματα και των δύο ειδών εξηγείται από το γεγονός ότι η καύση ενός σωματιδίου ξεκινά από την επιφάνεια και εξελίσσεται σταδιακά προς το εσωτερικό του. Συνεπώς όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διεργασία της καύσης, με τα μεγαλύτερα σωματίδια να απαιτούν περισσότερο επιμήκεις χρόνους παραμονής στο θάλαμο της καύσης, για μια δεδομένη θερμοκρασία (Βάμβουκα, 2009).

4.2.3 Επίδραση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε υγρασία

Για την μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του καυσίμου σε υγρασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης (Παράγραφος 3.4.1) σε τρία δείγματα λύματος που περιείχαν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας (10%, 30% και 50%). Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της καύσης τους και συγκεκριμένα η θερμοκρασία έναρξης (T_i), η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}), ο μέγιστος ρυθμός (R_{max}), η θερμοκρασία λήξης (T_b) και η χρονική διάρκεια της καύσης κάθε δείγματος καθώς και η μετατροπή στους 550°C. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφτηκε στην Παράγραφο 3.4.3, στην υποενότητα «Επεξεργασία θερμογραφημάτων».

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά καύσης του λύματος για τρία διαφορετικά ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας.

Δείγμα	Υγρασία (%)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} (10/min)	T_b (°C)	Διάρκεια καύσης (min)	Μετατροπή στους 550 °C (%)
Λύμα	10	147.2	569.3	0.2	701.6	65.4	86.9
	30	166.3	558.9	0.17	684.5	63.6	97.9
	50	184.2	555.1	0.1	684.5	63.6	98.0

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, καθώς το ποσοστό της υγρασίας στο καύσιμο αυξάνεται, η ανάφλεξη του καυσίμου πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Η αύξηση αυτή του T_i οφείλεται στο γεγονός του ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό υγρασίας στο δείγμα, η εξάτμισή της πραγματοποιείται σε ολοένα και μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δείγματα με 30 και 50 % υγρασία να χάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της σε θερμοκρασίες όπου απελευθερώνονται ταυτόχρονα τα πτητικά συστατικά. Τα υψηλά αυτά ποσοστά υγρασίας καθυστερούν την αποπτητικοποίηση και μειώνουν το ρυθμό της. Παρόμοιες επιπτώσεις της υγρασίας στα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά καύσης παρατηρήθηκαν σε πειράματα καύσης λυματολάσπης στη βιβλιογιαφία (Vamvuka and Sfakiotakis, 2011). Αντίθετα τα T_{max} και T_b παρουσιάζουν μικρή ελάττωση, με το T_{max} να μειώνεται από 569.3 σε 555.1°C και το T_b να μειώνεται από 701.6 έως 684.5°C.

Παρατηρείται επίσης μια μικρή ελάττωση του Rmax (από 0.2 σε 0.1). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε μια πιθανή αντίδραση αεριοποίησης (λόγο των υψηλών ποσοστών υγρασίας), η οποία είναι ενδόθερμη αντίδραση και μπορεί να απάγει ενέργεια από την καύση, μειώνοντας έτσι τον ρυθμό της.

4.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας καύσης

Για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαδικασία της καύσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης στο λύμα και το RDF, κοκκομετρίας +75 -250 μμ. Για κάθε δείγμα ξεχωριστά, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα καύσης στο θερμοζυγό, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.4.1, όπου το δείγμα κατά το πρώτο πείραμα κάηκε μέχρι τους 900°C ενώ κατά το δεύτερο πείραμα κάηκε μέχρι τους 600°C. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται η θερμοκρασία έναρξης (Ti), η μέγιστη θερμοκρασία (Tmax), ο μέγιστος ρυθμός (Rmax), η θερμοκρασία λήξης (Tb) και η χρονική διάρκεια της καύσης κάθε δείγματος καθώς και η μετατροπή του στους 550°C. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.4.3, στην υποενότητα «Επεξεργασία θερμογραφημάτων».

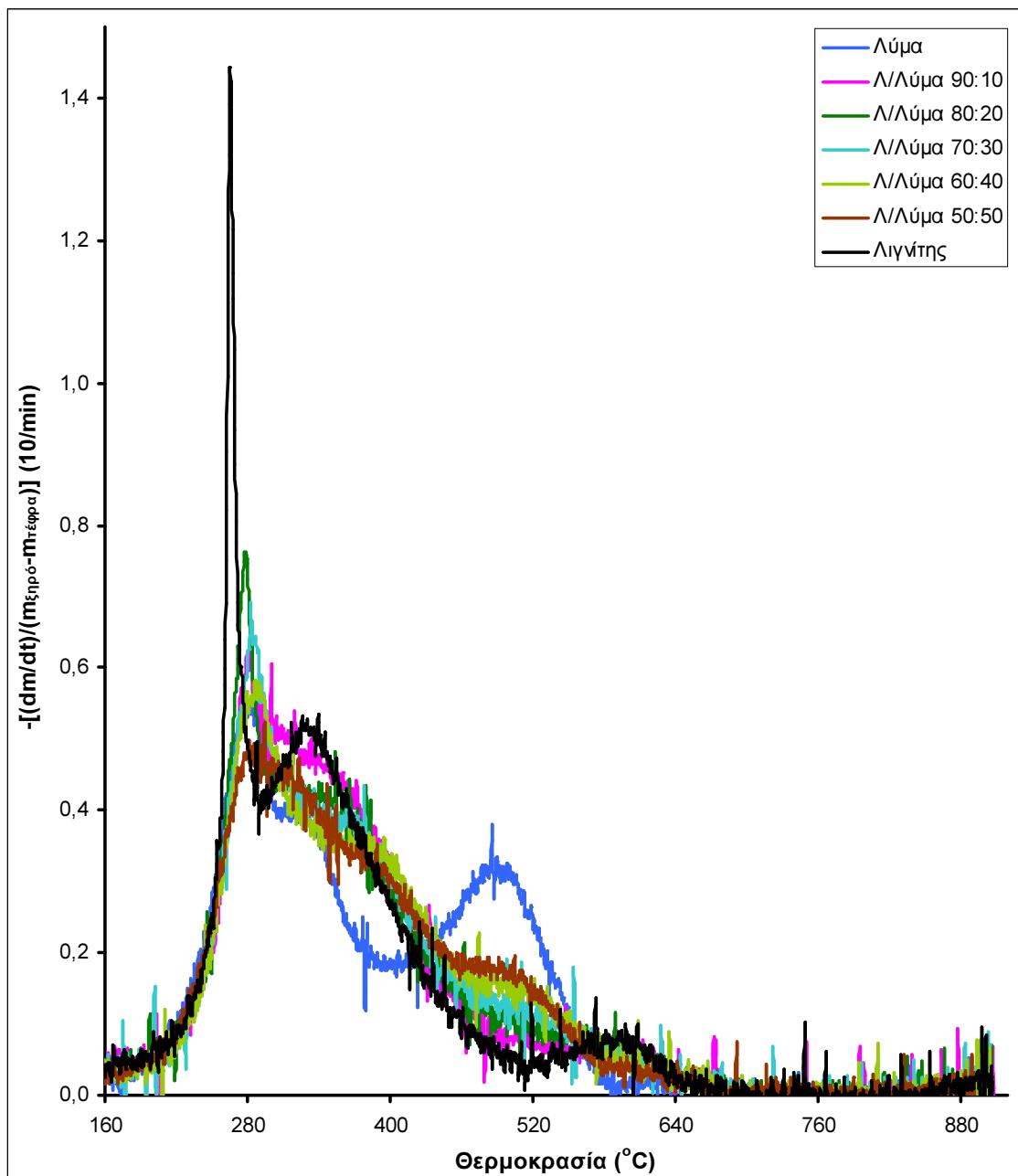
Πίνακας 4.6: Χαρακτηριστικά καύσης λύματος και RDF για καύση στους 600°C και τους 900°C.

Δείγμα	Θερμοκρασία καύσης (°C)	Ti (°C)	Tmax (°C)	Rmax (10/min)
Λύμα	600	219.3	294.8	0.7
	900	219.0	280.9	0.5
RDF	600	222.0	319.2	1.1
	900	222.6	321.2	1.0

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.6, δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά καύσης των δειγμάτων. Αξιοσημείωτη όμως είναι η επίδραση της θερμοκρασίας καύσης στην παραγόμενη τέφρα, κάτι το οποίο αναλύεται σε επόμενη παράγραφο (Παράγραφος 4.5.3).

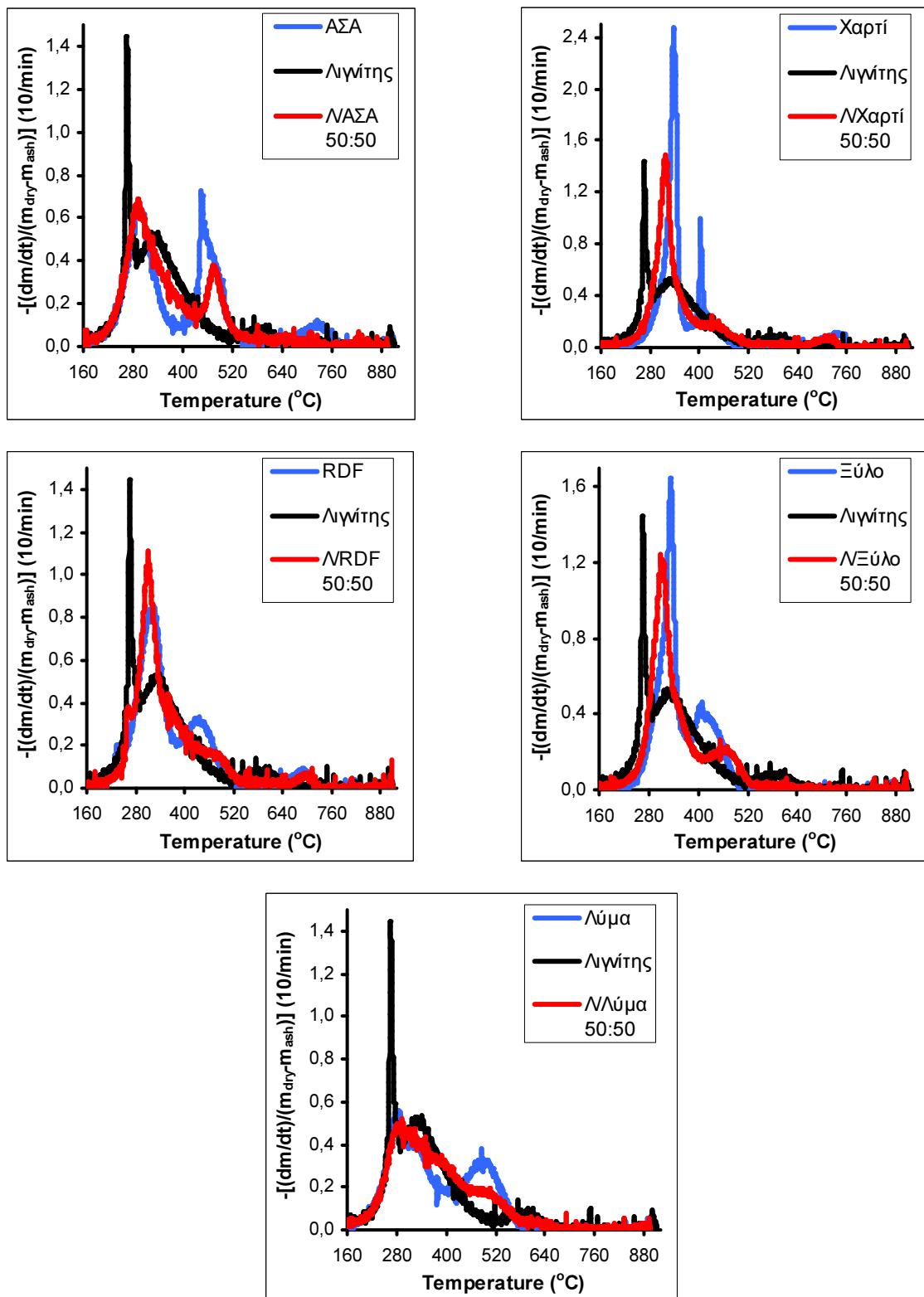
4.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ/ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ενδεικτικά το προφίλ DTG της καύσης του λύματος και του λιγνίτη, κοκκομετρίας +75 -250 μμ, καθώς και των μιγμάτων τους στις διάφορες αναλογίες λιγνίτη/βιομάζας (Λ/Λύμα). Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες όλων των μεμονωμένων δειγμάτων και ενδεικτικά των μιγμάτων τους με αναλογία βιομάζας 50% κατά βάρος. Τα DTG διαγράμματα όλων των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας παρατίθενται στο Παράρτημα Β. Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά τα πειράματα καύσης στο θερμοζυγό (Παράγραφος 3.4.1). Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται η θερμοκρασία έναρξης (Ti), η μέγιστη θερμοκρασία (Tmax), ο μέγιστος ρυθμός (Rmax), η θερμοκρασία λήξης (Tb) και η χρονική διάρκεια καύσης και η μετατροπή στους 550°C των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων τους στις διάφορες αναλογίες Λιγνίτη/Βιομάζας. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών περιγράφτηκε στην Παράγραφο 3.4.3, στην υποενότητα «Επεξεργασία θερμογραφημάτων».



Σχήμα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών του λύματος, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης (-dm/dt) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

Στο Σχήμα 4.3 είναι εμφανές ότι οι DTG καμπύλες των μιγμάτων φέρουν χαρακτηριστικά τα οποία είναι κατανεμημένα ανάμεσα στο εύρος των τιμών των χαρακτηριστικών των δύο μεμονωμένων δειγμάτων και μεταβάλονται ανάλογα με την συμμετοχή του κάθε δείγματος στο μίγμα, κάτι το οποίο παρατηρείται σε ανάλογα αποτελέσματα καύσης λιγνίτη, βιομάζας και μιγμάτων τους στη βιβλιογραφία (Otero et al., 2007, Xiang – guo et al., 2005, Muthuraman et al., 2009, Vamvuka and Sfakiotakis, 2011).



Σχήμα 4.4: Συγκριτικά διαγράμματα DTG καμπυλών των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων τους (50:50) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.4, η DTG καμπύλη των μιγμάτων Λ/Βιομάζα 50:50 φέρει περισσότερα χαρακτηριστικά της DTG καμπύλης της βιομάζας. Είναι όμως εμφανώς επιρεασμένη από την παρουσία του λιγνίτη, ο οποίος επιδρά σε ορισμένες περιπτώσεις (χαρτί, ξύλο, RDF) στην μετατόπιση της μέγιστης κορυφής σε θερμοκρασίες μικρότερες από ότι η αντίστοιχη κορυφή της καμπύλης της βιομάζας. Επίσης, παρατηρείται ότι η καύση του εξανθρακώματος (άνω των 380°C), πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο μίγμα από ότι στη βιομάζα, πιθανώς επηρεασμένη από την καύση του εξανθρακώματος του λιγνίτη, το οποίο καίγεται στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικά καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων (+75 -250 μμ) και των μιγμάτων Λιγνίτη/Βιομάζας για καύση στους 900°C.

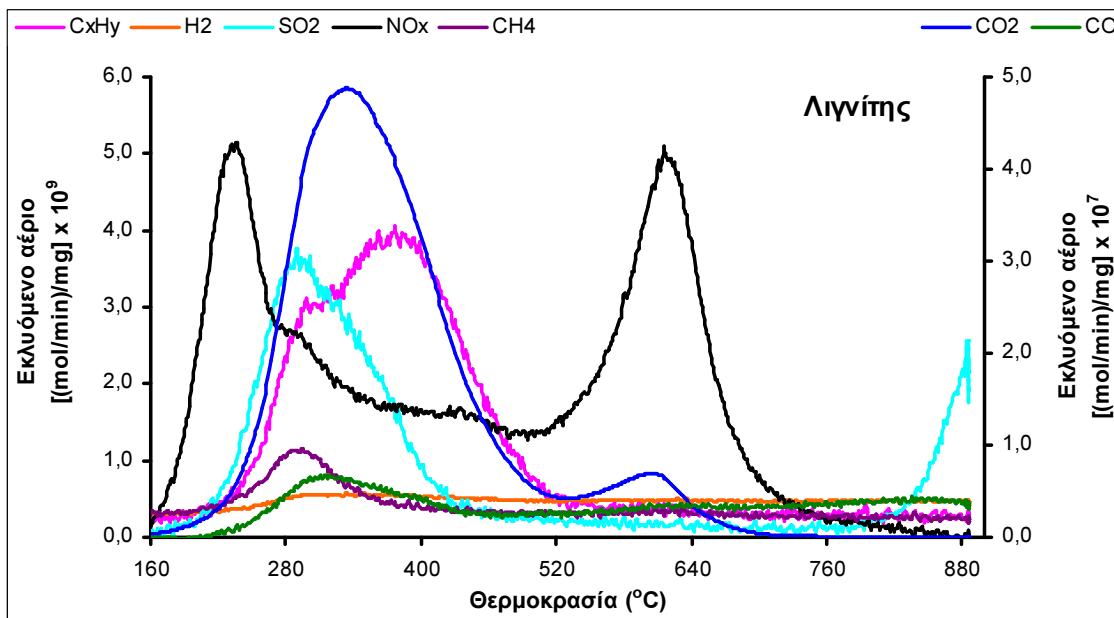
ΔΕΙΓΜΑ	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10/min)	T _b (°C)	Διάρκεια καύσης (min)	Μετατροπή στους 550°C (%)
Λιγνίτης (Λ)	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0
ΑΣΑ	231.8	293.2	0.6	769.4	65.4	89.0
Λ/ΑΣΑ 90:10	260.9	276.6	1.3	716.5	60.2	93.4
Λ/ΑΣΑ 80:20	260.0	278.6	1.3	719.2	60.0	94.0
Λ/ΑΣΑ 70:30	259.1	283.4	1.0	720.3	60.6	93.8
Λ/ΑΣΑ 60:40	258.4	285.2	1.0	721.0	60.7	95.4
Λ/ΑΣΑ 50:50	232.7	292.6	0.7	721.4	61.3	94.6
Λιγνίτης (Λ)	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0
Χαρτί	284.8	338.1	2.4	760.6	64.5	92.7
Λ/Χαρτί 90:10	256.9	278.6	0.7	711.3	59.6	92.6
Λ/Χαρτί 80:20	257.3	283.7	0.8	711.7	59.7	94.1
Λ/Χαρτί 70:30	258.5	330.4	1.0	712.2	60.4	94.1
Λ/Χαρτί 60:40	283.8	334.1	1.2	732.9	61.9	94.1
Λ/Χαρτί 50:50	284.3	334.1	1.4	738.5	62.3	93.7
Λιγνίτης (Λ)	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0
RDF	222.6	321.2	1.0	760.3	64.7	95.7
Λ/RDF 90:10	255.9	267.1	1.5	699.9	58.6	93.4
Λ/RDF 80:20	247.1	278.8	1.3	708.0	59.3	94.0
Λ/RDF 70:30	244.6	301.0	1.2	716.4	60.2	94.6
Λ/RDF 60:40	244.5	301.0	1.1	717.1	60.3	95.1
Λ/RDF 50:50	244.0	311.5	1.1	717.5	60.3	95.3
Λιγνίτης (Λ)	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0
Ξύλο	273.9	332.7	1.6	498.9	38.8	100.0
Λ/Ξύλο 90:10	254.7	278.6	1.1	681.6	56.7	93.1
Λ/Ξύλο 80:10	260.6	279.3	1.0	677.1	56.3	95.4
Λ/Ξύλο 70:30	260.7	328.6	1.0	660.1	54.7	94.5
Λ/Ξύλο 60:40	268.0	328.8	1.0	658.1	54.5	97.1
Λ/Ξύλο 50:50	274.2	328.9	1.2	658.1	54.4	97.6
Λιγνίτης (Λ)	256.3	266.0	1.4	686.1	57.2	93.0
Λύμα	219.0	280.9	0.5	672.7	56.4	96.7
Λ/Λύμα 90:10	224.0	283.7	0.6	684.1	56.1	93.3
Λ/Λύμα 80:20	223.0	281.0	0.8	684.8	57.1	92.2
Λ/Λύμα 70:30	222.0	281.1	0.6	684.8	57.1	93.1
Λ/Λύμα 60:40	221.2	280.9	0.6	685.2	57.2	93.1
Λ/Λύμα 50:50	218.5	280.9	0.5	685.6	57.7	94.4

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.7, οι τιμές των παραμέτρων της καύσης των μιγμάτων μεταβάλονται εντός των ορίων που θέτουν οι αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων και ως επί το πλείστον με την αύξηση της αναλογίας της βιομάζας στο μίγμα οι τιμές των παραμέτρων των μιγμάτων τήνουν να προσεγγίσουν τις αντίστοιχες τιμές της βιομάζας. Επίσης, η επίδραση των μιγμάτων στα χαρακτηριστικά καύσης του λιγνίτη διαφέρει ανάλογα με το είδος της βιομάζας που συμμετέχει στο μίγμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις μιγμάτων όμως, η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού καύσης (T_{max}) αυξάνεται ενώ ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης (R_{max}) μειώνεται σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του λιγνίτη. Η μειωμένη αντίδραστικότητα των μιγμάτων σε σχέση με το λιγνίτη οφείλεται στη συμμετοχή της βιομάζας, καθώς ο λιγνίτης είναι πιο αντιδραστικό δείγμα από τις βιομάζες που μελετήθηκαν, με βάση τα κριτήρια που αναλύθηκαν στην Παράγραφο 4.2.1. Παρά το γεγονός αυτό, η ανάμειξη με το RDF σε αναλογίες 10 και 20% βελτιώνει τις ιδιότητες καύσης του λιγνίτη, καθώς μειώνει την θερμοκρασία ανάφλεξης, διατηρώντας παράλληλα την αντιδραστικότητα του μίγματος στα ίδια επίπεδα με αυτήν του λιγνίτη.

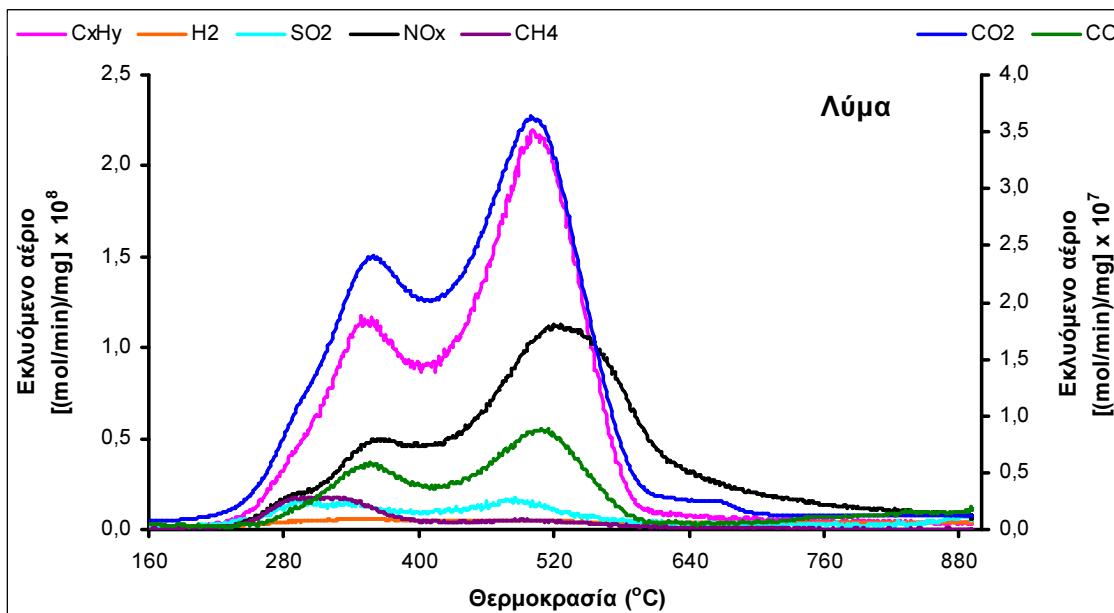
4.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (TG – MS)

4.4.1 Προϊόντα καύσης των μεμονωμένων δειγμάτων

Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων ενδεικτικά για την καύση του λύματος και του λιγνίτη στους $900^{\circ}C$, σε κοκκομετρίες $+75$ - 250 μμ. Τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων όλων των μεμονωμένων δειγμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.1. Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά τα πειράματα καύσης με σύνδεση του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG – MS), όπως αναλύθηκε στην Παράγραφο 3.4.2 και ο πτοιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αποτελεσμάτων έγινε με τον τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.4.3.



Σχήμα 4.5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καύση του λιγνίτη. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg και στη χρωματική κλίμακα το είδος του εκλυόμενου αερίου.



Σχήμα 4.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καύση του λύματος. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg και στη χρωματική κλίμακα το είδος του εκλυόμενου αερίου.

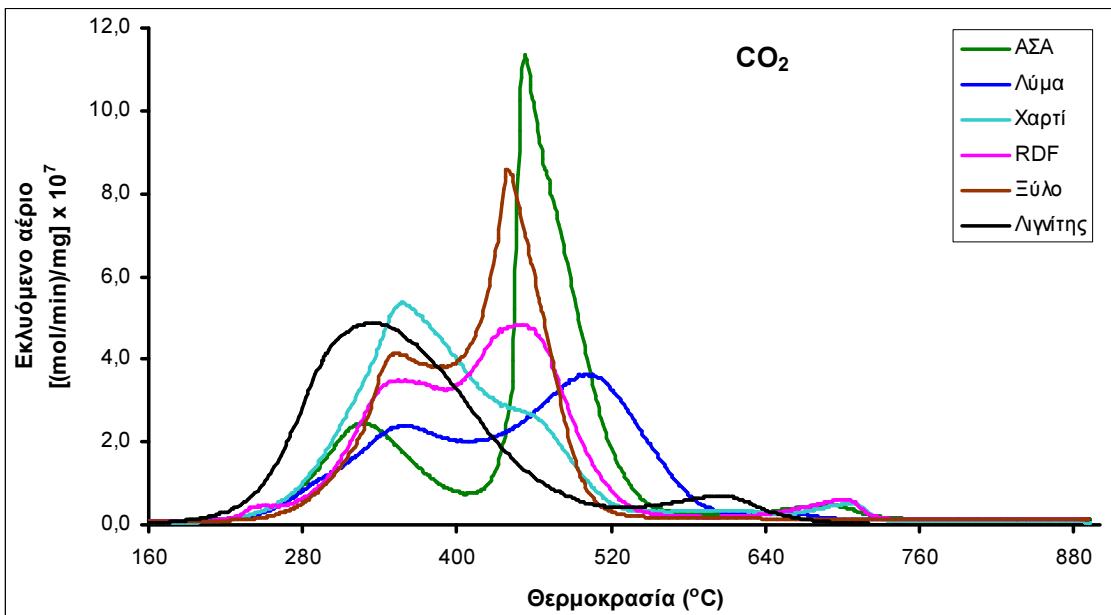
Παρατηρώντας το Σχήμα 4.5 για την καύση του λιγνίτη, φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 – 560°C, όπου πραγματοποιείται ετερογενής καύση των πτητητικών συστατικών και του μεγαλύτερου μέρους του εξανθρακώματος, τα

σημαντικότερα αέρια που εκλύονται είναι CO_2 και CO , με μέγιστο ρυθμό έκλυσης ((mol/min)/mg) της τάξης των 4.9×10^{-7} και 0.6×10^{-7} αντίστοιχα, καθώς και μικροποσότητες NO_x (5.0×10^{-9}), C_xH_y (4.0×10^{-9}), SO_2 (3.8×10^{-9}), CH_4 (0.8×10^{-9}) και H_2 (0.2×10^{-9}). Σε υψηλές θερμοκρασίες, μεταξύ $560 - 700^\circ\text{C}$ όπου συνεχίζεται η καύση του εξανθρακώματος, εκλύεται κυρίως CO_2 αλλά με πολύ μικρότερο ρυθμό (0.7×10^{-7}) από ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και NO_x με ρυθμό όμοιο με εκείνον που αντιστοιχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες.

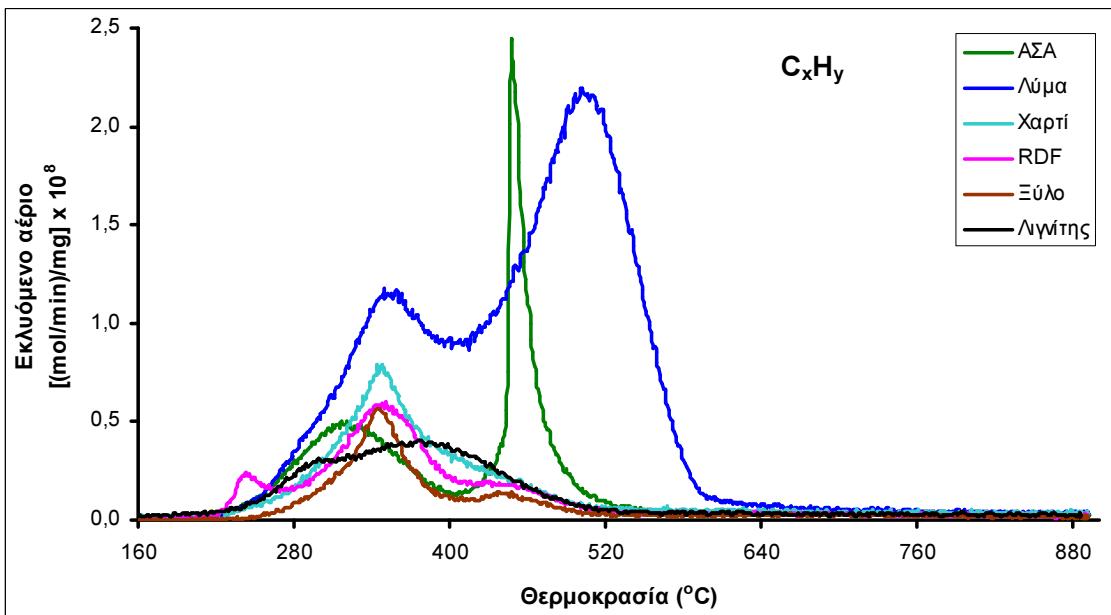
Στην περίπτωση του λύματος (Σχήμα 4.6), κατά την καύση των πτητικών συστατικών του ($200 - 380^\circ\text{C}$) εκλύονται κυρίως ((mol/min)/mg) CO_2 (2.4×10^{-7}), CO (0.5×10^{-7}) και C_xH_y (1.1×10^{-8}), καθώς και μικροποσότητες NO_x (0.4×10^{-8}), CH_4 (0.2×10^{-8}), SO_2 (0.1×10^{-8}) και H_2 (0.4×10^{-9}). Κατά την καύση του εξανθρακώματος, πραγματοποιείται έκλυση των αερίων αυτών με αρκετά μεγαλύτερους ρυθμούς σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως CO_2 (3.6×10^{-7}), CO (0.8×10^{-7}), C_xH_y (2.2×10^{-8}), NO_x (1.0×10^{-8}) και SO_2 (0.2×10^{-8}).

Στα Σχήματα 4.7.α και 4.7.β παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα των εκλυόμενων CO_2 , C_xH_y , NO_x και SO_2 κατά την καύση στους 900°C των μεμονωμένων δειγμάτων, κοκκομετρίας +75 -250 μμ. Τα διαγράμματα όλων των εκλυόμενων αερίων (CO_2 , C_xH_y , H_2 , SO_2 , NO_x , CH_4 , CO) από τα μεμονωμένα δείγματα παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.1.

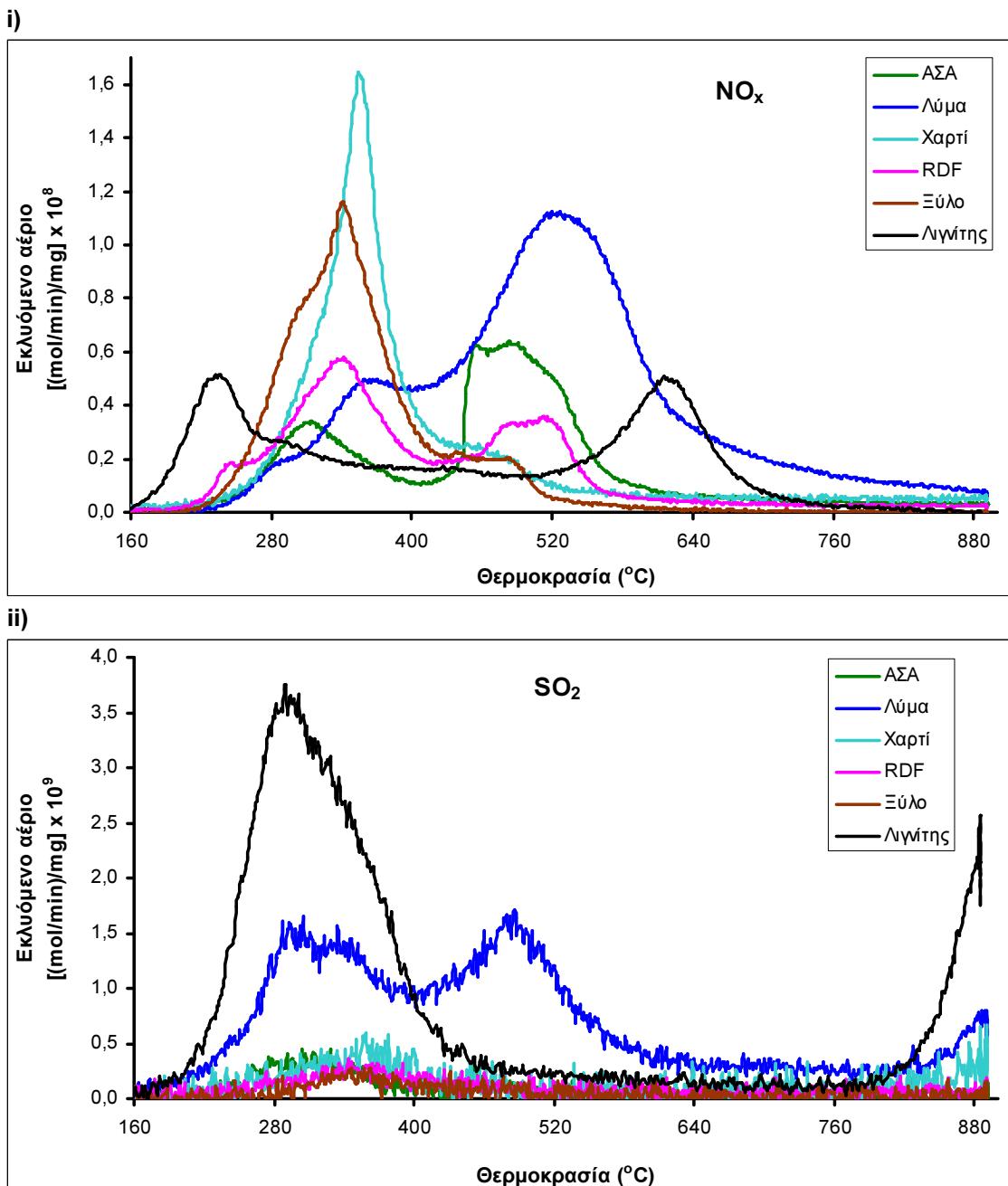
i)



ii)



Σχήμα 4.7.α: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου i) CO_2 , και ii) C_xH_y συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^\circ\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



Σχήμα 4.7.β: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου i) NO_x και ii) SO₂, συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

Παρατηρείται ότι το CO₂ (Σχήμα 4.7.α) εκλύεται με μεγαλύτερους ρυθμούς στις υψηλές θερμοκρασίες (380 – 600°C) για τις βιομάζες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το λιγνίτη (200 – 520°C), που όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.2.1 παρουσίασε τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα μεταξύ των δειγμάτων. Οι υψηλότερες εκπομπές CO₂ προκαλούνται από την καύση των αστικών απορριμμάτων (415 – 560°C).

Στην περίπτωση των C_xH_y (Σχήμα 4.7.α) παρατηρείται υψηλότερος ρυθμός έκλυσης στις υψηλές θερμοκρασίες ($380 - 600^{\circ}C$) για τα αστικά απορρίμματα και το λύμα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα υπόλοιπα δείγματα, με τους μέγιστους ρυθμούς εκπομπής να παρουσιάζονται σε θερμοκρασίες $200 - 380^{\circ}C$ για τις βιομάζες και $200 - 520^{\circ}C$ για το λιγνίτη. Οι υψηλότερες εκπομπές C_xH_y αντιστοιχούν στην καύση των αστικών απορριμμάτων ($400 - 520^{\circ}C$) και του λύματος ($400 - 600^{\circ}C$).

Τα NO_x (Σχήμα 4.7.β) εκλύονται με μεγαλύτερους ρυθμούς στις χαμηλές θερμοκρασίες ($200 - 400^{\circ}C$) από το χαρτί, το ξύλο και το RDF και στις υψηλές θερμοκρασίες ($400 - 640^{\circ}C$) από το λύμα. Ο λιγνίτης εκλύει NO_x με τον ίδιο ρυθμό τόσο στις χαμηλές ($200 - 320^{\circ}C$) όσο και στις υψηλές θερμοκρασίες καύσης ($520 - 760^{\circ}C$). Οι εκπομπές NO_x με τους υψηλότερους μέγιστους ρυθμούς προκαλούνται από την καύση του χαρτιού και του ξύλου ($230 - 400^{\circ}C$).

Το SO_2 (Σχήμα 4.7.β) εκλύεται με πολύ υψηλότερο ρυθμό από το λιγνίτη σε σχέση με τις βιομάζες. Σε όλα τα δείγματα η έκλυση SO_2 πραγματοποιείται στις χαμηλές θερμοκρασίες ($200 - 400^{\circ}C$), με εξαίρεση το λύμα, όπου η έκλυση πραγματοποιείται τόσο στις χαμηλές, όσο και στις υψηλές θερμοκρασίες ($400 - 600^{\circ}C$), με τον ίδιο ρυθμό.

Στον Πίνακα 4.8 παρατίθενται οι τιμές των όγκων κάθε αερίου που εκλύθηκε ανά mg ξηρού δείγματος, ως ποσοστό επί τις εκατό του συνολικού όγκου των αερίων που μετρήθηκαν στο πείραμα, όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα εκλυόμενου αερίου (mol/min) συναρτήσει του χρόνου καύσης (min) για τα μεμονωμένα δείγματα.

Πίνακας 4.8: Όγκος (%) των αερίων που εκλύθηκαν ανά mg ξηρού δείγματος κατά την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων στους $900^{\circ}C$.

Όγκος (%) Δείγμα	CO_2	CO	C_xH_y	NO_x	SO_2	CH_4	H_2
ΑΣΑ	82.3	13.3	1.1	2.2	0.1	0.6	0.3
Χαρτί	78.7	17.2	1.3	1.7	0.1	0.3	0.6
RDF	82.5	13.9	0.8	2.0	0.1	0.3	0.3
Ξύλο	78.5	18.2	0.4	2.3	0.1	0.2	0.2
Λύμα	71.9	18.5	3.5	4.6	0.9	0.3	0.3
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4

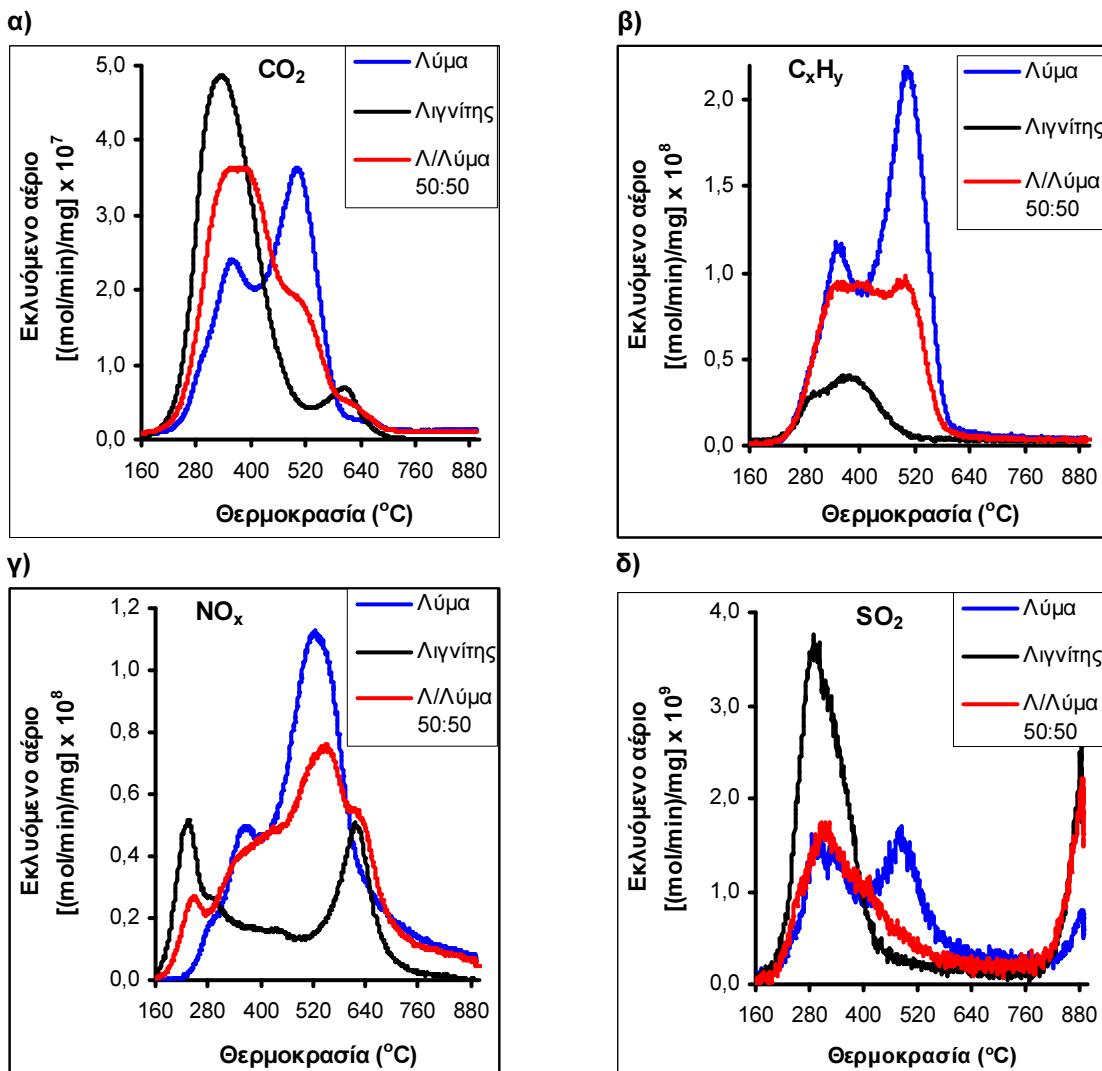
Συγκρίνοντας τα εκλυόμενα αέρια όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν, ο λιγνίτης εκλύει με μικρότερο ρυθμό τα αέρια CO_2 (εκτός από το λύμα), C_xH_y , H_2 , NO_x , CH_4 και CO και με μεγαλύτερο ρυθμό το SO_2 σε σχέση με τις βιομάζες. Όσον αφορά όμως τις συνολικές ποσότητες αερίων που εκλύθηκαν, τα πράγματα διαφοροποιούνται λίγο, καθώς ο λιγνίτης εκλύει σχεδόν τις ίδιες ποσότητες CO_2 (εκτός από λύμα που εκλύει λιγότερο), H_2 και CH_4 με τις βιομάζες και μεγαλύτερες ποσότητες NO_x (εκτός από

το λύμα που εκλύει περισσότερο) και SO_2 , γεγονός που συμπίπτει με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε N και S (Πίνακας 4.2). Ωστόσο, οι εκλυόμενες ποσότητες των H_2 , CH_4 και SO_2 (για τις βιομάζες) είναι πολύ χαμηλές. Όσον αφορά τα CO και C_xH_y , ο λιγνίτης γενικά εκλύει μικρότερες ποσότητες των ενώσεων αυτών από τις βιομάζες.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει έλλειψη αντίστοιχων αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης εκλυόμενων αερίων από την διαδικασία καύσης λιγνίτη ή βιομάζας. Συγκρίνοντας όμως τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με αντίστοιχα αποτελέσματα πυρόλυσης και αεριοποίησης (Worasuwannarak et al., 2006, Fushimi et al., 2003), παρατηρείται ότι οι ρυθμοί καθώς και τα συνολικά ποσοστά έκλυσης του CO_2 είναι μεγαλύτερα ενώ των CO, H_2 και CH_4 μικρότερα από τις αντίστοιχες τιμές στη βιβλιογραφία, κάτι αναμενόμενο, καθώς το CO_2 είναι κύριο προϊόν της καύσης.

4.4.2 Προϊόντα καύσης μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα των εκλυόμενων CO_2 , C_xH_y , NO_x και SO_2 κατά την καύση στους 900°C του λύματος και του λιγνίτη, κοκκομετρίας +75 -250 μμ, αλλά και του μίγματός τους στο οποίο η αναλογία του λύματος ήταν 50% κατά βάρος (Λ/Λύμα 50:50). Τα διαγράμματα όλων των εκλυόμενων αερίων (CO_2 , C_xH_y , H_2 , SO_2 , NO_x , CH_4 , CO) των υπολοίπων μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50 παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.2. Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά τα πειράματα καύσης με σύνδεση του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG – MS), όπως αναλύθηκε στην Παράγραφο 3.4.2 και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αποτελεσμάτων έγινε με τον τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.4.3.



Σχήμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου αέριου α) CO₂, β) C_xH_y, γ) NO_x και δ) SO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καύση του λύματος, του λιγνίτη και του μίγματος λιγνίτης/λύμα 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

Στο Σχήμα 4.8 παρατηρείται ότι οι καμπύλες του μίγματος φέρουν χαρακτηριστικά και των δύο καμπυλών των μεμονωμένων δειγμάτων που συμμετέχουν στο μίγμα και ο ρυθμός έκλυσης του εκάστοτε αερίου βρίσκεται σε επίπεδα ενδιάμεσα των ρυθμών έκλυσης που αντιστοιχούν στο λιγνίτη και το λύμα.

Στην περίπτωση του CO₂ (Σχήμα 4.8.α), το μίγμα αποκτά το μέγιστο ρυθμό έκλυσης στις χαμηλές θερμοκρασίες (200 – 470°C), όπως συμβαίνει στην περίπτωση του λιγνίτη. Όσον αφορά αυτές τις θερμοκρασίες, ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης του CO₂ από το μίγμα (3.6×10^{-7} (mol/min)/mg), καθώς και η θερμοκρασία στην οποία τον αποκτά (352°C) έχουν τιμές οι οποίες βρίσκονται ενδιάμεσα από τις αντίστοιχες τιμές για το λιγνίτη (4.9×10^{-7} (mol/min)/mg στους 334 °C) και το λύμα (2.4×10^{-7}

(mol/min)/mg) στους 360°C). Επίσης, το μίγμα διατηρεί το μέγιστο ρυθμό έκλυσης σταθερό σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος (352 – 403°C) από ότι τα μονά δείγματα (328 – 343°C για το λιγνίτη και 357 – 372°C για το λύμα), επηρεασμένο από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του ρυθμού έκλυσης αερίου των δύο αυτών δειγμάτων στις θερμοκρασίες 372 – 403°C.

Στην περίπτωση των C_xH_y (Σχήμα 4.8.β), η καμπύλη του μίγματος κινείται εντός της περιοχής που οριοθετούν οι καμπύλες των μεμονωμένων δειγμάτων. Οι δύο κορυφές της καμπύλης του λύματος (350°C και 507 °C) και η μία κορυφή της καμπύλης του λιγνίτη (390°C) δείχνουν να έχουν ενωθεί στην καμπύλη του μίγματος, επιφέροντας ένα σταθερό ρυθμό έκλυσης C_xH_y (9.4×10^{-9} (mol/min)/mg)) μεταξύ 350°C και 467°C, με μια μικρή αύξηση από τους 467°C έως τους 503°C, όπου αντιστοιχούν οι υψηλότερες εκπομπές C_xH_y από το λύμα.

Στην περίπτωση των NO_x (Σχήμα 4.8.γ), στις θερμοκρασίες μεταξύ 160 – 278°C, η καμπύλη του μίγματος φέρει τα χαρακτηριστικά της καμπύλης του λιγνίτη, κινούμενη όμως σε χαμηλότερους ρυθμούς έκλυσης και με μέγιστη τιμή 2.6×10^{-9} έναντι του 5.0×10^{-9} για το λιγνίτη. Από τους 278 έως τους 604°C, όπου η έκλυση NO_x από το λιγνίτη είναι ελάχιστη, η καμπύλη του μίγματος έχει τα χαρακτηριστικά της καμπύλης του λύματος, σημειώνοντας όμως χαμηλότερους ρυθμούς έκλυσης, χαμηλότερο μέγιστο ρυθμό (7.5×10^{-9} (mol/min)/mg) για το μίγμα έναντι 1.0×10^{-8} (mol/min)/mg) για το λύμα) και μετατόπιση του μέγιστου ρυθμού σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (553°C για το μίγμα έναντι 524°C για το λύμα). Η σταδιακή μείωση του ρυθμού έκλυσης NO_x από το μίγμα σταματά στους 604°C, θερμοκρασία όπου σχηματίζεται η δεύτερη κορυφή στην καμπύλη του λιγνίτη. Στο σημείο αυτό, ο ρυθμός έκλυσης του μίγματος έχει σχεδόν όμοια τιμή με την τιμή του μέγιστου ρυθμού εκπομπής του λιγνίτη (5.0×10^{-9} (mol/min)/mg).

Στην περίπτωση των SO₂ (Σχήμα 4.8.δ), ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης αερίου από το μίγμα είναι 1.7×10^{-9} (mol/min)/mg και αντιστοιχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες καύσης των πτητικών συστατικών (305°C). Ο ρυθμός αυτός είναι σχεδόν όμοιος με αυτόν του λύματος (1.5×10^{-9} (mol/min)/mg) και πολύ μικρότερος από αυτόν του λιγνίτη (3.8×10^{-9} (mol/min)/mg). Επιπλέον, η καμπύλη του μίγματος παρουσιάζει μία κορυφή που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό έκλυσης στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η καμπύλη του λιγνίτη και δεν παρουσιάζει δεύτερη κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες όπως η καμπύλη του λύματος.

Συμπερασματικά, όσον αφορά το σύνολο των μιγμάτων που αναλύθηκαν, οι εκπομπές των αερίων βρίσκονται σε επίπεδα ενδιάμεσα εκείνων που αντιστοιχούν στα μεμονωμένα δείγματα που συμμετέχουν σε κάθε μίγμα. Σημαντική είναι η συνεισφορά της βιομάζας στην περίπτωση του εκλυόμενου SO₂, αέριο το οποίο εκλύεται σε

μεγάλες ποσότητες από το λιγνίτη και σε πολύ μικρότερες ποσότητες από τη βιομάζα. Στην περίπτωση αυτή, οι εκπομπές SO_2 από τα αντίστοιχα μίγματα είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές του λιγνίτη, πλησιάζοντας τα επίπεδα εκπομπής του από τις βιομάζες.

Στον Πίνακα 4.9 παρατίθενται οι τιμές των όγκων κάθε αερίου που εκλύθηκε ανά mg ξηρού δείγματος, ως ποσοστό επί τις εκατό του συνολικού όγκου των αερίων που μετρήθηκαν στο πείραμα, όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα εκλυόμενου αερίου (mol/min) συναρτήσει του χρόνου καύσης (min), για τα μεμονωμένα δείγματα και τα μίγματα λιγνίτη/βιομάζας.

Πίνακας 4.9: Όγκος (%) των αερίων που εκλύθηκαν ανά mg ξηρού δείγματος κατά την καύση των δειγμάτων στους 900°C.

Δείγμα \ Όγκος (%)	CO_2	CO	C_xH_y	NO_x	SO_2	CH_4	H_2
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4
ΑΣΑ	82.3	13.3	1.1	2.2	0.1	0.6	0.3
Λ/ΑΣΑ 50:50	70.9	23.9	0.8	3.1	0.5	0.4	0.4
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4
Χαρτί	78.7	17.2	1.3	1.7	0.1	0.3	0.6
Λ/Χαρτί 50:50	81.3	14.2	1.0	2.4	0.6	0.2	0.2
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4
RDF	82.5	13.9	0.8	2.0	0.1	0.3	0.3
Λ/RDF 50:50	78.5	17.3	0.7	2.7	0.3	0.2	0.3
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4
Ξύλο	78.5	18.2	0.4	2.3	0.1	0.2	0.2
Λ/Ξύλο 50:50	78.7	16.9	0.6	2.7	0.5	0.2	0.3
Λιγνίτης (Λ)	81.0	13.5	0.9	2.4	1.3	0.4	0.4
Λύμα	71.9	18.5	3.5	4.6	0.9	0.3	0.3
Λ/Λύμα 50:50	80.6	11.4	2.3	4.3	0.9	0.2	0.3

Συγκρίνοντας τις συνολικές ποσότητες των εκλυόμενων αερίων του Πίνακα 4.9 με τα διαγράμματα του Σχήματος 4.8, παρατηρείται ταύτιση στην περίπτωση του SO_2 , καθώς οι ποσότητες που εκλύθηκαν από τα μίγματα παραμένουν πολύ χαμηλές (όπως οι αντίστοιχες τιμές της βιομάζας) και σε όλες τις περιπτώσεις χαμηλότερες από εκείνες του λιγνίτη. Οι ποσότητες C_xH_y , CH_4 και H_2 που εκλύθηκαν από τα μίγματα παρέμειναν πολύ χαμηλές, όπως και στα αντίστοιχα μεμονωμένα δείγματα. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις αερίων (CO_2 , CO, NO_x), οι ποσότητες που εκλύθηκαν από τα μίγματα διαφέρουν κατά περίπτωση, ενώ γενικά παρατηρούνται αυξημένες σε σχέση με τις ποσότητες των υπολοίπων αερίων.

4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΦΡΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ

Η ανάλυση των τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε κύρια οξείδια έγινε με τη μέθοδο Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS) για τον προσδιορισμό των Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , Na_2O , MnO , CaO , MgO (Παράγραφος 3.3.1), με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης για τον προσδιορισμό του SiO_2 (Παράγραφος 3.3.2), με τη μέθοδο του Χρωματομετρικού Προσδιορισμού για τον προσδιορισμό του P_2O_5 (Παράγραφος 3.3.3) και με την μέθοδο ανάλυσης C,H,N,O,S με χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή για τον προσδιορισμό του SO_3 (Παράγραφος 3.2.2). Η ανάλυση των τεφρών στα ιχνοστοιχεία Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Hg, Pb, Cr και Ni έγινε με τη μέθοδο ICP – MS. Η ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών έγινε με τη μέθοδο της Περιθλασμετρίας Ακτίνων – X (XRD, Παράγραφος 3.3.4) και τα αποτελέσματά της (ακτινογραφήματα) παρατίθενται στο Παράρτημα E.

4.5.1 Τέφρες μεμονωμένων δειγμάτων

➤ Κύρια οξείδια

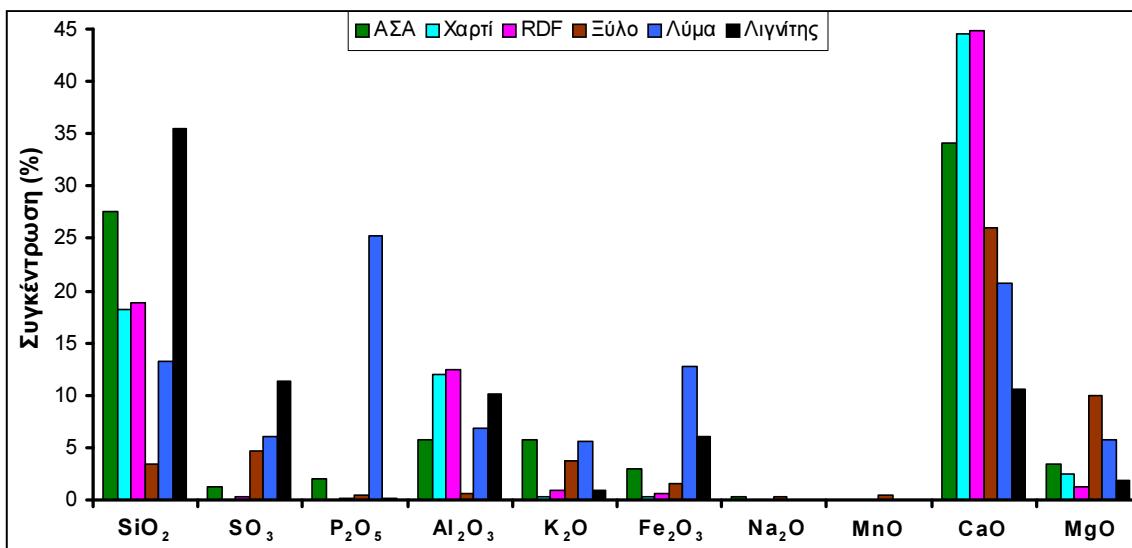
Στον Πίνακα 4.10 και στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η ανάλυση σε κύρια οξείδια των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασία 600 °C.

Πίνακας 4.10: Κύρια οξείδια (%) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C.

Δείγμα	SiO_2	SO_3	P_2O_5	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	MnO	CaO	MgO	A.Π ¹ 600 - 900	A.Π ² 900 - 1050
ΑΣΑ	27.6	1.2	2.0	5.8	5.8	3.0	0.3	0.05	34.1	3.5	16.1	0.6
Χαρτί	18.2	0.0	<O.A ³	12.0	0.3	0.3	<O.A ³	0.03	44.6	2.5	21.5	0.0
RDF	18.9	0.3	0.1	12.4	1.0	0.6	<O.A ³	0.03	44.8	1.2	20.8	0.0
Ξύλο	3.4	4.7	0.4	0.6	3.7	1.5	0.3	0.40	26.0	9.9	40.5	9.4
Λύμα	13.2	6.1	25.3	6.9	5.6	12.8	<O.A ³	0.07	20.7	5.7	2.9	0.8
Λιγνίτης ⁴	35.5	11.4	0.1	10.1	0.9	6.0	<O.A ³	0.05	10.6	1.8	14.4	9.2

1) Απώλεια Πύρωσης από τους 600 °C έως τους 900 °C, 2) Απώλεια Πύρωσης από τους 900 °C έως τους

1050 °C, 3) Όριο ανίχνευσης (P_2O_5 = 20.2 ppm ή 0.002 %, Na_2O = 55.2 ppm ή 0.005 %), 4) τέφρα από καύση στους 780°C



Σχήμα 4.9: Κύρια οξείδια στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600°C (τέφρα λιγνίτη από καύση στους 780°C). Στον x – άξονα απεικονίζονται τα κύρια οξείδια, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (%) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε κύρια οξείδια συμφωνούν με αντίστοιχες αναλύσεις τεφρών παρόμοιων δειγμάτων βιομάζας (Jenkins et al., 1998, Dayton et al., 1999, Bryers, 1996, Klass, 1998, Grammelis et al., 2006) και λιγνίτη (Vassilev et al., 1995, Vassileva and Vassilev, 2005, Papanicolaou et al., 2005).

Από τον Πίνακα 4.10 και το Σχήμα 4.9, παρατηρείται ότι οι τέφρες των βιομαζών περιέχουν περισσότερα οξείδια του Ca, Mg, P και K (εκτός από το χαρτί), τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά για τα φυτά (Steenari and Lindqvist, 1997) και λιγότερο SiO_2 και SO_3 από την τέφρα του λιγνίτη. Περιέχουν επίσης σχετικά μικρή συγκέντρωση οξειδίων του αργιλίου και του σιδήρου, γεγονός που μαρτυρά ότι τα συστατικά αυτά εμπεριέχονταν στη χημική δομή των δειγμάτων και δεν ήταν υλικό από αργίλους, άμμο ή έδαφος που προσχώρησε στα δείγματα. Η τέφρα του ξύλου περιέχει σημαντική ποσότητα MgO , περισσότερη από τα υπόλοιπα δείγματα, γεγονός χαρακτηριστικό της τέφρας του ξύλου γενικότερα, καθώς το Mg αποτελεί βασικό συστατικό της χλωροφύλλης, περιέχεται σε πολλά λιπάσματα και είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται σε δέντρα και φυτά μέσω του εδάφους (www.ncagr.gov/plant/nutrient). Το χαρτί και το RDF περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα CaO , γεγονός που εξηγείται από την παρόμοια σύστασή τους, η οποία προέρχεται από το ξύλο, υλικό που είναι πλούσιο σε Ca (Lopez et al, 2000). Το λύμα περιέχει σημαντικές ποσότητες καλίου και φωσφόρου. Συγκεκριμένα ο φώσφορος είναι συστατικό που συναντάται σε μεγαλύτερες ποσότητες στην αχώνευτη λυματολάσπη σε σχέση με τη χωνεμένη (Coker and Carlton - Smith., 1986). Το K και ο P αποτελούν επίσης καθοριστικά συστατικά για την χρήση της τέφρας σε αγροτικές εφαρμογές,

γεγονός που πιθανόν να καθιστά την τέφρα του λύματος κατάλληλη για χρήση ως βελτιωτικό εδαφών (Bakisgan et al, 2009). Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της τέφρας του λιγνίτη αποτυπώνουν τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής από την οποία προήλθε το συγκεκριμένο δείγμα, όπου ανόργανα υλικά (άργιλοι, μάργες) και προϊόντα διάβρωσης, αποτέθηκαν επάνω σε μια βάση ιζηματογενών πετρωμάτων (ασβεστόλιθοι, δολομίτες) (Sakorafa and Michailidis, 1997).

Στον Πίνακα 4.11, παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C.

Πίνακας 4.11: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C.

Ορυκτολογικές φάσεις	Τέφρες 600 °C					
	ΑΣΑ	Χαρτί	RDF	Ξύλο	Λύμα	Λιγνίτης [†]
Χαλαζίας (SiO_2)	+++	++	++	+	++	+++
Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	++	+	++	++	+	
Αιματίτης (Fe_2O_3)					++	+
Περίκλαστο (MgO)				++		+
Ασβεστίτης (CaCO_3)	+++	+++	+++	++	++	
Μαγνησίτης (MgCO_3)	+					
Νυερερίτης ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)				++		
Ένυδρο ανθρακικό μαγνήσιο ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)				+		
Ανυδρίτης ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$)				++		++
Αφθιταλίτης ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)	+					
Μελαντερίτης ($\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$)	+					
Συλβίτης (KCl)	+					
Άργιλο (Al)				+		
Διάσπορο (AlO(OH))						++
Τοντίτης $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$					+	
Μικροκλινής (KAIS_3O_8)				++		
Τάλκης ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)		+	+			
Ανορθίτης ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$)						+
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	+					++
Χλωρίτης – Βερμικουλίτης - Μοντμοριλλονίτης $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$		++				
Πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)			+			
Βρασσίτης ($\text{MgH}(\text{AsO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$)				++		
Ένυδρη φωσφορική ένωση ασβεστίου-μαγγανίου-σιδήρου-μαγνησίου-αργιλίου ($\text{CaMn}_2\text{Fe}_5\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)					++	
Ένωση φωσφορικού ασβεστίου με μαγνήσιο ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)					++	

(+) Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή, 1) τέφρα από καύση στους 780°C

Με βάση την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών (Πίνακας 4.11), διαπιστώνεται ότι η απώλεια πύρωσης μετά τους 600 °C, οφείλεται στην παρουσία σημαντικών ποσοτήτων ασβεστίτη (CaCO₃) στις τέφρες των βιομαζών και ανυδρίτη (CaSO₄) στις τέφρες του λιγνίτη και του λύματος, οι οποίες διασπώνται μετά τους 600 °C, απελευθερώνοντας αέρια CO₂ και SO₂ αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα εκλυόμενων αερίων (Παράρτημα Δ.1). Επιπλέον, μερικές άλλες ειδικές περιπτώσεις ενώσεων που η διάσπασή τους σε υψηλές θερμοκρασίες συμβάλει στην μετρούμενη απώλεια πύρωσης συναντώνται στην περίπτωση των ΑΣΑ και του ξύλου. Στην περίπτωση των ΑΣΑ, ο μελαντερίτης (FeSO₄(H₂O)₇), ο αφθιταλίτης (NaK₃(SO₄)₂) και ο συλβίτης (KCl), ευθύνονται για την εκπομπή / απελευθέρωση SO₂ και KCl αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση του ξύλου, η ένωση Na₂Ca(CO₃)₂ ευθύνεται για την εκπομπή / απελευθέρωση CO₂, μετά τους 600 °C.

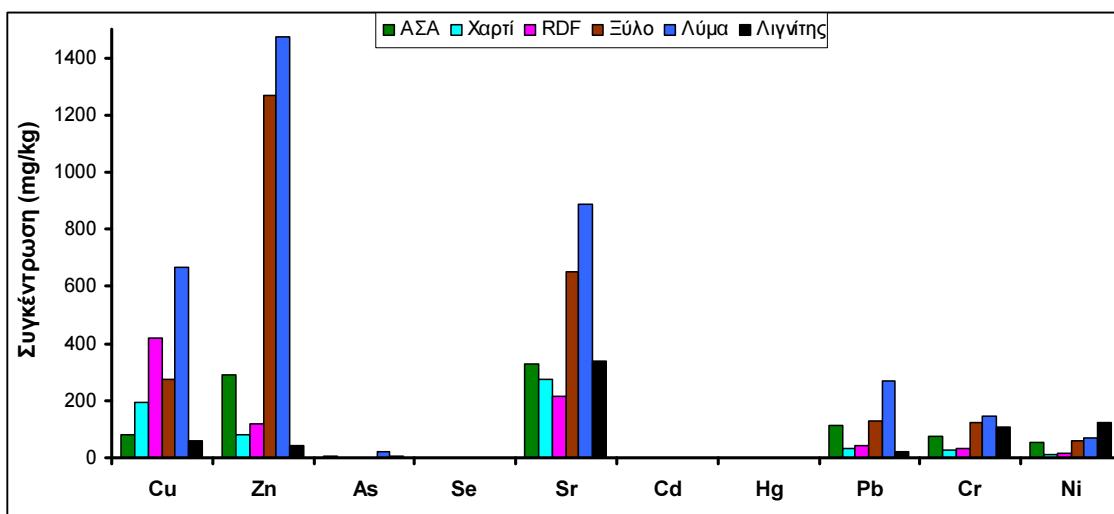
➤ Ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 4.12 και στο Σχήμα 4.10, παρουσιάζεται η ανάλυση σε ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 600 °C.

Πίνακας 4.12: Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C.

ΔΕΙΓΜΑ	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni
ΑΣΑ	79.9	290.1	5.6	<O.A ¹	325.9	<O.A ¹	<O.A ¹	110.8	74.8	51.1
Χαρτί	190.9	81.6	<O.A ¹	<O.A ¹	272.6	<O.A ¹	<O.A ¹	30.3	24.5	10.2
RDF	417.5	119.2	<O.A ¹	<O.A ¹	212.8	<O.A ¹	<O.A ¹	44.1	29.9	14.3
Ξύλο	276.6	1269.2	0.8	<O.A ¹	648.9	1.3	<O.A ¹	129.6	122.9	56.6
Λύμα	667.3	1471.5	21.0	0.3	885.0	<O.A ¹	<O.A ¹	268.2	146.6	68.2
Λιγνίτης ²	57.7	42.3	5.3	<O.A ¹	336.9	<O.A ¹	<O.A ¹	23.9	106.5	122.9

1) Όριο Ανίχνευσης (As = 1.18 µg/kg, Se = 56.47 µg/kg, Cd = 3.26 µg/kg, Hg = 10.75 µg/kg), 2) τέφρα από καύση στους 780°C



Σχήμα 4.10: Ιχνοστοιχεία στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C (τέφρα λιγνίτη από καύση στους 780°C). Στον x – άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (mg/kg) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία, παρατηρείται ότι όλες οι τέφρες που αναλύθηκαν έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, συγκρινόμενες με τις τέφρες γαιανθράκων και βιομαζών που δημιουργούνται από την καύση σε στερεά ή ρευστοστερεά κλίνη (Hernandez - Atonal et al., 2007, Fedje et al., 2010). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι οι τέφρες που αναλύθηκαν, παρήχθησαν στο εργαστήριο από καύση των πρώτων υλών σε μικρότερη κλίμακα από ότι οι τέφρες της βιβλιογραφίας, οι οποίες προήλθαν από εργοστασιακούς καυστήρες.

Από τον Πίνακα 4.12 και το σχήμα 4.10, παρατηρείται ότι τα τοξικά στοιχεία As, Cd, Se και Hg κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, από <1.18 ppb έως 21 ppm. Ιδιαίτερη είναι η περίπτωση του λύματος και του ξύλου, των οποίων οι τέφρες έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu, Zn, Sr και Pb σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Τα υψηλά ποσοστά των δειγμάτων αυτών σε Sr και Pb πιθανόν να οφείλονται σε ρύπανσή τους από το έδαφος. Παρά το γεγονός αυτό όμως, η τέφρα του λύματος θεωρείται κατάλληλη για απόθεση στο έδαφος, καθώς η περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα είναι χαμηλότερη από τα ανώτατα όρια που έθεσε η Ευρωπαϊκή Ένωση για την αγροτική χρήση της λυματολάσπης (Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land - EU Directive 86/278/EEC) (Πίνακας 4.13).

Πίνακας 4.13: Ανώτατα επιτρεπτά όρια περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα (mg/kg) της λυματολάσπης προοριζόμενης για αγροτική χρήση (EU Directive 86/278/EEC).

Στοιχείο	Ανώτερο όριο συγκέντρωσης (mg/kg)
Cd	20 - 40
Cu	1000 - 1750
Ni	300 - 400
Pb	750 - 1200
Zn	2500 - 4000
Hg	16 - 25
Cr	-

➤ Χρήση της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων

Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα των τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων (εκτός του λύματος και του ξύλου), δεν αναμένονται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση απόθεσης των τεφρών αυτών στο έδαφος, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την ικανότητα του εδάφους να εκχυλίζει τα διάφορα στοιχεία. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι η τέφρα του λύματος είναι πλούσια σε Ρ και Κ και συμμορφώνεται με την Ευρωπαϊκή Οδηγία περί αγροτικής χρήσης της λυματολάσπης, καθιστά κατάλληλη τη χρήση της ως βελτιωτικό εδαφών ή ως λίπασμα για τα φυτά.

➤ Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων των τεφρών

Με βάση τη ανάλυση των τεφρών σε κύρια οξείδια υπολογίστηκαν οι δείκτες επικαθίσεων, δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με πιλοτικές εργοστασιακές δοκιμές για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της τέφρας και της τάσης της για δημιουργία επικαθίσεων στα συστήματα καύσης. Οι δείκτες αυτοί είναι οι εξής:

$$\alpha) \text{ Al} = \frac{\text{kg} (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{\text{GJ}} \quad (4.1)$$

ο δείκτης αλκαλίων (Al) (Dayton et al, 1999), ο οποίος υπολογίζεται για τις τέφρες των βιομαζών και ανάλογα με την τιμή του Al η τάση επικαθίσεων είναι πιθανή όταν $0.17 < \text{Al} < 0.34 \text{ kg/GJ}$ και βέβαιη όταν $\text{Al} > 0.34 \text{ kg/GJ}$.

$$\beta) \text{ B / A} = \frac{\% (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{\% (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (4.2)$$

ο δείκτης αναλογίας βάσεως προς οξύ (B/A) (Carpenter, 1998), ο οποίος υπολογίζεται για τις βιομάζες αλλά και για το λιγνίτη και καθώς ο δείκτης αυτός αυξάνει, αυξάνεται και η πιθανότητα επικαθίσεων.

$$\gamma) \text{ S/A} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (4.3)$$

$$\delta) \text{ I/C} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} \quad (4.4)$$

ο δείκτης αναλογίας πυριτίου προς αργίλιο (S/A) και ο δείκτης αναλογίας σιδήρου προς ασβέστιο (I/C) (Carpenter, 1998), οι οποίοι υπολογίζονται για το λιγνίτη και η τάση επικαθίσεων είναι χαμηλή όταν οι τιμές των δεικτών είναι <0.31 ή >3 και υψηλή όταν είναι μεταξύ 0.3 και 3.

$$\varepsilon) S = (B/A) \times S \quad (4.5)$$

ο δείκτης αναλογίας θείου (S), ο οποίος υπολογίζεται για το λιγνίτη και η τάση επικαθίσεων είναι χαμηλή όταν $S < 0.6$, μέτρια όταν $0.6 < S < 2$ και υψηλή όταν $S > 2$.



ο δείκτης συνολικών αλκαλίων (TA), ο οποίος υπολογίζεται για το λιγνίτη και η τάση επικαθίσεων είναι χαμηλή όταν $TA < 0.3$, μέτρια όταν $0.3 < TA < 0.4$ και υψηλή όταν $TA > 0.4$.

Οι τιμές των δεικτών όπως υπολογίστηκαν για τις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση στους $600^{\circ}C$ παρατίθενται στον Πίνακα 4.14.

Πίνακας 4.14: Δείκτες επικαθίσεων κατά ASTM για τις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους $600^{\circ}C$. Η τάση επικαθίσεων χαρακτηρίζεται με X για χαμηλή, σ για σίγουρη, μ για μέτρια, υ για υψηλή.

Δείγμα	AI	B/A	S/A	I/C	S	TA
$600^{\circ}C$						
ΑΣΑ	1.57 σ	1.40 μ				
Χαρτί	0.04 X	1.58 μ				
RDF	0.10 X	1.52 μ				
Ξύλο	0.11 X	10.35 υ				
Λύμα	0.89 σ	2.23 υ				
Λιγνίτης ¹		0.42 X	3.51 X	0.57 υ	1.80 μ	0.91 υ

1) τέφρα από καύση στους $780^{\circ}C$

Από τον Πίνακα 4.14 και με βάση τον δείκτη B/A, παρατηρείται ότι οι τέφρες των δειγμάτων βιομάζας, με εξαίρεση το ξύλο και το λύμα, παρουσιάζουν μέτρια τάση επικαθίσεων, ενώ ο λιγνίτης χαμηλή. Βάση του δείκτη AI όμως, τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται και συμπερασματικά, προβλήματα σχετιζόμενα με την τέφρα είναι πιο πιθανόν να δημιουργηθούν από τα ΑΣΑ, έπειτα από το λύμα και τέλος από το λιγνίτη, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών των δειγμάτων σε αλκάλια. Τα αλκάλια σχηματίζουν ενώσεις αλάτων οι οποίες επικάθονται στις επιφάνειες του λέβητα μέσω της διαδικασίας εξάτμισης και συμπύκνωσης ή και δευτερευόντων αντιδράσεων, προκαλώντας τη διάβρωση των επιφανειών (Hupa, 2005). Οι τέφρες του χαρτιού, του RDF και του ξύλου παρουσιάζουν χαμηλή τάση δημιουργίας επικαθίσεων λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε αλκάλια. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα του λύματος σε φώσφορο μπορεί να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά

τήξης της τέφρας, καθιστώντας την περισσότερο εύτηκτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Darvell et al, 2010).

4.5.2 Τέφρες μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας

➤ Κύρια οξείδια

Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζεται η ανάλυση σε κύρια οξείδια των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε θερμοκρασία 900 °C. Στην περίπτωση των μιγμάτων του λιγνίτη με το RDF και το λύμα έγινε επιπλέον ανάλυση των τεφρών τους στη θερμοκρασία των 800 °C.

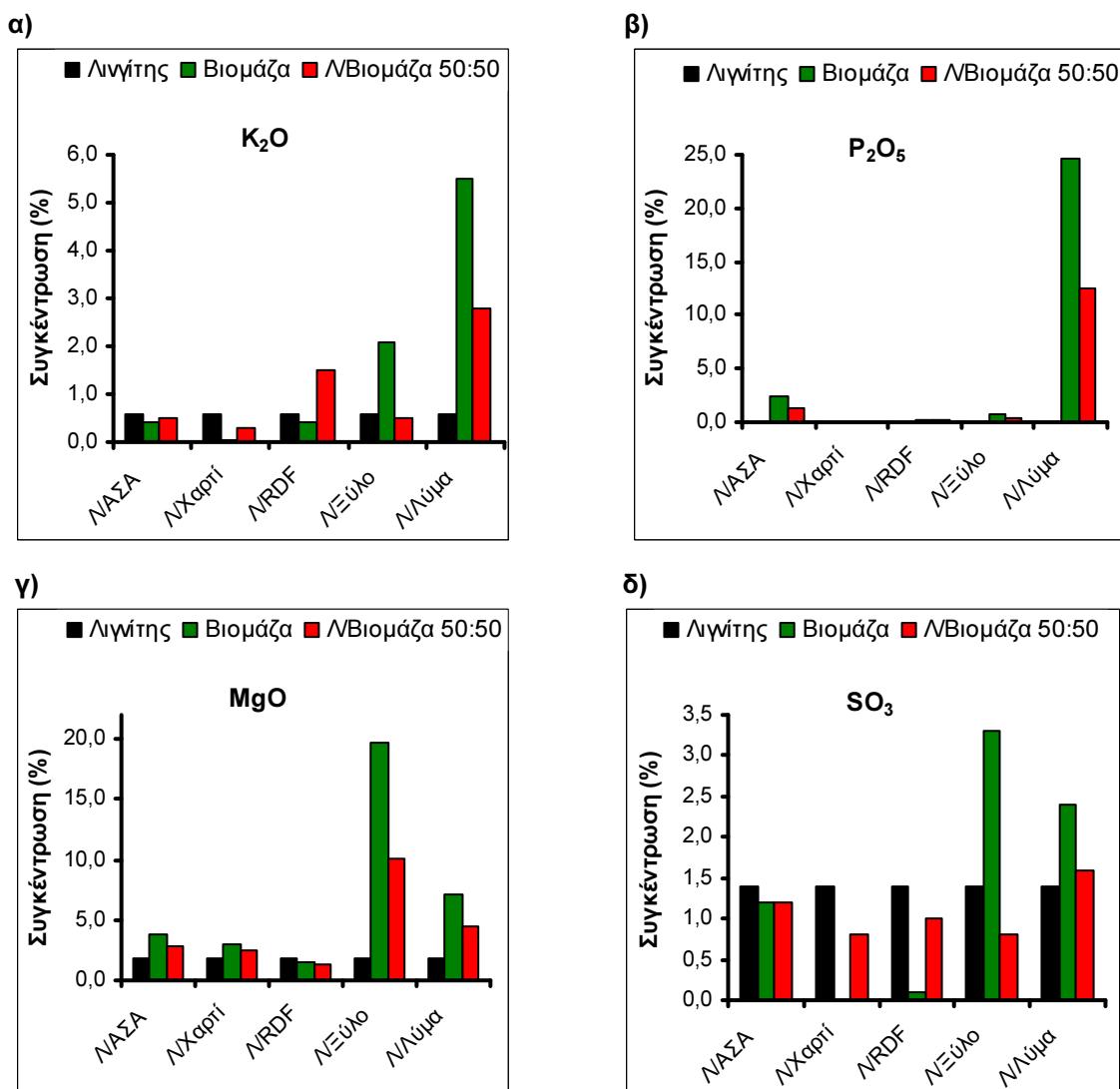
Πίνακας 4.15: Κύρια οξείδια (%) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας από την καύση τους στους 800 και 900 °C.

Δείγμα	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	CaO	MgO	Α.Π ¹
800 °C											800 - 1050 (°C)
Λ/RDF 90:10	34.2	10.4	0.08	10.4	0.9	5.5	<O.A ²	0.05	14.2	1.8	22.5
Λ/RDF 50:50	28.7	6.1	0.09	11.9	1.0	3.5	<O.A ²	0.04	29.2	1.6	18.0
Λ/Λύμα 90:10	33.3	10.9	2.6	9.8	1.4	6.7	<O.A ²	0.05	11.6	2.2	21.4
Λ/Λύμα 50:50	23.9	8.6	12.5	8.4	3.2	9.2	<O.A ²	0.06	15.4	3.7	15.0
900 °C											900 - 1050 (°C)
Λ/ΑΣΑ 90:10	57.4	1.2	0.3	11.1	0.6	5.2	<O.A ²	0.05	12.7	2.0	9.5
Λ/ΑΣΑ 50:50	53.8	1.2	1.3	9.2	0.5	3.7	<O.A ²	0.05	21.7	2.8	5.8
Λ/Χαρτί 90:10	55.9	1.2	0.04	11.9	0.6	5.1	<O.A ²	0.05	14.2	1.9	9.1
Λ/Χαρτί 50:50	44.5	0.8	0.02	12.9	0.3	3.0	<O.A ²	0.05	31.0	2.4	5.0
Λ/RDF 90:10	54.4	1.3	0.06	12.1	0.7	5.3	<O.A ²	0.05	14.8	1.9	9.4
Λ/RDF 50:50	39.0	1.0	0.2	14.0	1.5	3.7	<O.A ²	0.04	30.0	1.7	8.0
Λ/Ξύλο 90:10	55.1	1.2	0.1	10.4	0.6	5.2	0.01	0.10	13.9	3.5	9.9
Λ/Ξύλο 50:50	42.2	0.8	0.4	6.2	0.5	4.0	0.01	0.30	26.3	10.1	9.3
Λ/Λύμα 90:10	54.5	1.2	2.5	11.2	0.9	6.0	<O.A ²	0.05	12.0	2.3	9.3
Λ/Λύμα 50:50	38.9	1.6	12.5	9.9	2.8	7.5	<O.A ²	0.07	16.4	4.4	5.9

1) Απώλεια Πύρωσης, 2) Όριο ανίχνευσης (Na₂O = 55.2 ppm ή 0.005 %)

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 4.15 με τον Πίνακα 4.17, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των κυρίων οξειδίων στις τέφρες κυμαίνονται σε τιμές ενδιάμεσα των αντίστοιχων τιμών των δειγμάτων που συμμετέχουν στο μίγμα, ακολουθώντας στις περισσότερες περιπτώσεις την αναλογία συμμετοχής του κάθε δείγματος. Ανάλογα συμπεράσματα για τις τέφρες μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας εντοπίζονται και στη βιβλιογραφία (Vamvuka et al., 2009, Vamvuka and Kakaras, 2010). Συγκρίνοντας τις τέφρες των 800 °C με τις τέφρες των 900 °C για τις τέφρες των μιγμάτων Λ/RDF και Λ/Λύμα, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των οξειδίων ακολουθεί την ίδια τάση μεταβολής με εκείνη στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων, όπως αναλύεται παρακάτω (Παράγραφος 4.5.3).

Οι κυριότερες επιπτώσεις της ανάμιξης στην σύσταση της τέφρας του μίγματος, σε σχέση με την τέφρα του λιγνίτη, απεικονίζονται στο Σχήμα 4.11 και είναι ιδιαίτερα εμφανείς στα μίγματα αναλογίας λιγνίτη/βιομάζας 50:50.



Σχήμα 4.11: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης της ανάμιξης λιγνίτη/βιομάζας με αναλογία 50:50 στην συγκέντρωση των α) K_2O , β) P_2O_5 , γ) MgO και δ) SO_3 στις τέφρες των μιγμάτων από την καύση τους στους $900\ ^\circ C$. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα δείγματα τέφρας και στον y – άξονα η συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων (%).

Σε σύγκριση με την τέφρα του λιγνίτη, παρατηρείται αύξηση του K_2O στα μίγματα με το λύμα και το RDF, αύξηση του P_2O_5 στο μίγμα με το λύμα, αύξηση του MgO στα μίγματα με το ξύλο και το λύμα και μείωση του SO_3 σε όλα τα μίγματα, εκτός του μίγματος με το λύμα όπου παραμένει στα ίδια επίπεδα.

➤ Ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 4.16 παρουσιάζεται η ανάλυση σε ιχνοστοιχεία των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας σε θερμοκρασία 900 °C. Στην περίπτωση των μιγμάτων του λιγνίτη με το RDF και το λύμα έγινε επιπλέον ανάλυση των τεφρών τους στη θερμοκρασία των 800 °C.

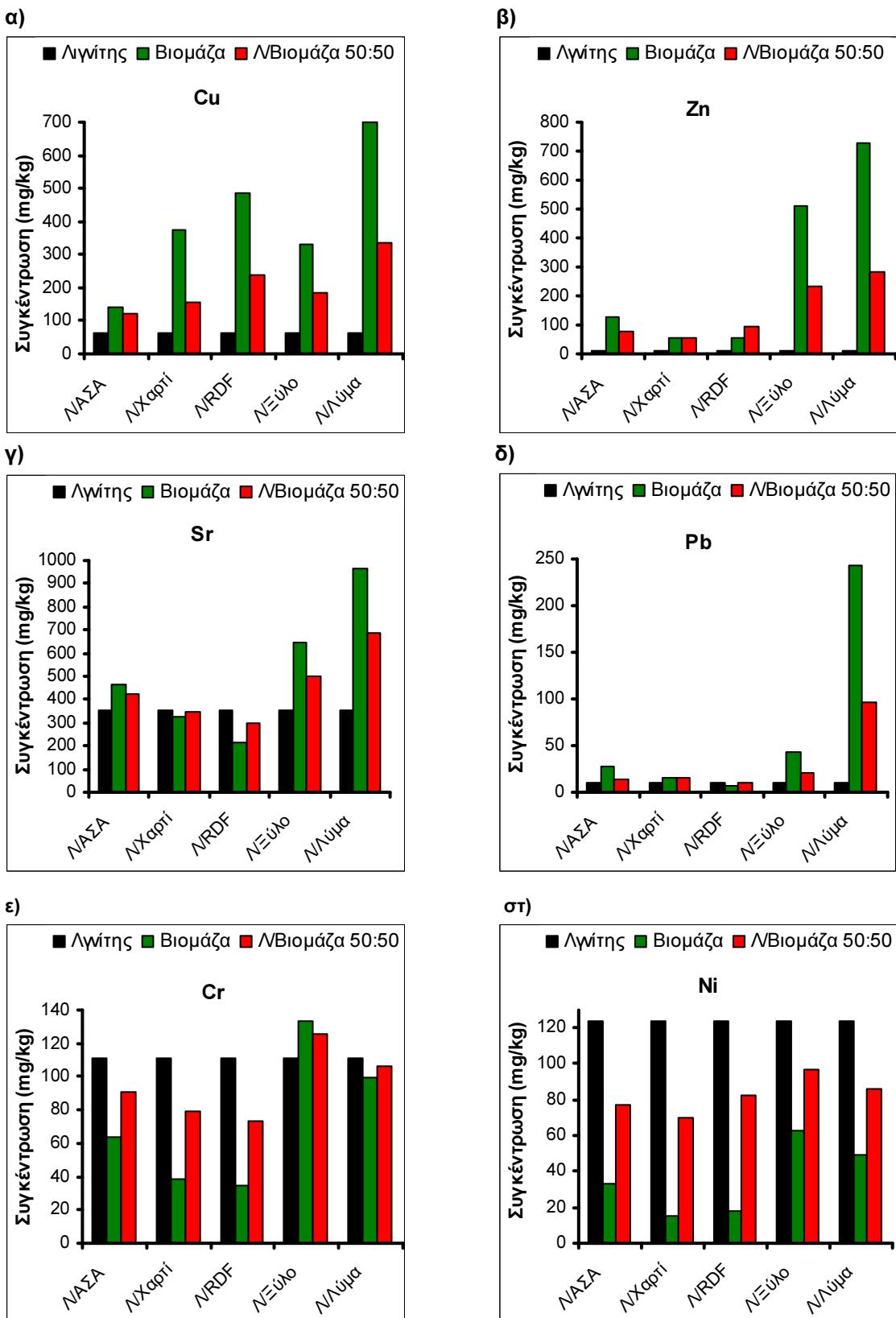
Πίνακας 4.16: Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 800 και 900 °C.

Δείγμα	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni
800 °C										
Λ/RDF 90:10	77.5	46.8	5.1	<O.A ¹	331.4	<O.A ¹	<O.A ¹	20.0	100.2	117.1
Λ/RDF 50:50	182.9	53.1	2.8	<O.A ¹	274.0	<O.A ¹	<O.A ¹	19.5	65.0	80.3
Λ/Λύμα 90:10	73.2	131.3	7.4	<O.A ¹	375.3	<O.A ¹	<O.A ¹	44.0	107.6	119.9
Λ/Λύμα 50:50	276.0	529.1	12.5	<O.A ¹	511.4	<O.A ¹	<O.A ¹	99.6	109.7	90.8
900 °C										
Λ/ΑΣΑ 90:10	89.7	29.2	5.0	<O.A ¹	367.8	<O.A ¹	<O.A ¹	13.1	107.6	117.3
Λ/ΑΣΑ 50:50	121.1	75.1	5.3	<O.A ¹	423.7	<O.A ¹	<O.A ¹	14.5	90.4	77.1
Λ/Χαρτί 90:10	63.9	39.6	5.0	<O.A ¹	350.2	<O.A ¹	<O.A ¹	10.1	108.1	113.5
Λ/Χαρτί 50:50	154.9	55.1	3.0	<O.A ¹	344.6	<O.A ¹	<O.A ¹	14.9	79.1	70.0
Λ/RDF 90:10	88.9	43.2	5.1	<O.A ¹	341.9	<O.A ¹	<O.A ¹	10.8	107.7	118.7
Λ/RDF 50:50	236.4	93.3	2.7	<O.A ¹	301.2	<O.A ¹	<O.A ¹	10.5	73.2	82.4
Λ/Ξύλο 90:10	64.7	20.8	5.0	<O.A ¹	359.8	<O.A ¹	<O.A ¹	9.5	112.5	119.2
Λ/Ξύλο 50:50	185.1	233.1	3.3	<O.A ¹	501.2	<O.A ¹	<O.A ¹	19.9	125.8	96.8
Λ/Λύμα 90:10	157.5	104.5	9.0	<O.A ¹	420.3	<O.A ¹	<O.A ¹	42.1	110.1	118.9
Λ/Λύμα 50:50	337.0	281.0	12.5	<O.A ¹	658.6	<O.A ¹	<O.A ¹	96.3	106.5	86.4

1) Όριο Άνιχνευσης (Se = 56.47 µg/kg, Cd = 3.26 µg/kg, Hg = 10.75 µg/kg)

Από τον Πίνακα 4.16, παρατηρείται ότι οι τιμές των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται ανάμεσα στις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων, όπως στην περίπτωση των κυρίων οξειδίων και το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τις τέφρες μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας στη βιβλιογραφία (Vamvuka and Kakaras, 2010). Συγκρίνοντας τις τέφρες των 800 °C με τις τέφρες των 900 °C, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων ακολουθεί την ίδια τάση μεταβολής με εκείνη στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων, όπως αναλύεται παρακάτω (Παράγραφος 4.5.3).

Οι κυριότερες επιπτώσεις της ανάμιξης στην σύσταση της τέφρας του μίγματος, σε σχέση με την τέφρα του λιγνίτη, απεικονίζονται στο Σχήμα 4.12 και είναι ιδιαίτερα εμφανής στα μίγματα αναλογίας λιγνίτη/βιομάζας 50:50 .



Σχήμα 4.12: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης της ανάμιξης λιγνίτη/βιομάζας με αναλογία 50:50 στην συγκέντρωση των α) Cu, β) Zn, γ) Sr, δ) Pb, ε) Cr και στ) Ni στις τέφρες των μιγμάτων από την καύση τους στους 900 °C. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα δείγματα τέφρας και στον y – άξονα η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων (mg/kg).

Σε σύγκριση με την τέφρα του λιγνίτη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.12, παρατηρείται αύξηση του Cu και του Zn σε όλα τα μίγματα, καθώς επίσης αύξηση του Sr στα μίγματα με το ξύλο, το λύμα και τα ΑΣΑ και αύξηση του Pb στα μίγματα με το λύμα και το ξύλο. Τα τοξικά στοιχεία Se, As, Cd και Hg παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, όπως ακριβώς και στα μεμονωμένα δείγματα. Επιπλέον σημειώνεται μείωση της συγκέντρωσης του Cr (εκτός από το μίγμα με το ξύλο) και του Ni σε όλες τις τέφρες των μιγμάτων. Η αυξημένη συγκέντρωση του μολύβδου και του στροντίου στις τέφρες των μιγμάτων με το λύμα και το ξύλο, αποτελεί ένα στοιχείο που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην περίπτωση χρησιμοποίησης ή απόθεσης των τεφρών αυτών στο έδαφος.

➤ Χρήση της τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας

Από την απόθεση των τεφρών των 900 °C στο έδαφος δεν αναμένονται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, με εξαίρεση τις τέφρες των μιγμάτων με το λύμα και το ξύλο, όπου σε περίπτωση απόθεσής τους θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν το αυξημένο ποσοστό τους σε Sr και Pb. Όμως η τέφρα του μίγματος με το λύμα συμμορφώνεται με την Ευρωπαϊκή Οδηγία περί αγροτικής χρήσης της λυματολάσπης (Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land - EU Directive 86/278/EEC) (Πίνακας 4.13), γεγονός που σε συνδυασμό με το αυξημένο περιεχόμενό της σε P (Λ/Λύμα 50:50) υποδυκνεί ότι πιθανόν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους. Επιπλέον, οι τέφρες όλων των μιγμάτων θα μπορούσαν πιθανόν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή σκυροδέματος με εφαρμογή στην οδοποιία, στην στήριξη πρανών και αναχωμάτων, στη σταθεροποίηση εδαφών και βάσεων – υποβάσεων οδοστρωσίας και σε προκατασκευασμένα προϊόντα σκυροδέματος (κυβόλιθοι, πλάκες επίστρωσης, τσιμεντόλιθοι, γλάστρες κα.), καθώς πληρούν τις προδιαγραφές που θέτει η Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή για τις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες (ΦΕΚ 551/2007), σύμφωνα με την οποία η χρησιμοποιούμενη τέφρα θα πρέπει να έχει την εξής σύσταση (% κατά βάρος): SiO₂ ≥ 25.5, SO₃ ≤ 5 – 7, Na₂O < 5.

4.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας καύσης στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων

➤ Κύρια οξείδια

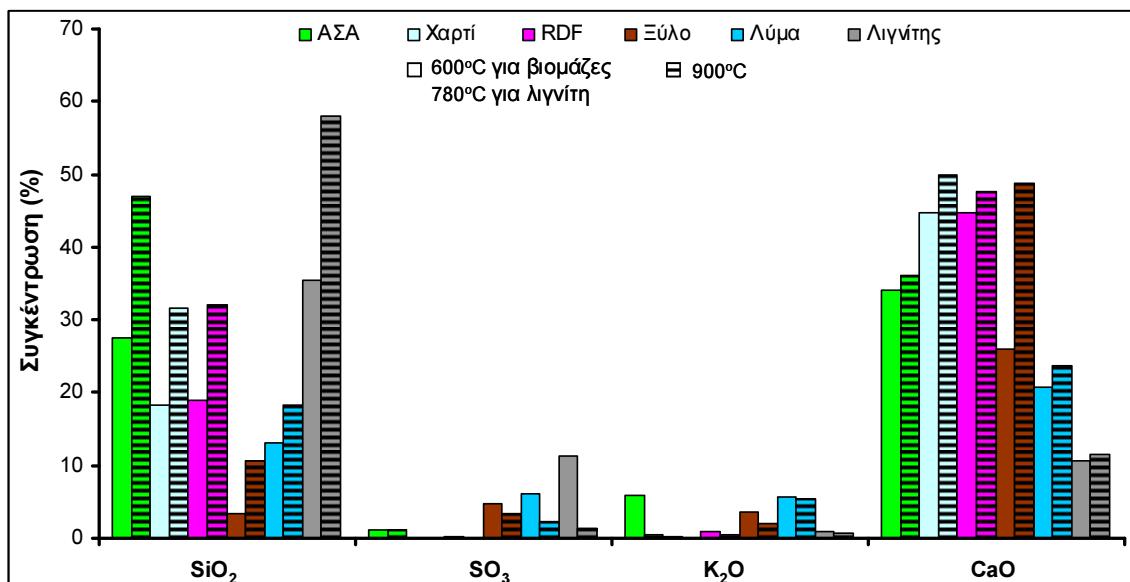
Στον Πίνακα 4.17 παρουσιάζεται η ανάλυση σε κύρια οξείδια των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασίες 600, 800 (για λύμα και RDF) και 900 °C.

Πίνακας 4.17: Κύρια οξείδια (%) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600, 800 και 900 °C.

Δείγμα	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	CaO	MgO	A.Π ¹
600 °C											600 - 1050 (°C)
ΑΣΑ	27.6	1.2	2.0	5.8	5.8	3.0	0.3	0.05	34.1	3.5	16.7
Χαρτί	18.2	0.0	<O.A ²	12.0	0.3	0.3	<O.A ²	0.03	44.6	2.5	21.5
RDF	18.9	0.3	0.1	12.4	1.0	0.6	<O.A ²	0.03	44.8	1.2	20.8
Ξύλο	3.4	4.7	0.4	0.6	3.7	1.5	0.3	0.40	26.0	9.9	49.9
Λύμα	13.2	6.1	25.3	6.9	5.6	12.8	<O.A ²	0.07	20.7	5.7	3.7
Λιγνίτης ³	35.5	11.4	0.1	10.1	0.9	6.0	<O.A ²	0.05	10.6	1.8	23.6
800 °C											800 - 1050 (°C)
RDF	26.2	0.20	0.2	15.1	0.4	1.3	<O.A ²	0.03	45.2	0.9	10.5
Λύμα	18.1	3.90	25.0	8.1	5.5	9.0	<O.A ²	0.09	23.3	7.0	7.0
900 °C											900 - 1050 (°C)
ΑΣΑ	46.9	1.2	2.5	6.6	0.4	1.8	<O.A ²	0.05	36.1	3.8	0.6
Χαρτί	31.7	0.0	<O.A ²	14.8	0.05	0.5	<O.A ²	0.02	49.9	3.0	0.0
RDF	32.1	0.1	0.2	16.4	0.4	1.7	<O.A ²	0.03	47.6	1.5	0.0
Ξύλο	10.6	3.3	0.8	1.7	2.1	3.0	0.02	0.70	48.7	19.7	9.4
Λύμα	18.4	2.3	24.7	8.1	5.5	9.2	<O.A ²	0.09	23.8	7.1	0.8
Λιγνίτης	58.0	1.4	0.05	11.7	0.6	5.7	<O.A ²	0.05	11.5	1.8	9.2

1) Απώλεια Πύρωσης , 2) Όριο ανίχνευσης ($P_2O_5 = 20.2 \text{ ppm}$ ή 0.002% , $Na_2O = 55.2 \text{ ppm}$ ή 0.005%), 3) τέφρα από καύση στους $780^\circ C$

Στο συγκριτικό διάγραμμα του Σχήματος 4.13 απεικονίζονται οι σημαντικότερες μεταβολές στη συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων στις τέφρες από την καύση στις δύο ακραίες θερμοκρασίες των 600 και 900 °C.



Σχήμα 4.13: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας καύσης στην συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα κύρια οξείδια, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (%) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Από τον Πίνακα 4.17 και το Σχήμα 4.13, είναι εμφανές ότι καθώς η θερμοκρασία καύσης αυξάνει, παρατηρείται μείωση του SO₃ (εκτός των ΑΣΑ) και του K₂O (εκτός του λύματος), με αποτέλεσμα την αύξηση του SiO₂ και του CaO, οι συγκεντρώσεις των

οποίων στις τέφρες των 900 °C είναι υψηλές. Οι μεταβολές των υπολοίπων οξειδίων είναι αμελητέες. Συνεπώς, η καύση στην υψηλή θερμοκρασία των 900 °C έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση και πτητικοποίηση των θειϊκών ενώσεων και των χλωριδίων (για την περίπτωση του καλίου), αλλά και την πτητικοποίηση των στοιχείων που ήταν συνδεδεμένα με την οργανική δομή των δειγμάτων κατά την καύση της οργανικής ύλης (Pedersen et al, 2010, Xiao et al, 2011), η οποία έχει ολοκληρωθεί στους 900 °C. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών (Πίνακας 4.11), αποδεικνύουν την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων ανυδρίτη (CaSO_4) στις τέφρες του λύματος, του RDF και του λιγνίτη, καθώς και μικρών ποσοτήτων αφθιταλίτη ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$), μελαντερίτη ($\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$) και συλβίτη (KCl) στην τέφρα των ΑΣΑ, ορυκτά τα οποία διασπώνται σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Η παραμονή του θείου και του καλίου στις τέφρες των ΑΣΑ και του λύματος, αντίστοιχα, φανερώνει ότι τα στοιχεία αυτά έχουν συνδεθεί με ισχυρούς δεσμούς στα καύσιμα. Επίσης, η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων μοσχοβίτη ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), η διάσπαση του οποίου πραγματοποιείται άνω των 600 °C, επιφέρει την απελευθέρωση και μικρή ελάττωση του K_2O στην τέφρα του λιγνίτη.

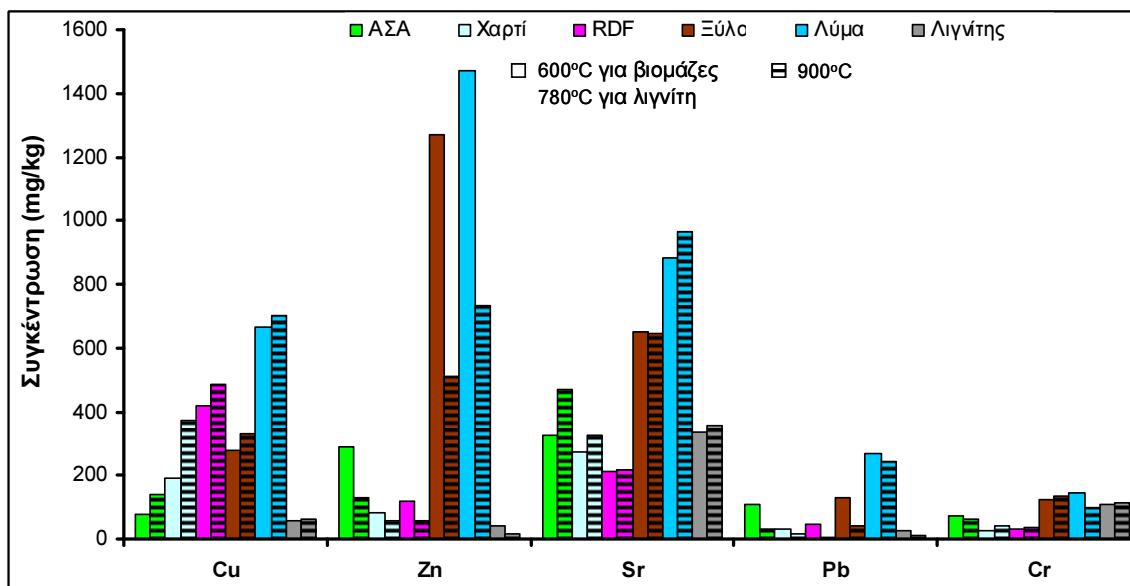
➤ Ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 4.18 παρουσιάζεται η ανάλυση σε ιχνοστοιχεία των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασίες 600, 800 (για λύμα και RDF) και 900 °C. Στο συγκριτικό διάγραμμα του Σχήματος 4.14 απεικονίζονται οι σημαντικότερες μεταβολές στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στις τέφρες από την καύση στις δύο ακραίες θερμοκρασίες των 600 και 900 °C.

Πίνακας 4.18: Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600, 800 και 900 °C.

Δείγμα	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni
600 °C										
ΑΣΑ	79.9	290.1	5.6	<O.A ¹	325.9	<O.A ¹	<O.A ¹	110.8	74.8	51.1
Χαρτί	190.9	81.6	<O.A ¹	<O.A ¹	272.6	<O.A ¹	<O.A ¹	30.3	24.5	10.2
RDF	417.5	119.2	<O.A ¹	<O.A ¹	212.8	<O.A ¹	<O.A ¹	44.1	29.9	14.3
Ξύλο	276.6	1269.2	0.8	<O.A ¹	648.9	1.3	<O.A ¹	129.6	122.9	56.6
Λύμα	667.3	1471.5	21.0	0.3	885.0	<O.A ¹	<O.A ¹	268.2	146.6	68.2
Λιγνίτης ²	57.7	42.3	5.3	<O.A ¹	336.9	<O.A ¹	<O.A ¹	23.9	106.5	122.9
800 °C										
RDF	442.2	59.5	<O.A ¹	<O.A ¹	218.8	<O.A ¹	<O.A ¹	18.7	31.0	16.0
Λύμα	652.3	706.0	25.9	<O.A ¹	886.5	<O.A ¹	<O.A ¹	283.0	110.0	53.0
900 °C										
ΑΣΑ	141.2	127.1	5.3	<O.A ¹	468.0	<O.A ¹	<O.A ¹	28.4	63.5	32.9
Χαρτί	372.8	57.4	<O.A ¹	<O.A ¹	325.9	<O.A ¹	<O.A ¹	16.2	39.0	15.2
RDF	486.1	55.6	<O.A ¹	<O.A ¹	218.5	<O.A ¹	<O.A ¹	6.9	35.0	17.6
Ξύλο	331.2	510.6	0.2	<O.A ¹	647.6	<O.A ¹	<O.A ¹	43.5	132.8	62.4
Λύμα	699.6	730.5	24.4	<O.A ¹	963.0	<O.A ¹	<O.A ¹	243.3	99.7	49.4
Λιγνίτης	61.3	13.8	5.0	<O.A ¹	355.7	<O.A ¹	<O.A ¹	10.7	111.3	123.3

1) Όριο Ανίχνευσης (As = 1.18 µg/kg, Se = 56.47 µg/kg, Cd = 3.26 µg/kg, Hg = 10.75 µg/kg), 2) τέφρα 780°C



Σχήμα 4.14: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας καύσης στην συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (mg/kg) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Από τον Πίνακα 4.18 και το Σχήμα 4.14, είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση των στοιχείων Cu και Sr αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, λόγω της μη πτητικής φύσης τους, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωσή τους στην τέφρα (Vamvaka, 2009, Vassilev et al, 1999, Pedersen et al, 2010, Diaz-Somoano et al, 2006). Το Cr αυξάνεται λίγο στις υψηλές θερμοκρασίες με εξαίρεση τις τέφρες των ΑΣΑ και του λύματος, όπου η συγκέντρωσή του μειώνεται. Τα As, Se, Hg και Cd δεν μεταβάλλονται με τη αύξηση της θερμοκρασίας, παραμένοντας σε πολύ χαμηλά επίπεδα στην τέφρα των 900 °C. Οι συγκεντρώσεις του Zn και του Pb (εκτός του λύματος) μειώνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η συγκέντρωση του Ni μεταβάλλεται διαφορετικά κατά περίπτωση, παραμένοντας όμως πρακτικά στα ίδια επίπεδα.

Η πτητικοποίηση του Pb στις υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να συνδέεται με την απελευθέρωση Pb συνδεδεμένου με την οργανική ύλη κατά τη διάρκεια της καύσης της ή με την πτητικοποίηση ενώσεων του Pb, όπως οι ανθρακικές και φωσφορικές ενώσεις (Vassilev et al, 1999, Pedersen et al, 2010), δεδομένου ότι το περιεχόμενο των δειγμάτων σε Cl ήταν πολύ μικρό (Πίνακας 4.2) για τη δημιουργία πτητικών χλωριδίων του μολύβδου. Στην περίπτωση όμως του λύματος, ο μόλυβδος δεν μειώθηκε αλλά παρέμεινε στα ίδια επίπεδα, γεγονός που επιδεικνύει τη δημιουργία σταθερών ενώσεων οξειδίων ή/και θεϊκού μολύβδου ή την δημιουργία σταθερών αργιλοπυριτικών ενώσεων του μολύβδου, από την αλληλεπίδραση του στοιχείου αυτού με συγκεκριμένες ορυκτολογικές φάσεις στο καύσιμο (Pedersen et al, 2010).

Η μείωση της συγκέντρωσης του Zn πιθανόν να συνδέεται με την πτητικοποίηση ψευδαργύρου συνδεδεμένου με την οργανική ύλη, καθώς στην περίπτωση που δημιουργούνταν θειϊκές ενώσεις του ψευδαργύρου, ιδιαίτερα στην περίπτωση του λύματος και του λιγνίτη όπου το περιεχόμενο σε θείο είναι υψηλό, η κατάληξη του θα ήταν στην τέφρα (Pedersen et al, 2010).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

➤ Χαρακτηρισμός καυσίμων

Τα δείγματα στο σύνολό τους είναι χαμηλής ποιότητας καύσιμα, καθώς έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (εκτός του ξύλου κατεδάφισης) και χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Έχουν όμως χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, θείο και χλώριο, στοιχεία που ευθύνονται για προβλήματα επικαθίσεων (ενώσεις με αλκάλια) και τοξικών εκπομπών. Οι βιομάζες έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα σε σχέση με το λιγνίτη, γεγονός που τις καθιστά καλύτερης ποιότητας καύσιμα.

➤ Χαρακτηριστικά καύσης

Οι βιομάζες αναφλέγονται νωρίτερα από το λιγνίτη (εκτός από το χαρτί και το ξύλο κατεδάφισης). Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Στις βιομάζες, στην πρώτη φάση ($200 - 380^{\circ}\text{C}$) καίγονται η ημικυτταρίνη, η κυτταρίνη και μέρος της λιγνίνης και στη δεύτερη φάση ($380 - 770^{\circ}\text{C}$) καίγονται τα υπολλείμματα λιγνίνης και το εξανθράκωμα. Στο λιγνίτη, στην πρώτη φάση ($200 - 560^{\circ}\text{C}$) καίγονται τα πτητικά συστατικά και το μεγαλύτερο μέρος του εξανθρακώματος και στη δεύτερη φάση ($560 - 640^{\circ}\text{C}$) καίγεται το υπόλοιπο εξανθράκωμα. Η καύση των μιγμάτων φέρει χαρακτηριστικά τα οποία είναι κατανεμημένα ανάμεσα στο εύρος των τιμών των χαρακτηριστικών των δύο μεμονωμένων δειγμάτων και μεταβάλλονται ανάλογα με την συμμετοχή του κάθε δείγματος στο μίγμα.

➤ Επίδραση των ιδιοτήτων του καυσίμου στην αντιδραστικότητά του

Ως προς την αντιδραστικότητα κατά την καύση τα δείγματα κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής: ξύλο κατεδάφισης, λιγνίτης, χαρτί, λύμα, RDF, αστικά απορρίμματα. Τα μίγματα παρουσιάζουν μειωμένη αντιδραστικότητα σε σχέση με το λιγνίτη, με εξαίρεση το μίγμα με το RDF (10 και 20%), το οποίο βελτιώνει τις ιδιότητες καύσης του λιγνίτη. Η αύξηση της κοκκομετρίας και της υγρασίας στο δείγμα μειώνει την αντιδραστικότητά του, καθυστερώντας και μεταφέροντας την εξέλιξη της καύσης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, με μειωμένο ρυθμό.

➤ Εκλυόμενα αέρια

Τα σημαντικότερα αέρια που εκλύονται είναι τα CO₂ και CO, τα οποία εκλύονται με υψηλότερους ρυθμούς στις χαμηλές θερμοκρασίες (200 – 560 °C) από το λιγνίτη και στις υψηλές θερμοκρασίες (380 - 770°C) από τις βιομάζες, με εξαίρεση το χαρτί και το RDF (όπου το CO εκλύεται εντονότερα στις χαμηλές θερμοκρασίες 200 – 380°C). Τα υπόλοιπα αέρια (C_xH_y, NO_x, H₂, SO₂, CH₄) εκλύονται σε μικροποσότητες. Ο λιγνίτης εκλύει περισσότερο SO₂ και NO_x και παρόμοιες ποσότητες CO₂, H₂ και CH₄ σε σύγκριση με τις βιομάζες. Όσον αφορά τα μίγματα, οι εκπομπές των αερίων βρίσκονται σε επίπεδα ενδιάμεσα εκείνων που αντιστοιχούν στα μεμονωμένα δείγματα που συμμετέχουν σε κάθε μίγμα. Σημαντική είναι η συνεισφορά της βιομάζας στην περίπτωση του SO₂, μειώνοντας κατά πολύ τις εκπομπές του από τα μίγματα, σε σχέση με το λιγνίτη.

➤ Χαρακτηρισμός τεφρών

Οι τέφρες των βιομαζών περιέχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στοιχεία θρεπτικά για τα φυτά, όπως Ca, Mg, P, K (κυρίως το λύμα και το ξύλο κατεδάφισης), Cu και Zn και μικρότερη περιεκτικότητα σε Si και S σε σχέση με το λιγνίτη, ενώ η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As, Cd, Se, Hg, Pb, Sr, Cr, Ni) είναι χαμηλή (εκτός του λύματος και του ξύλου κατεδάφισης αναφορικά με το Pb και το Sr).

➤ Εκτίμηση της τάσης επικαθίσεων / επισκωριώσεων

Σύμφωνα με τους εμπειρικούς δείκτες επικαθίσεων / επισκωριώσεων, προβλήματα σχετιζόμενα με την τέφρα είναι πιο πιθανόν να δημιουργηθούν από τα ΑΣΑ, έπειτα από το λύμα και τέλος από το λιγνίτη, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών των δειγμάτων σε αλκάλια, σε αντίθεση με το χαρτί, το RDF και το ξύλο κατεδάφισης, από τα οποία δεν αναμένονται ανάλογα προβλήματα.

➤ Επίδραση της ανάμειξης λιγνίτη/βιομάζας και της θερμοκρασίας καύσης στην τέφρα

Η ανάμειξη του λιγνίτη με τη βιομάζα σε ποσοστά έως 50%, προκάλεσε αύξηση της περιεκτικότητας σε Mg, P, K, Cu, Zn και μείωση του S, σε σχέση με το λιγνίτη. Συνεπώς, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ανάμειξης της βιομάζας στην τέφρα του λιγνίτη είναι θετικές και οι επιπτώσεις στην τάση επικαθίσεων / επισκωριώσεων μπορεί να είναι είτε θετικές είτε αμελητέες. Η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης από τους 600 στους 900°C, προκάλεσε την μερική πτητικοποίηση των ενώσεων του καλίου και του θείου (εκτός του λύματος και των ΑΣΑ, αντίστοιχα), ενώ τα ιχνοστοιχεία

συγκεντώθηκαν στην τέφρα, εκτός των Zn και Pb, μέρος των οποίων απελευθερώθηκε με τα πτητικά συστατικά.

➤ Προτεινόμενες χρήσεις της τέφρας

Όλες οι τέφρες (εκτός του λύματος και του ξύλου κατεδάφισης) είναι κατάλληλες για απόθεση στο έδαφος χωρίς την πρόκληση σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων. Οι τέφρες του λύματος και του μίγματος Λ/Λύμα 50:50 είναι πιθανόν οι πιο κατάλληλες για χρήση ως βελτιωτικά εδαφών ή ως λίπασμα για τα φυτά, σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητάς τους σε P και K. Επιπλέον, οι τέφρες των μιγμάτων από την καύση στους 900 °C πιθανόν να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή σκυροδέματος, καθώς πληρούν τις αντίστοιχες εθνικές προδιαγραφές σχετικά με την περιεκτικότητά τους σε SiO₂, SO₃ και Na₂O.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η μελέτη της θερμοβαρυτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων μπορεί να συνεχιστεί, με τη διερεύνηση των χαρακτηριστικών της αντίδρασης κάτω από διαφορετική σύσταση του αντιδρώντος αερίου, χρησιμοποιώντας δηλαδή διαφορετικά μίγματα αερίων (πχ. O₂/N₂, O₂/CO₂) και διαφορετικές αναλογίες του οξυγόνου στο μίγμα, καθώς και κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης των δειγμάτων. Επίσης, μπορούν να διεξαχθούν κινητικά μοντέλα προσομοίωσης των αντιδράσεων της καύσης, με σκοπό τον υπολογισμό παραμέτρων χαρακτηριστικών για κάθε καύσιμο, οι οποίες καθιστούν ευκολότερη τη σύγκριση των καυσίμων μεταξύ τους.

Η διερεύνηση των επιπτώσεων από τη χρήση των συγκεκριμένων τεφρών στο έδαφος μπορεί να συνεχιστεί με τη διεξαγωγή πειραμάτων εκχύλισης, ούτως ώστε να γίνει κατανοητή η τάση διαφυγής των διαφόρων μετάλλων της τέφρας στο έδαφος και κατ' επέκταση στους υδροφόρους ορίζοντες και να διευκρινιστούν οι συνθήκες που ευνοούν ή εμποδίζουν την εκχύλισή τους. Εκτός από τους δείκτες επικαθίσεων / επισκωριώσεων που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία, τα προβλήματα που δημιουργούνται από την τέφρα και σχετίζονται με το σύστημα καύσης μπορούν να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια με τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, ούτως ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός τηγμένων συσσωματωμάτων τέφρας στις επιφάνειες του συστήματος καύσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Ξένη βιβλιογραφία

1. **Bakisgan C., Dumanli A.G., Yürüm Y., 2009**, *Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell*, Fuel, vol. 88, p. 1842-1851.
2. **Berndes G., Hoogwijk M., Van den Broek R., 2003**, The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies, *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, p. 1 – 28.
3. **Bridgwater A.V., Elliott D.C., Fagernas L., Gifford J.S., Mackie K.L., Toft A.J., 1995**, *The nature and control of solid, liquid and gaseous emissions from the thermochemical processing of biomass*, *Biomass and Bioenergy*, vol. 9, p. 325 – 341.
4. **Bryers R.W., 1996**, *Fireside slagging, fouling and high temperature corrosion of heat – transfer surface due to impurities in steam – raising fuels*, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 22, p. 29 – 120.
5. **Carpenter A.M., 1998**, *Switching to cheaper coals for power generation*, IEA Coal Research, London.
6. **Chassapis K., Roulia M., Tsirigoti D., 2009**, *Chemistry of metal – humic complexes contained in Megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization*, *International Journal of Coal Geology*, vol. 78, p. 288 – 295.
7. **Coker E.G. and Carlton – Smith C.H., 1986**, *Phosphorus in sewage sludges as a fertilizer*, *Waste Management and Research*, vol. 4, p. 303 – 319.
8. **Darvell L.I., Jones J.M., Gudka B., Baxter X.C., Saddawi A., Williams A. and Malmgren A., 2010**, *Combustion properties of some power station biomass fuels.*, *Fuel*, vol. 89, p. 2881-2890.
9. **Dayton D.C., Jenkins B.M., Turn S.Q., Bakker R.R., Williams R.B., Belleoudry D., 1999**, *Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion*, *Energy and Fuels*, vol. 13, p. 860 – 870.
10. **Demirbas A., 2005**, *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related*

- environmental issues*, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 31, p. 171 – 192.
11. **Demirbas M.F., 2007**, *Emissions of polychlorinated dibenzo – p – dioxins and dibenzofurans from biomass combustion and solid waste incineration*, Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, vol. 29, p. 1041 – 1047.
 12. **Díaz-Somoano M., Unterberger S. and Hein K.R.G., 2006**, *Prediction of trace element volatility during co-combustion processes*, Fuel, vol. 85, p. 1087-1093.
 13. **Ericsson K., Nilsson L. J., 2006**, *Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach*, Biomass and Bioenergy, vol. 30, p. 1 - 15.
 14. **Fedje K.K., Ekberg C., Skarnemark G., Steenari B.M., 2009**, *Removal of hazardous metals from MSW fly ash – An evolution of ash leaching methods*, Journal of Hazardous Materials, vol. 173, p. 310 – 317.
 15. **Ferrer E., Aho M., Silvennoinen J., Nurminen R.V., 2005**, *Fluidized bed combustion of refused – derived fuel in presence of protective coal ash*, Fuel Processing Technology, vol. 87, p. 33 – 44.
 16. **Folgueras M.B., Dvaz R.M., Xiberta J., 2000**, *Sulphur reduction during co – combustion of coal and sewage sludge*, Fuel, vol 83, p. 1315.
 17. **Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A., 2003**, *Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 2. Thermogravimetric – Mass Spectrometric (TG – MS) Analysis of Gas Evolution*, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 42, p. 3929 – 3936.
 18. **Gan J., Smith C.T., 2006**, *Availability of logging residues and potential for electricity production and carbon displacement in the USA*, Biomass and Bioenergy, vol. 30, p. 1011 – 1020.
 19. **Giannouli A., Kalaitzidis S., Siavalas G., Chatziapostolou A., Christanis K., Papazisimou S., Papanicolaou C., Foscolos A., 2008**, *Evaluation of Greek low – rank coals as potential raw material for the production of soil amendments and organic fertilizers*, International Journal of Coal Geology, vol. 77, p. 383 – 393.
 20. **Grammelis P., Basinas P., Malliopoulou A., Sakellaropoulos G., 2008**, *Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels*, Fuel, vol. 88, p. 195 – 205.
 21. **Grammelis P., Skodras G., Kakaras E., 2006**, *Effects of biomass co – firing with coal on ash properties, Part I: Characterisation and PSD*, Fuel, vol. 85, p. 2310 – 2315.

22. **Gullett B., Touati A., 2003**, *PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue*, Atmospheric Environment, vol. 37, p. 4893 – 4899.
23. **Gupta D.C., 1999**, *Environmental aspects of selected trace elements associated with coal; natural waters of Pench Valley coalfield of India and their impact on human health*, International Journal of Coal Geology, vol. 40, p. 133 – 149.
24. **Hautman D.L., Dryer F.L., Shug K.P., Glassman I.A., 1981**, *A multiple – step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons*, Combustion Science and Technology, vol. 25, p. 219 - 235.
25. **Hernandez – Atonal F., Ryu C., Sharifi V.N., Swithenbank J., 2006**, *Combustion of refused – derived fuel in a fluidized bed*, Chemical Engineering Science, vol. 62, p. 627 – 635.
26. **Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., 2003**, *Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy*, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119 – 133.
27. **Hupa M., 2005**, *Interaction of fuels in co-firing in FBC*, Fuel, vol. 84, p. 1312-1319.
28. **Jala S., Goyal D., 2006**, *Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review*, Bioresource Technology, vol. 97, p. 1136 – 1147.
29. **Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles T.R. Jr., Miles T.R., 1998**, *Combustion properties of biomass*, Fuel Processing Technology, vol. 54, p. 17 – 46.
30. **Liu D.C., Mi T., Shen B.X., Feng B., Winter F., 2002**, *Reducing N₂O emission by co – combustion of coal and biomass*, Energy and Fuels, vol 16., p. 525.
31. **Lobert J.M., 1999**, *Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory*, Journal of Geophysical Research, vol. 104, p. 8373.
32. **López M.C.B., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., 2000**, *Mineral matter characterization of olive stones by joint use of LTA, XRD, FTIR and SEM-EDX*, Applied Spectroscopy, vol. 54, p. 1712-1715.
33. **Manning W.J., Tiedemann A., 1995**, *Climate change: potential effects of increased atmospheric carbon dioxide, ozone and ultraviolet – B radiation on plant diseases*, Environmental Pollution, vol. 88, p. 219 – 245.
34. **Miller J.A., Bowman C.T., 1989**, *Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 15, p. 287 – 338.
35. **Moreira J.R., 2006**, *Global biomass energy potential*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, vol. 11, p. 313 - 333.
36. **Muthuraman M., Namioka T., Yoshikawa K., 2009^a**, *Characteristics of co – combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals*, Applied Energy, vol. 87, p. 141 – 148.

37. **Muthuraman M., Namioka T., Yoshikawa K., 2009^b**, A comparison of co – combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste, *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 2477 – 2482.
38. **Muthuraman M., Namioka T., Yoshikawa K., 2009^c**, 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*, vol. 91, p. 550 – 558.
39. **Nussbaumer T., 2003**, Combustion and co – combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction, *Energy and Fuels*, vol. 17, p. 1510 – 1521.
40. **Otero M., Gomez X., Garcia A.I., Moran A., 2007**, Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment, *Chemosphere*, vol. 69, p. 1740 – 1750.
41. **Papanicolaou C., Galetakis M., Foscolos A.E., 2005**, Quality characteristics of Greek brown coals and their relation to the applied exploitation and utilization methods, *Energy and Fuels*, vol. 19, p. 230 – 239.
42. **Pedersen A.J., Van Lith S.C., Frandsen F.J., Steinsen S.D., Holgersen L.B., 2010**, Release to the gas phase of metals, S and Cl during combustion of dedicated waste fractions, *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 1062 - 1072.
43. **Perlack R.D. and Stokes B.J., 2011**, U.S. Billion – Ton Update: Biomass Supply for a Bioenergy and Bioproducts Industry, U.S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. 227 p.
44. **Ross A.B., Jones J.M., Chaiklangmuang S., Pourkashanian M., Williams A., Kubica K., Andersson J.T., Kerst M., Danihelka P., Bartle K.D., 2002**, Measurements and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, *Fuel*, vol. 81, p. 571 – 582.
45. **Sakorafa, V. and Michailidis, K., 1997**, The geology and coal petrology of a Pleistocene lignite profile at Horemi mine, Megalopolis Basin, Peloponnese (S. Greece), *International Journal of Coal Geology*, vol. 33, p. 73-91.
46. **Salzmann R., Nussbaumer T., 2001**, Fuel staging for NO_x reduction in biomass combustion: experiments and modeling, *Energy and Fuels*, vol. 15, p. 575 .
47. **Sahu S.G., Sarkar P., Chakraborty N., Adak A.K., 2009**, Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars, *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 369 – 378.
48. **Scarlat N., Martinov M., Dallemand J.F., 2010**, Assessment of the availability of agricultural crop residues in the European Union: Potential and limitations for bioenergy use, vol. 30, p. 1889 – 1897.

49. **Siavalas G., Linou M., Chatziapostolou A., Kalaitzidis S., Papaefthymiou H., Christanis K., 2009**, *Palaeoenvironment of Seam I in the Marathousa Lignite Mine, Megalopolis Basin (Southern Greece)*, International Journal of Coal Geology, vol. 78, p. 233 – 248.
50. **Singh nee' Nigam P., Pandey A., 2009**, *Biotechnology for agro – industrial residues utilization*, SPRINGER publications, chapter 11.
51. **Skodras G., Grammelis P., kakaras E., Sakellaropoulos G.P., 2004**, *Evaluation of the environmental impact of waste wood co – utilisation for energy production*, Energy, vol. 29, p. 2181 – 2193.
52. **Smeets E., Faaij A., 2007**, *Bioenergy potential from forestry in 2050*, Climate Change, vol.81, p. 353 – 390.
53. **Spliethoff H., Hein K.R.G., 1998**, *Effect of co – combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces*, Fuel Processing Technology, vol. 54, p. 189 – 205.
54. **Steenari B.M. and Lindqvist O., 1997**, *Stabilization of biofuel ashes for recycling to forest soil*, Biomass and Bioenergy, vol. 13, p. 39-50.
55. **Surmen Y., Demirbas A., 2003**, *Cofiring of biomass and lignite blends: resource facilities, technological and environmental issues*, Energy Sources, vol. 25, p. 175 – 187.
56. **Vamvuka D., 2009**, *Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behaviour and environmental impact of olive kernel ash*, Renewable Energy, vol. 34, p. 158-164.
57. **Vamvuka D. and Kakaras E., 2010**, *Ash properties amd environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends*, Fuel Processing Technology, vol. 92, p. 570 – 581.
58. **Vamvuka D. and Sfakiotakis S., 2011**, *Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite*, Thermochimica Acta, vol. 526, p. 192 – 199.
59. **Vamvuka D., Pitharoulis M., Alevizos G., Repouskou E., Pentari D., 2009**, *Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed*, Renewable Energy, vol., 34, p. 2662 – 2671.
60. **Vassilev S.V., Braekman-Danheux C., Laurent P., Thiemann T., Fontana A., 1999**, *Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste*, Fuel, vol. 78, p. 1131-1145.
61. **Vassilev S.V., Kitano K., Takeda S., Tsurue T., 1995**, *Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility*, Fuel Processing Technology, vol. 45, p. 27.

62. **Vassileva C.G. and Vassilev S.V., 2005**, *Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals: 1. Lignites*, Fuel Processing Technology, vol. 86, p. 1297 – 1333.
63. **Ververk P.J., Anttila P., Eggers J., Lindner M., Asikainen A., 2011**, *The realisable potential supply of woody biomass from forests in the European Union*, Forest Ecology and Management, vol. 261, p. 2007 – 2015.
64. **Wan H., Chang Y., Chien W., Lee H., Huang C.C., 2008**, *Emissions during co-firing of RDF-5 with bituminous coal, paper sludge and waste tires in a commercial circulating fluidized bed co-generation boiler*, Fuel, vol. 87, p. 761 – 767.
65. **Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z., 2000**, *Combustion of agricultural residues*, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26 p. 1 – 27.
66. **Worasuwannarak N., Sonobe T., Tanthapanichakoon W., 2006**, *Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk and corncob by TG – MS technique*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 78, p. 265 – 271.
67. **Xiang – guo L., Bao – guo M., Li X., Zhen – wu H., Xin – gang W., 2005**, *Termogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres*, Thermochimica Acta, vol 441, p. 79 – 83.
68. **Xiao R., Chen X., Wang F., Yu G., 2011**, *The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature*, Renewable Energy, vol. 36, p. 244-249.

Ελληνική βιβλιογραφία

1. **Βάμβουκα Δ., 2002**, Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων, Εκδόσεις ΙΩΝ.
2. **Βάμβουκα Δ., 2009**, *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
3. **ΔΕΣΜΗΕ, 2011**, *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και ΣΗΘΥΑ*, Συνοπτικό πληροφοριακό δελτίο, Διαχειριστής Ελληνικού Συστήματος Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας Α.Ε.
4. **Ζαφείρης Χ., 2011**, *Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιοαερίου στην Ελλάδα*, BiogasIN, ΚΑΠΕ.
5. **Κυριακού Σ., 2000**, *Σύνδεση θερμοζυγού – αερίου χρωματογράφου – φασματόμετρου μάζας για την ανάλυση αερίων εκλυόμενων κατά τη θερμική κατεργασία ενώσεων και υλικών*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τομέας Χημικών Επιστημών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.

6. **Χρήστου Μ., 2012**, Προτάσεις για επιχειρηματικές δραστηριότητες βιομάζας στην Αν. Μακεδονία – Θράκη, Συνέδριο «Πολιτισμός και Ανάπτυξη στη Θράκη», ΚΑΠΕ.

ΔΙΔΑΚΤΙΚΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ

1. **Κωστάκης Γ., 1999**, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
2. **Στράτης Ι.Α, Θεμελής Δ.Γ., Ζαχαριάδης Γ.Α., Ανθεμίδης Α., Οικονόμου Α., 2004**, Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης II, ΑΠΘ, Εκδόσεις ZHTH, Θεσσαλονίκη, κεφάλαιο 3.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

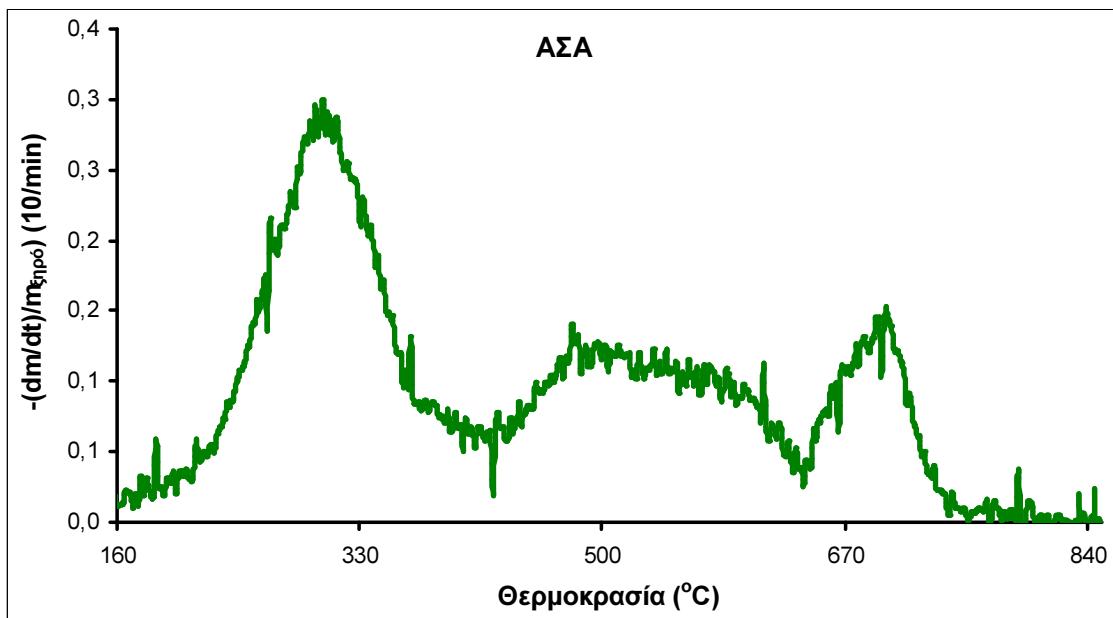
1. **Eurostat, 2010**, Agriculture statistics at regional level, http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Agriculture_statistics_at_regional_level.
2. **http://eubionet.vtt.fi, 2003**, European Bioenergy Networks, Biomass co – firing – an efficient way to reduce greenhouse gas emissions.
3. **FAO, 2001**, Food and Agriculture Organization of the United Nations, State of the world's forests, www.fao.org.
4. **FAO, 2002**, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database, www.fao.org.
5. **www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument_Design _3.htm**, Analytical Sciences Digital Library, Introduction to X – ray Diffraction (XRD), Basic Theory: Instrument Design.
6. **www.cool.conervation-us.org/jaic/articles/ jaic33-02-008.html**, Resources for Conservation Professionals.
7. **www.ecn.nl/Phyllis**, Energy research Centre of the Netherlands, Phyllis database, The composition of biomass and waste.
8. **www.en.wikipedia.org/wiki/Beer–Lambert_law**, Wikipedia The Free Encyclopedia, Beer – Lambert law.
9. **www.en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry**, Wikipedia The Free Encyclopedia, Spectrophotometry.
10. **www.hach.com/dr-4000-u-spectrophotometer-115-vac**, Hach DR/4000 U Spectrophotometer.
11. **www.ieabioenergy-task32.com**, IEA Bioenergy, Energy Technology Network, Task 32, Biomass Combustion and Cofiring.

12. [www.lecomexico.com/pdf/AC-350 Flyer 203-968.pdf](http://www.lecomexico.com/pdf/AC-350_Flyer_203-968.pdf), Leco AC – 350 Calorimeter.
13. www.ncagr.gov/plant/nutrient, North Carolina Department of Agriculture and consumer services, Plant Nutrients.
14. www.petro-online.com/news/measurement-and-testing/14/thermo_fisher_scientific_uk, Petro Industry News, Flash 2000 CHNS/O Analyzer.
15. www.researchndevelopment.com, Sales, Service and support of Pre - owned Thermal Analysis and Scientific Lab Equipment, Thermogravimetric TGA Perkin Elmer Pyris 6 TGA.
16. www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-100, European Virtual Institute for Speciation Analysis, PerkinElmer Inc. - AAnalyst 100, Spectrometer (Atom.): AAS: Flame/Furnace.
17. www.vt.tuwien.ac.at, Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering.
18. www.wmi.badw.de/methods/xray.htm, Walther-Meibner-Institute for Low Temperature Research, Bruker D8 Advance Diffractometer.
19. www.wtert.eu, Waste – to - Energy Research and Technology Council.
20. www.ypeka.gr, 2011, Ministry of Environment Energy and Climate Change, Ομιλία Υφυπουργού ΠΕΚΑ στο 1ο Στρατηγικό Συνέδριο για τον κλάδο της ενέργειας "Επενδύσεις στην ενέργεια και αειφόρος ανάπτυξη", "Νέες επενδύσεις στην ενέργεια και τον ορυκτό πλούτο".

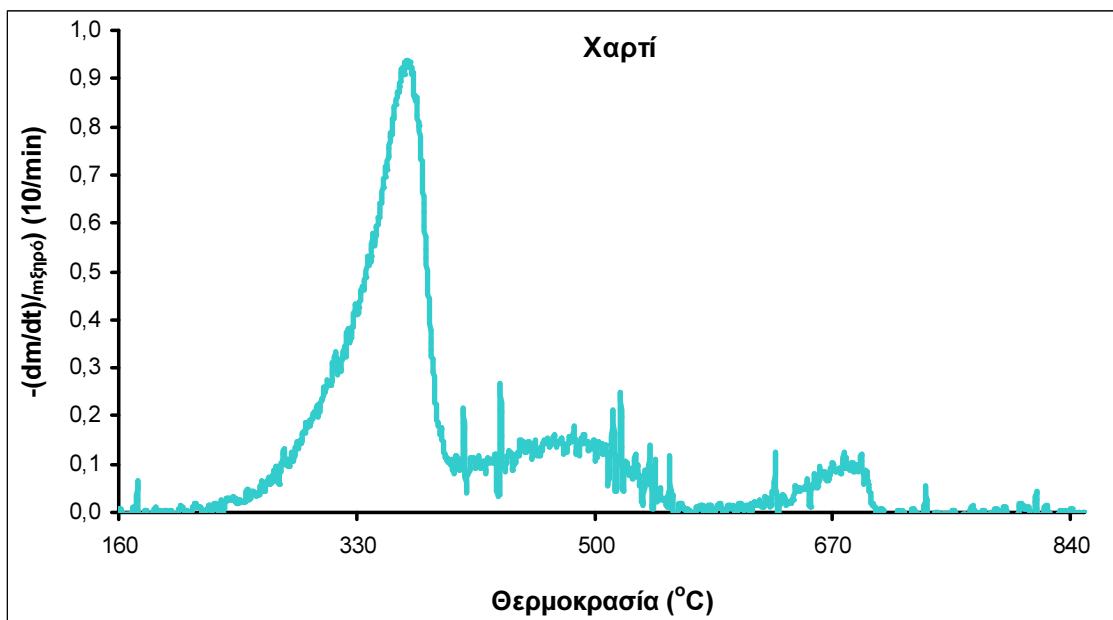
ΑΛΛΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. **EU Directive 86/278/EEC, 1986**, Protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
2. **N. 3468/2006, ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006**, Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συμπαραγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης και λοιπές διατάξεις.
3. **ΦΕΚ 551/2007, 2007**, Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή - Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες.

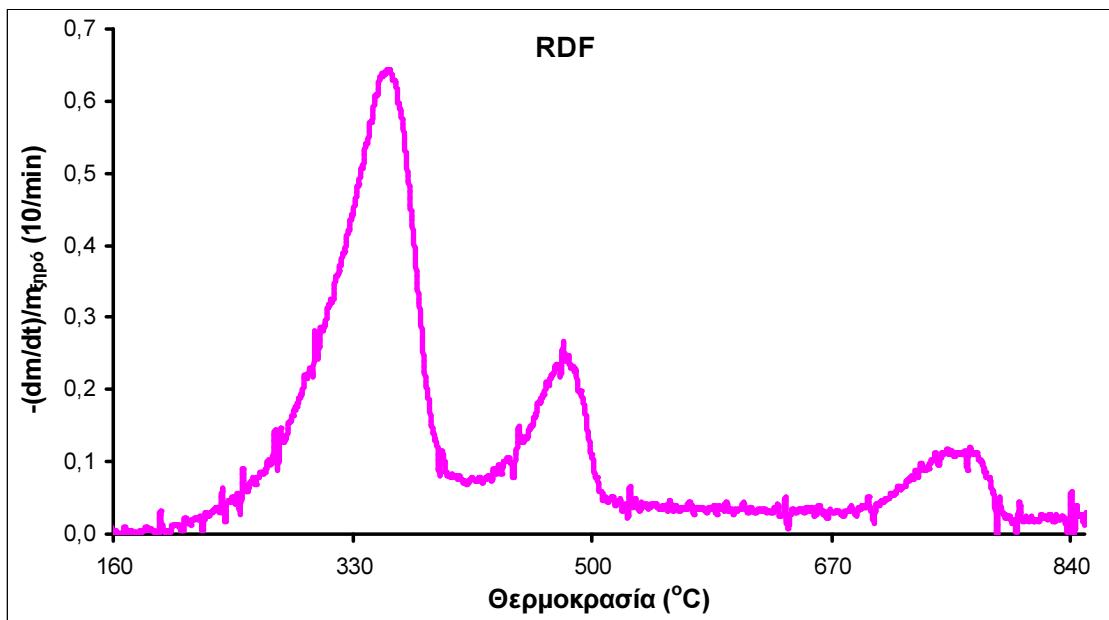
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α
ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ



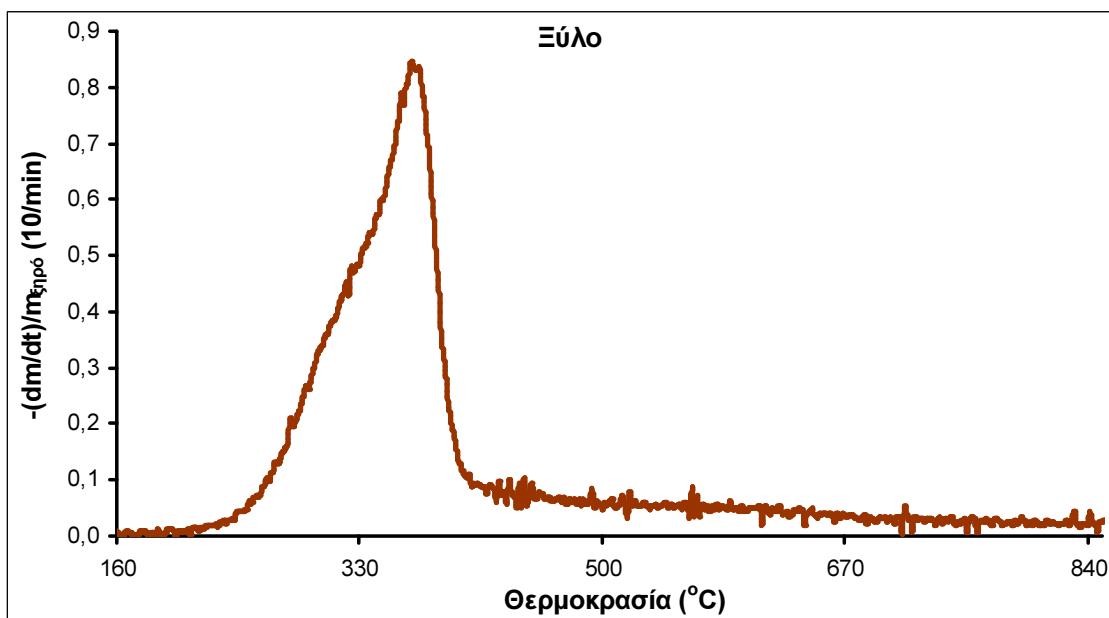
Σχήμα A.1: Διάγραμμα DTG καμπύλης των ΑΣΑ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον χ-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον γ-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής μάζας.



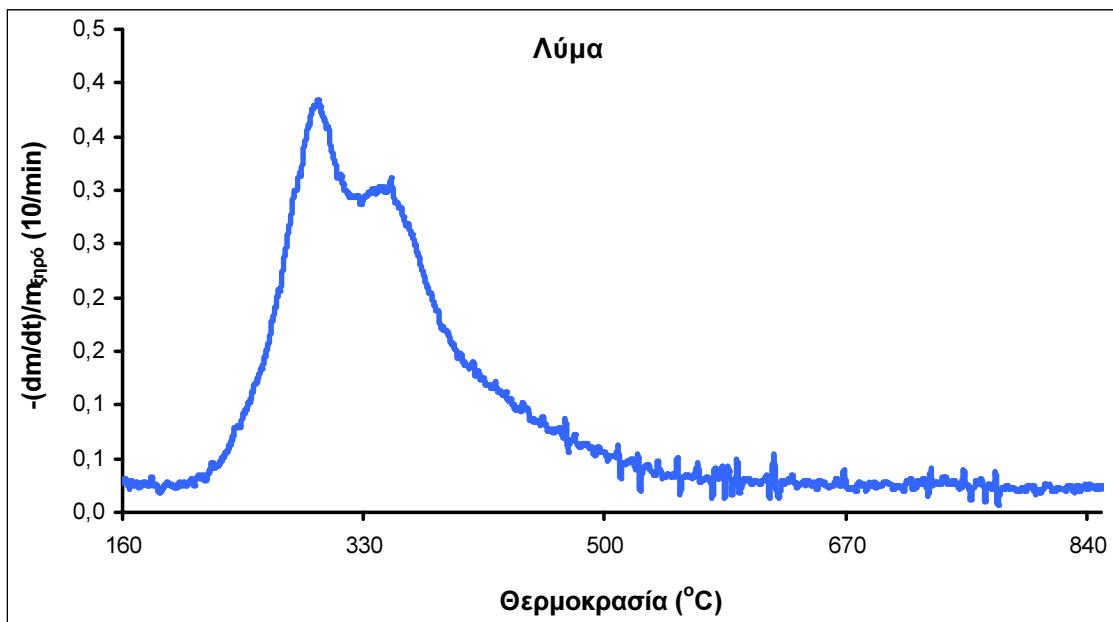
Σχήμα A.2: Διάγραμμα DTG καμπύλης του χαρτιού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον χ-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον γ-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής μάζας.



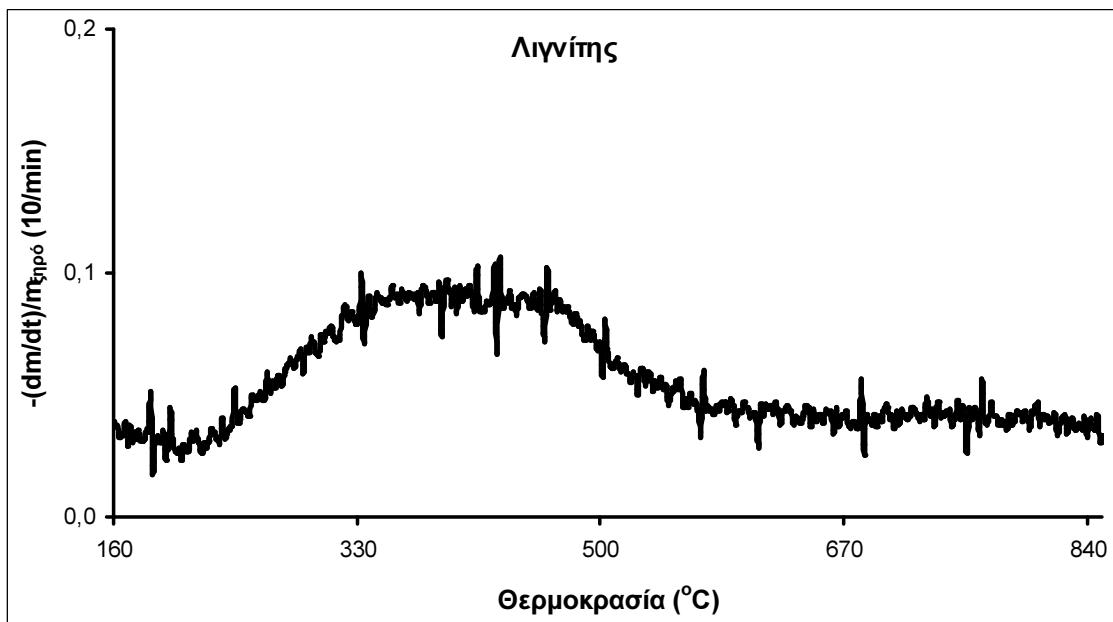
Σχήμα A.3: Διάγραμμα DTG καμπύλης του RDF συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής μάζας.



Σχήμα A.4: Διάγραμμα DTG καμπύλης του ξύλου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής μάζας.

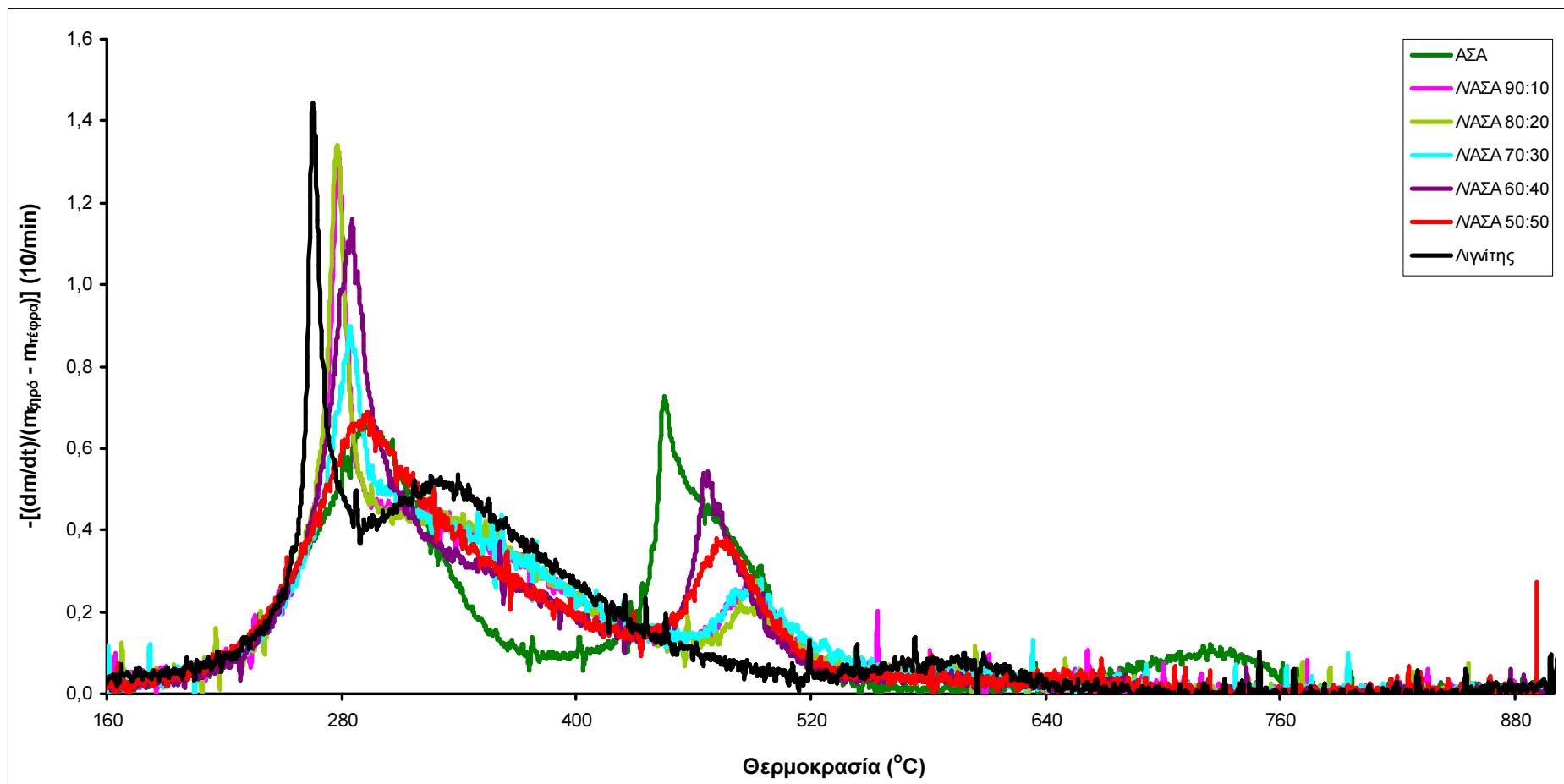


Σχήμα A.5: Διάγραμμα DTG καμπύλης του λύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης (-dm/dt) της ξηρής μάζας.

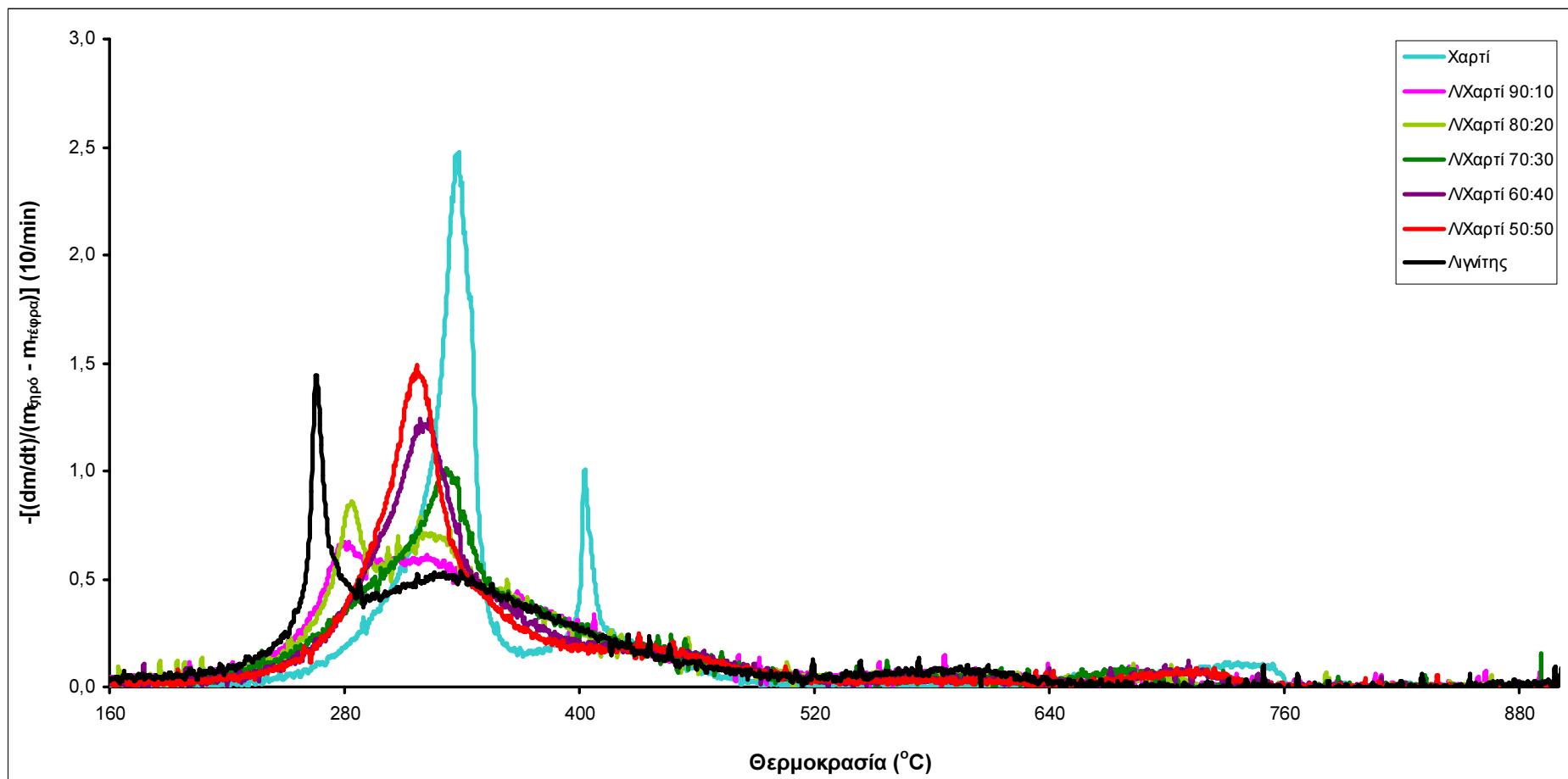


Σχήμα A.6: Διάγραμμα DTG καμπύλης του λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C και στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης (-dm/dt) της ξηρής μάζας.

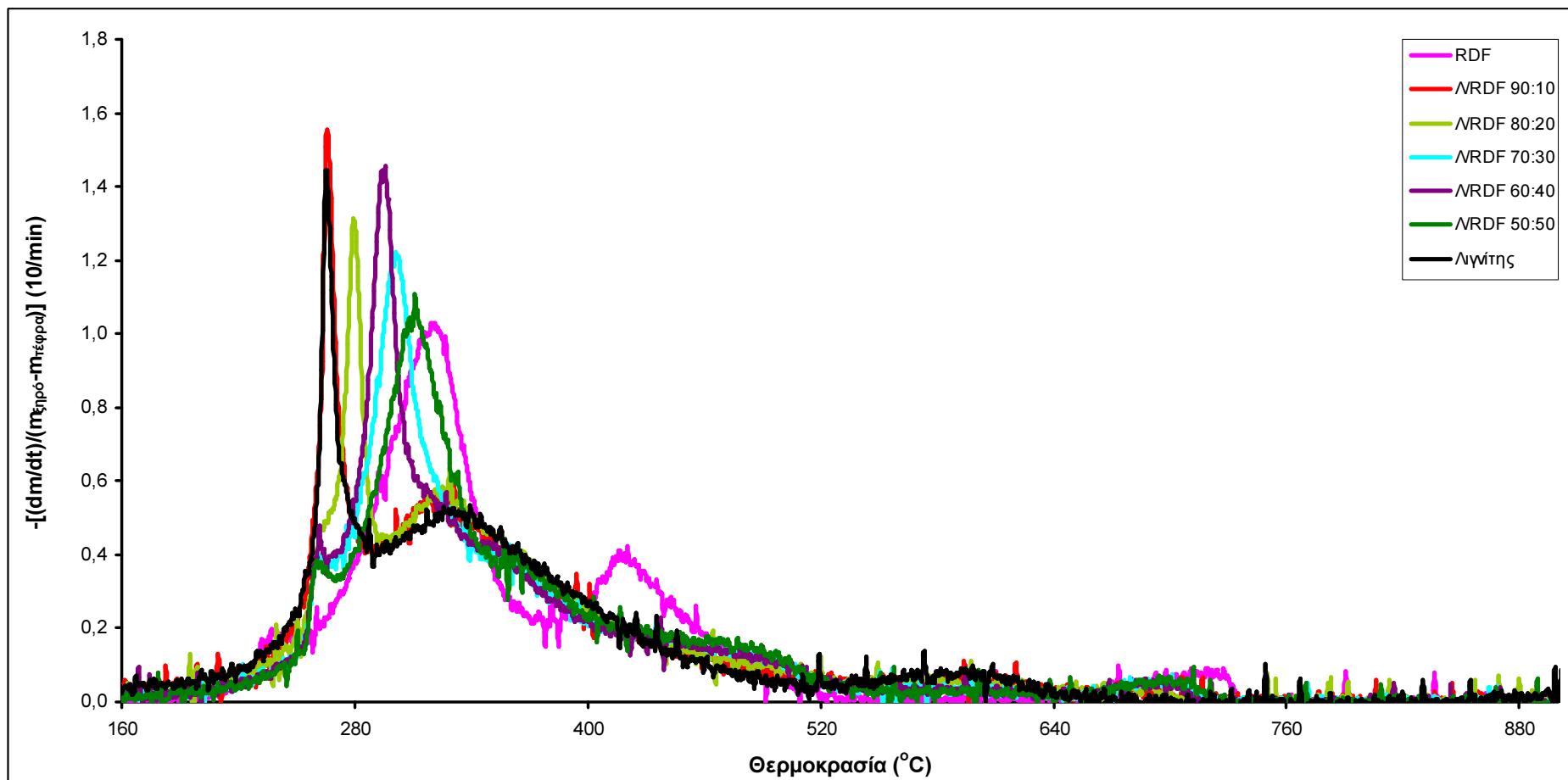
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β
ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ/ΒΙΟΜΑΖΑΣ



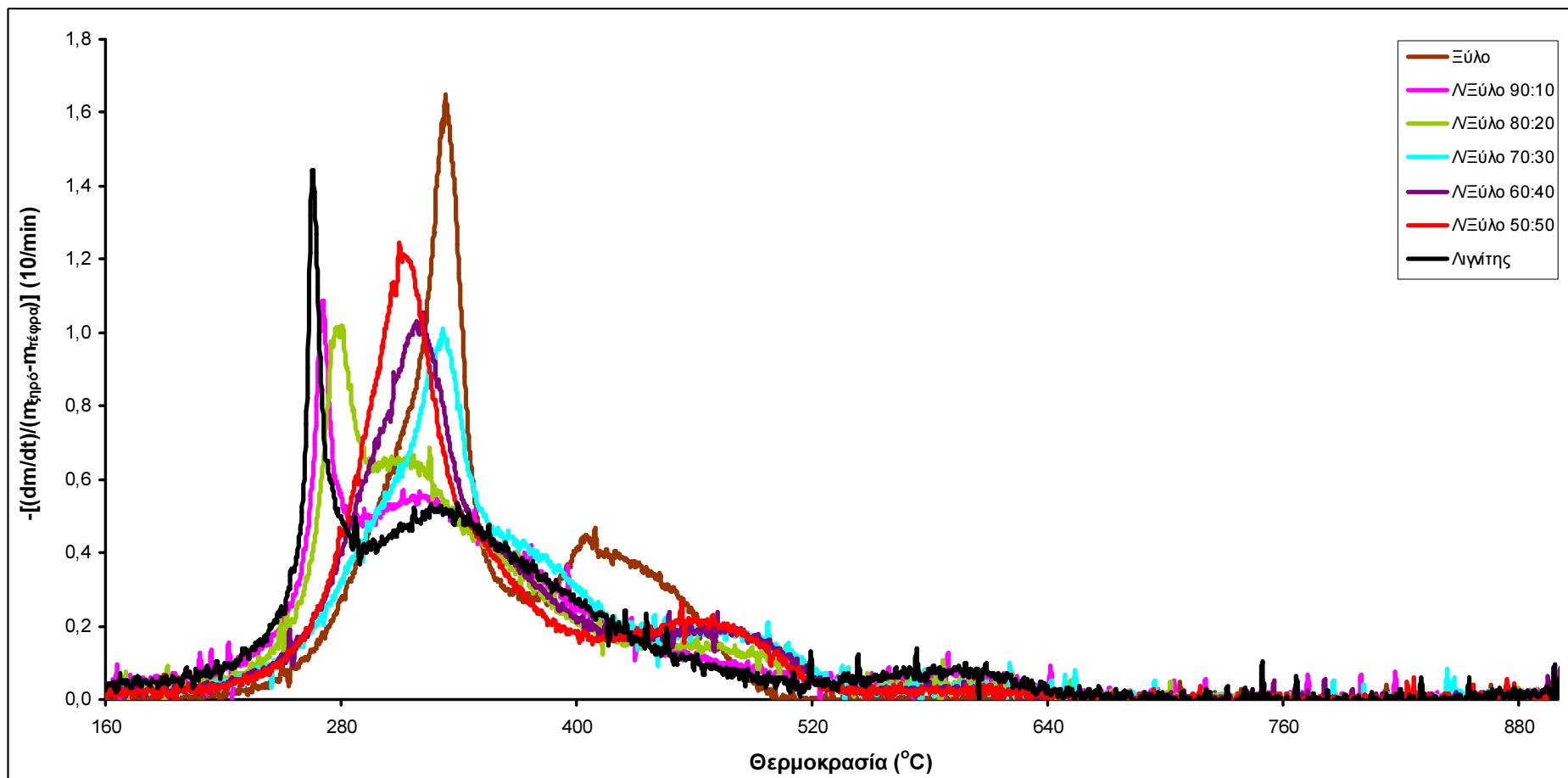
Σχήμα Β.1: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών των ΑΣΑ, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



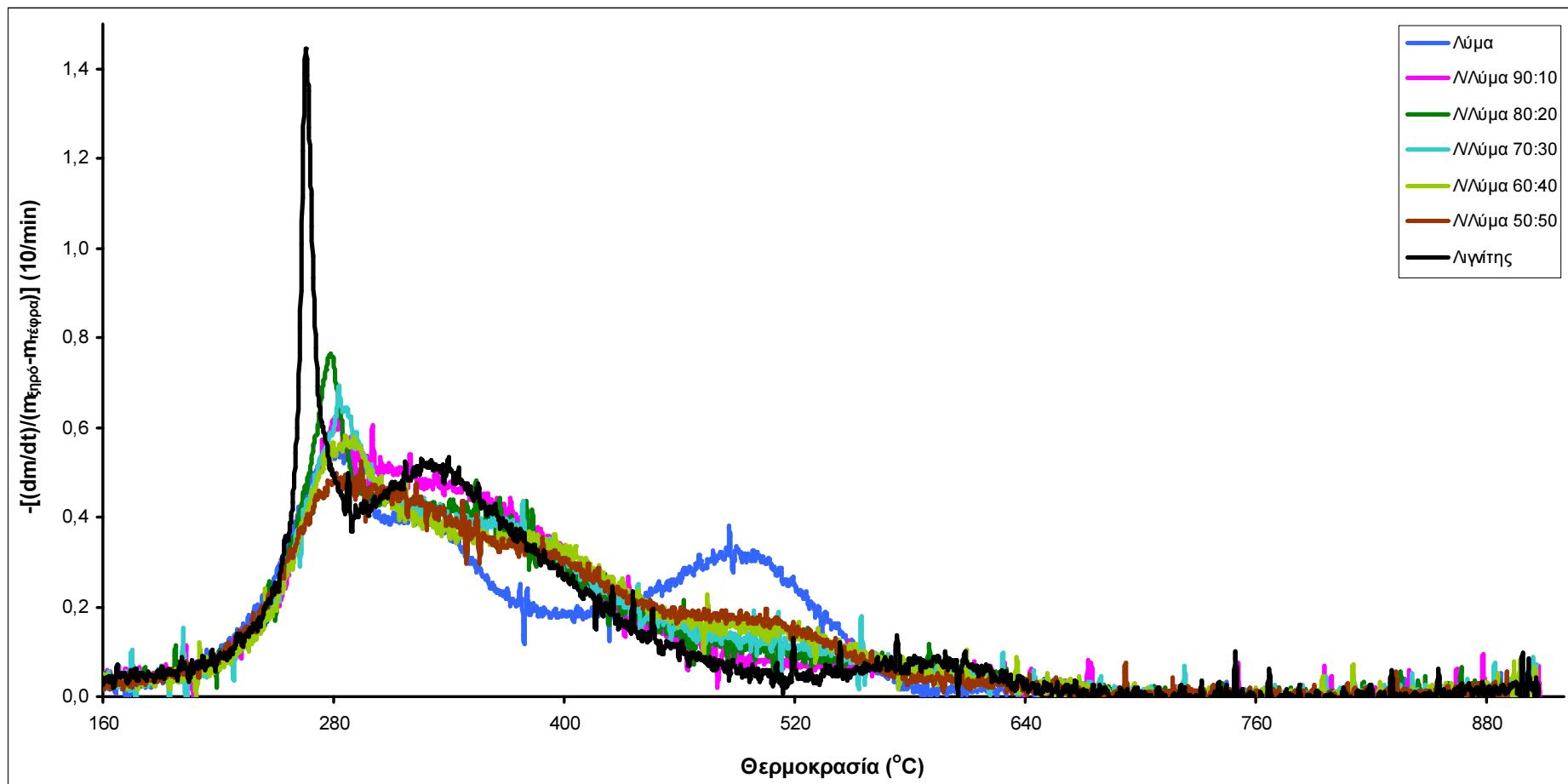
Σχήμα Β.2: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών του χαρτιού, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



Σχήμα Β.3: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών του RDF, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



Σχήμα Β.4: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών του ξύλου, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

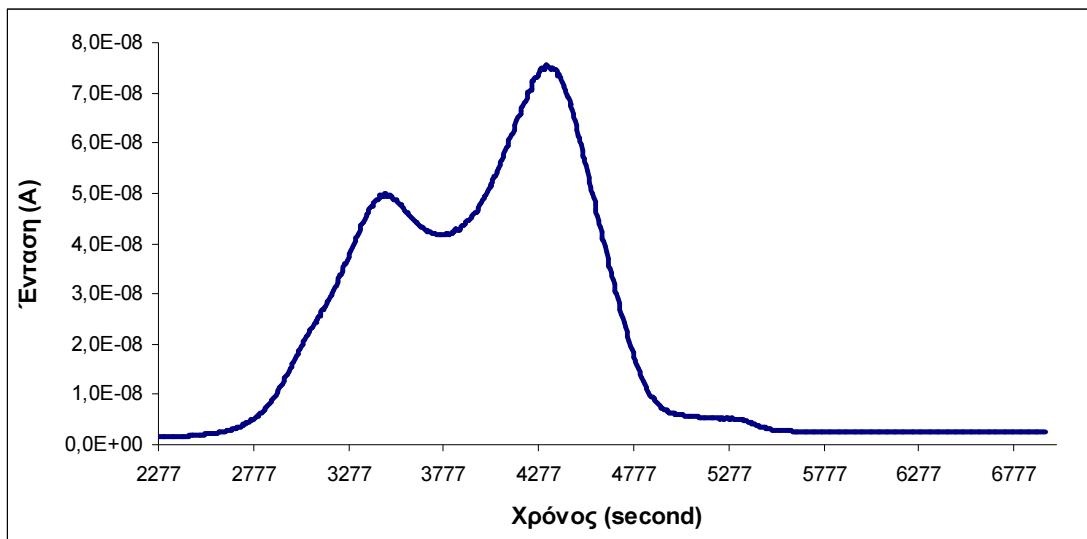


Σχήμα Β.5: Συγκριτικό διάγραμμα DTG καμπυλών του λύματος, του λιγνίτη και των μιγμάτων τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο ρυθμός της αντίδρασης ($-dm/dt$) της ξηρής οργανικής ύλης και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ
ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ CO₂

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του εκλυόμενου CO₂ κατά την καύση του λύματος στους 900 °C πραγματοποιήθηκε με τον εξής τρόπο:

α) Τα αποτελέσματα του φασματογράφου μάζας ήταν τιμές έντασης συναρτήσει του χρόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.1.



Σχήμα Γ.1: Διάγραμμα έντασης του εκλυόμενου CO₂ συναρτήσει του χρόνου (second). Στον x – άξονα απεικονίζεται ο χρόνος του πειράματος second και στον y – άξονα η μετρούμενο από το φασματογράφο ένταση σε Amber.

β) Υπολογίστηκε ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles από τη μετρούμενη ένταση βάση της σχέσης 3.13:

$$\frac{dn_i}{dt} = CF_{CO_2,44} \times I_i,$$

όπου $\frac{dn}{dt}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου

(moles/min), I η απόκριση του φασματογράφου μάζας σε τιμές έντασης (A), i ο αριθμός των καταγραφών και CF ο συντελεστής βαθμονόμησης (Calibration Factor) για το CO₂,

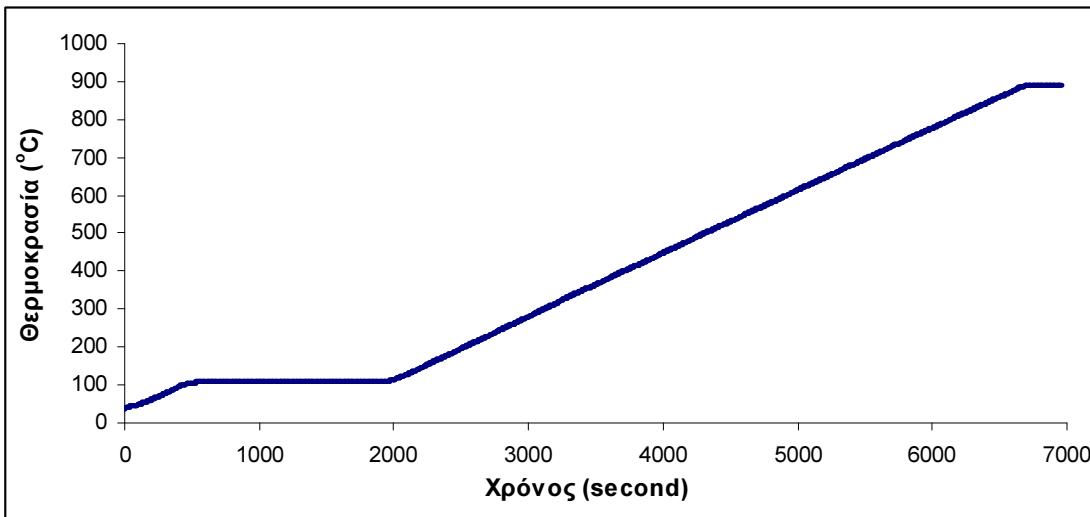
όπως υπολογίστηκε για τη μάζα 44 σε τιμές $\frac{mol/min}{A}$. Οι τιμές $\frac{dn_i}{dt}$ που

υπολογίστηκαν, διαιρέθηκαν με την ξηρή μάζα του λύματος (23.4 mg), υπολογίζοντας

έτσι το στιγμιαίο ρυθμό μεταβολής του εκλυόμενου CO₂ ανά mg ξηρής μάζας

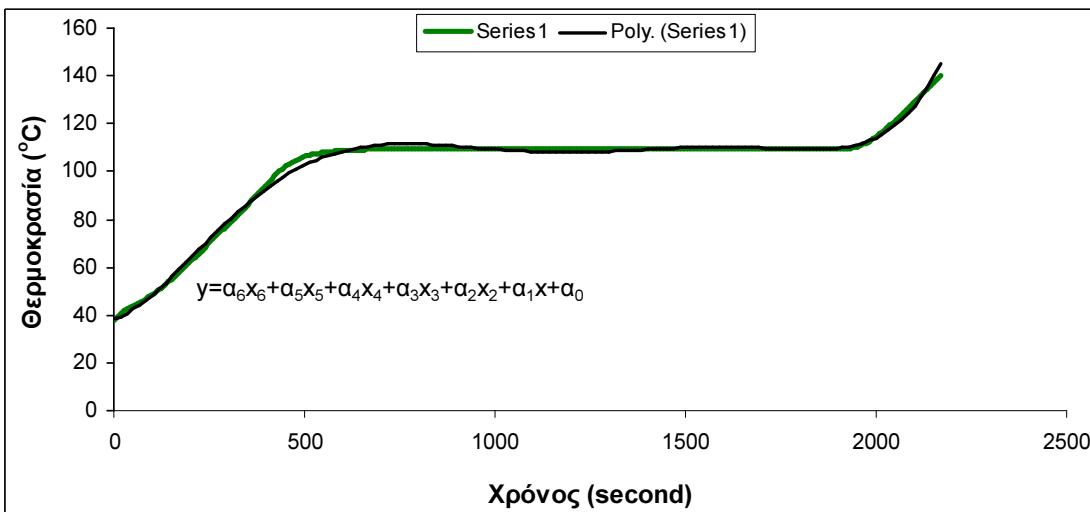
$$\left(\frac{mol/min}{mg} \right).$$

γ) Επίσης έγινε συγχρονισμός του φασματογράφου με το θερμοζυγό και με αυτόν τρόπο έγινε αντιστοίχιση κάθε χρονικής στιγμής (second) σε τιμές θερμοκρασίας του πειράματος (°C). Ο θερμοζυγός αποτυπώνει τις τιμές της θερμοκρασίας για κάθε χρονική στιγμή (Σχήμα Γ.2).

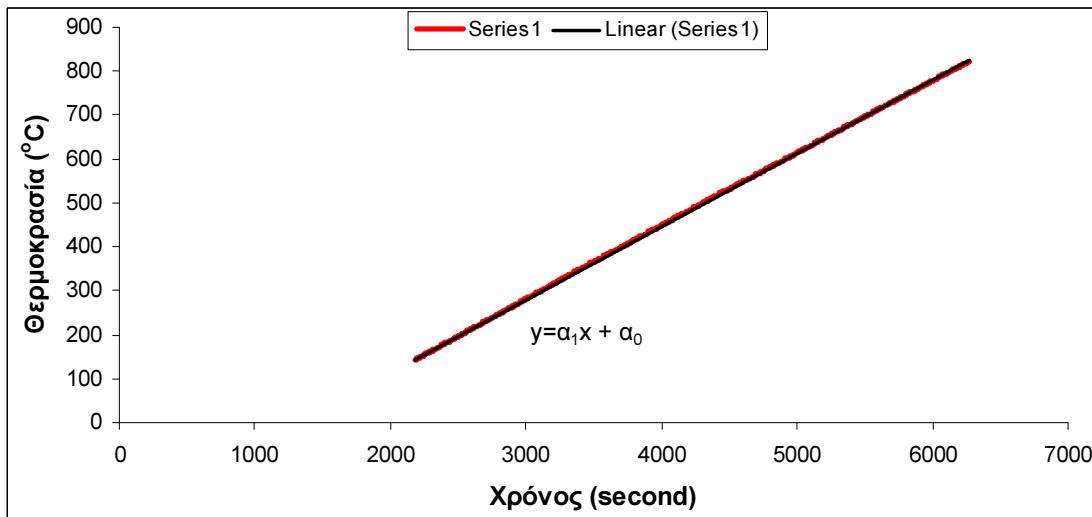


Σχήμα Γ.2: Αντιστοίχιση θερμοκρασίας σε κάθε χρονική στιγμή του πειράματος από το θερμοζυγό.

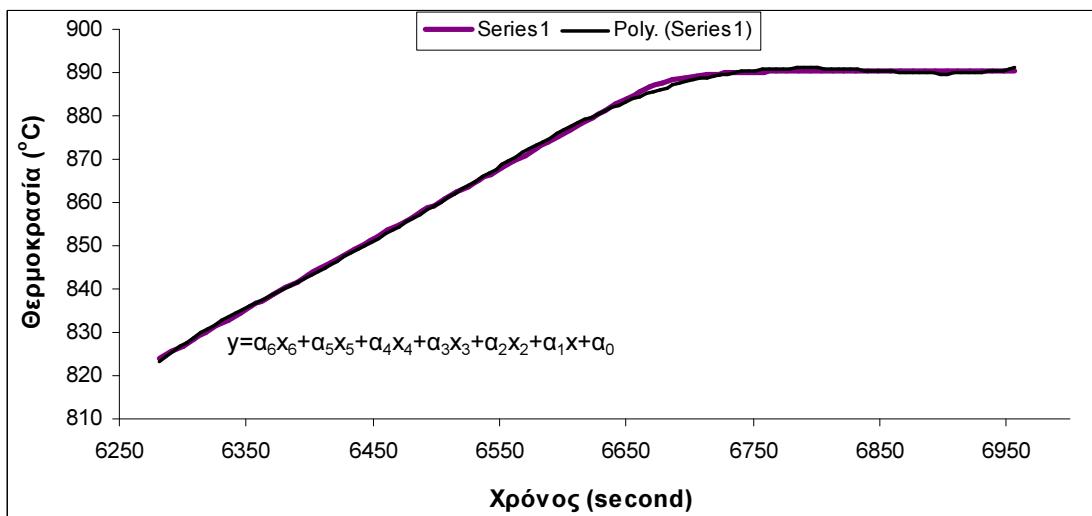
Για κάθε τμήμα της καμπύλης του Σχήματος Γ.2 υπολογίστηκαν τα πολυώνυμα που τη χαρακτηρίζουν (Σχήματα Γ.3, Γ.4, Γ.5) και με βάση τα πολυώνυμα αυτά προσδιορίστηκε η θερμοκρασία (y) που αντιστοιχούσε σε κάθε χρονική στιγμή (x) που κατέγραψε ο φασματογράφος.



Σχήμα Γ.3: Υπολογισμός πολυωνύμου για τη χρονική περίοδο 0 – 2169 sec. Οι συντελεστές του πολυωνύμου υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης ίσοι με: $a_0 = 38.5$, $a_1 = 4.9 \times 10^{-2}$, $a_2 = 6.4 \times 10^{-4}$, $a_3 = -1.5 \times 10^{-6}$, $a_4 = 1.4 \times 10^{-9}$, $a_5 = -5.8 \times 10^{-13}$, $a_6 = 9.1 \times 10^{-17}$.

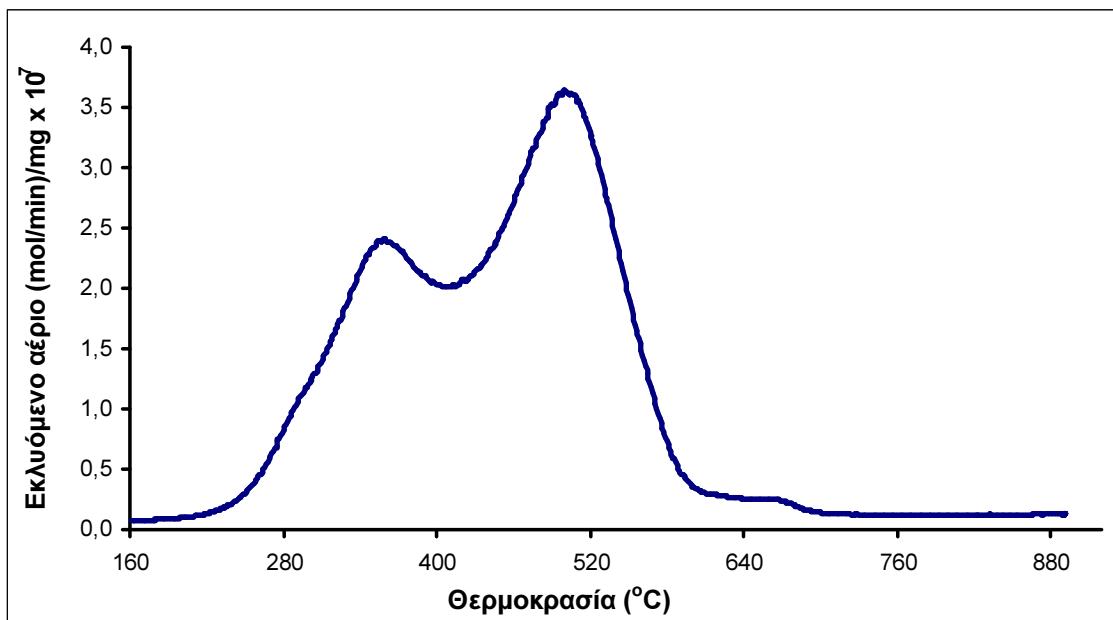


Σχήμα Γ.4: Υπολογισμός πολυωνύμου για τη χρονική περίοδο 2170 – 6273 sec. Οι συντελεστές του πολυωνύμου υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης ίσοι με: $\alpha_0 = -217.4$, $\alpha_1 = 1.7 \times 10^{-1}$.



Σχήμα Γ.5: Υπολογισμός πολυωνύμου για τη χρονική περίοδο 6274 - 6987 sec. Οι συντελεστές του πολυωνύμου υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης ίσοι με: $\alpha_0 = -6.7 \times 10^8$, $\alpha_1 = 6.0 \times 10^5$, $\alpha_2 = -2.2 \times 10^2$, $\alpha_3 = 4.4 \times 10^{-2}$, $\alpha_4 = -4.9 \times 10^{-6}$, $\alpha_5 = 2.9 \times 10^{-10}$, $\alpha_6 = -7.3 \times 10^{-15}$.

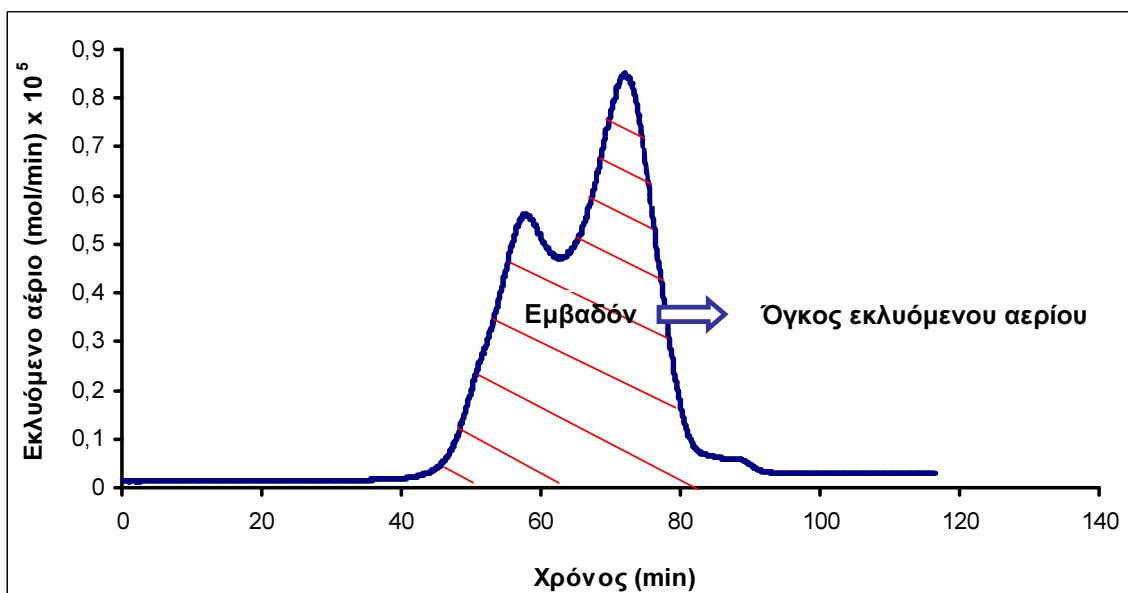
Στο Σχήμα Γ.6 απεικονίζεται το διάγραμμα εκλυόμενου CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως αυτό προέκυψε από τους υπολογισμούς.



Σχήμα Γ.6: Διάγραμμα εκλυόμενου CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το λύμα.

Για τον υπολογισμό του όγκου του CO₂ ως ποσοτό % του συνολικού όγκου των αερίων που εκλύθηκαν (v/v %), ανά mg ξηρού δείγματος κατά την καύση της λυματολάσπης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- α) Από το διάγραμμα εκλυόμενου αερίου (mol/min) συναρτήσει του χρόνου του πειράματος, υπολογίστηκαν τα συνολικά moles CO₂, με τον υπολογισμό του εμβαδού της καμπύλης του διαγράμματος στο πρόγραμμα Matlab (Σχήμα Γ.7).



Σχήμα Γ.7: Υπολογισμός του όγκου εκλυόμενου CO₂ από το διάγραμμα του εκλυόμενου αερίου (mol/min) συναρτήσει του χρόνου (min).

Εμβαδόν CO₂ = moles CO₂ = 2272.4

$$\beta) \text{Όγκος CO}_2 \text{ ανά mg ξηρού δείγματος} = \frac{\text{moles}_{\text{CO}_2}}{\text{ξηρή μάζα λύματος}} = \frac{2272.4 \text{ moles}}{23.4 \text{ mg}} =$$

97.1 moles/mg,

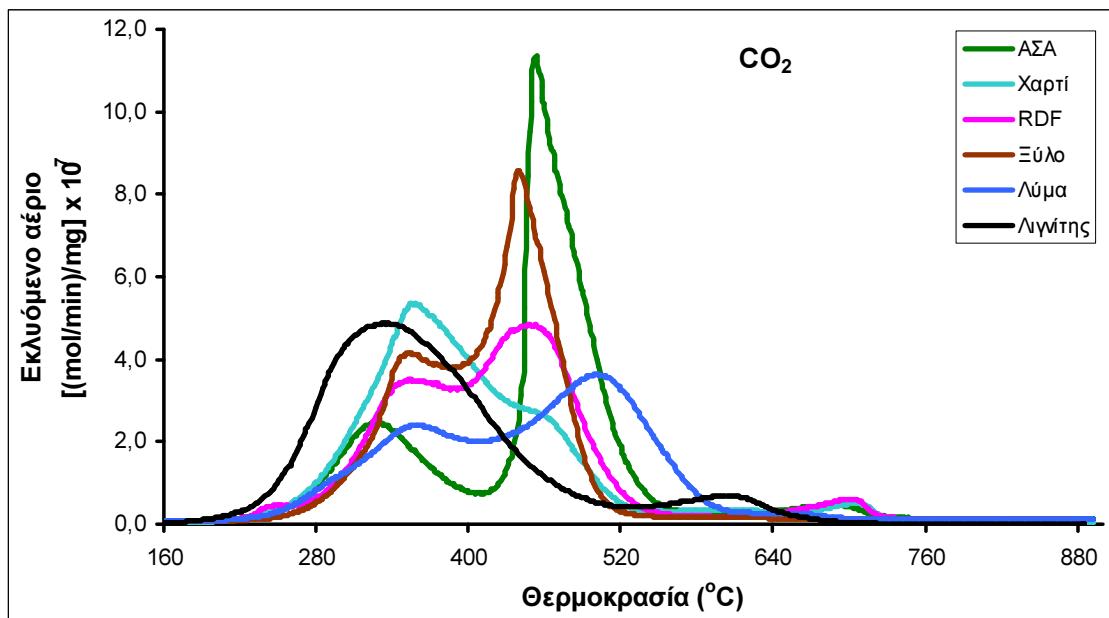
όπου ξηρή μάζα λύματος, η μάζα του λύματος στους 110°C, όπου έχει απολέσει τη φυσική του υγρασία.

$$\gamma) \text{Όγκος CO}_2 \% = \frac{\text{Όγκος}_{\text{CO}_2}}{\sum \text{Όγκος}_i} \times 100 = 71.9 \text{ moles \%},$$

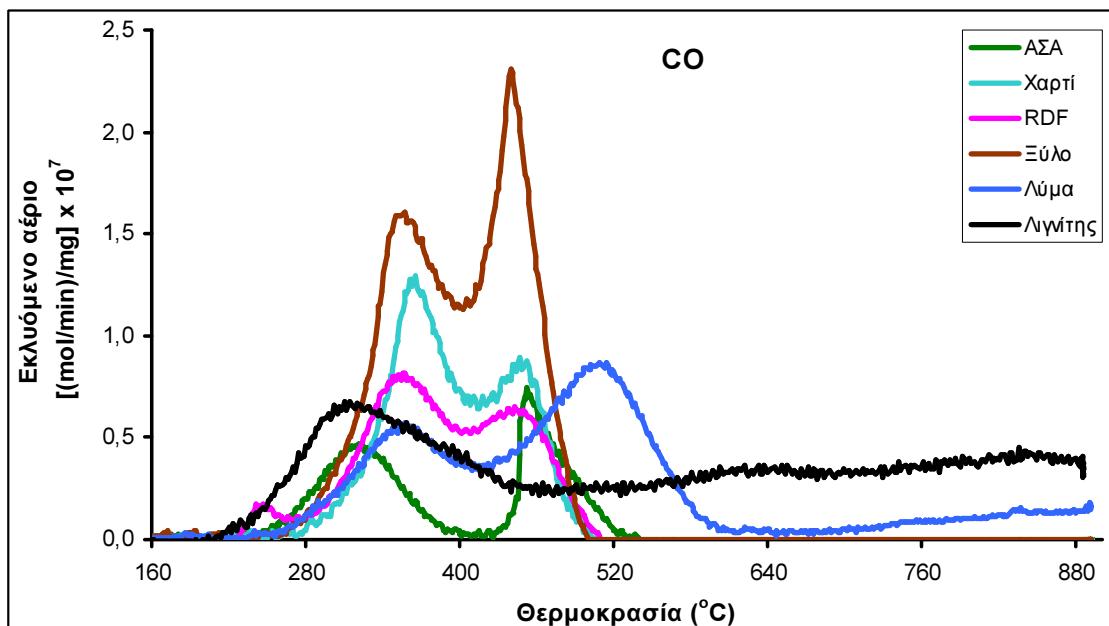
όπου όγκος CO₂ %, το ποσοστό των moles που εκλύθηκαν ανά mg ξηρού δείγματος, όγκος CO₂, τα moles του CO₂ που εκλύθηκαν ανά mg ξηρού δείγματος, ι το κάθε μετρούμενο από το φασματογράφο αέριο που εκλύθηκε από το δείγμα (CO₂, CO, C_xH_y, NO_x, SO₂, CH₄ και H₂) και $\sum \text{Όγκος}_i$ τα συνολικά moles των μετρούμενων αερίων που εκλύθηκαν ανά mg ξηρού δείγματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΚΛΥΟΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

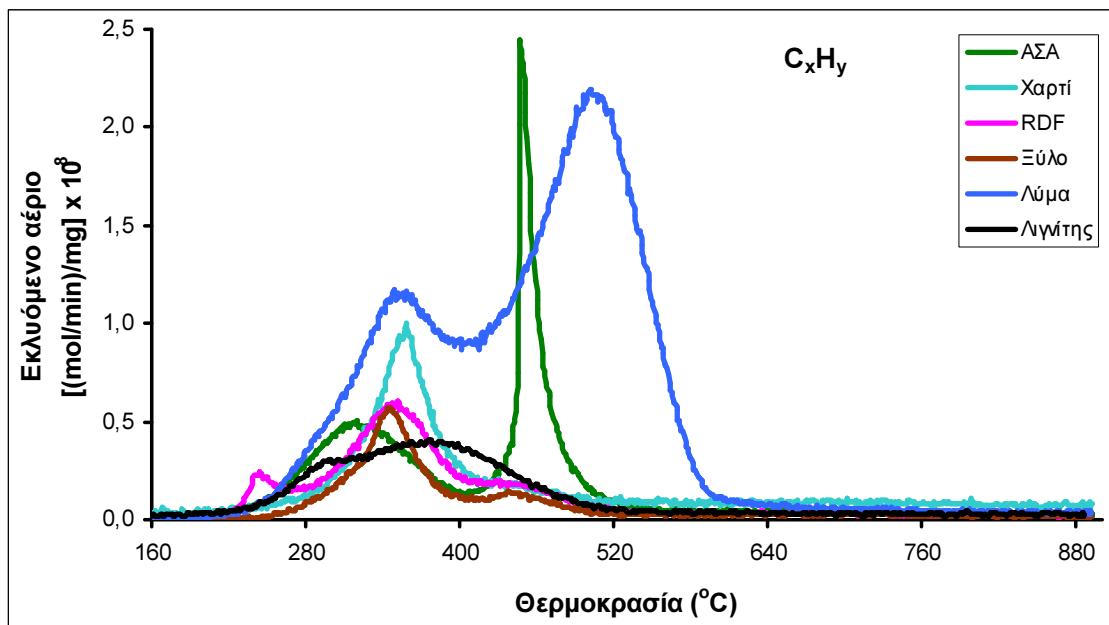
**Δ.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΚΛΥΟΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**



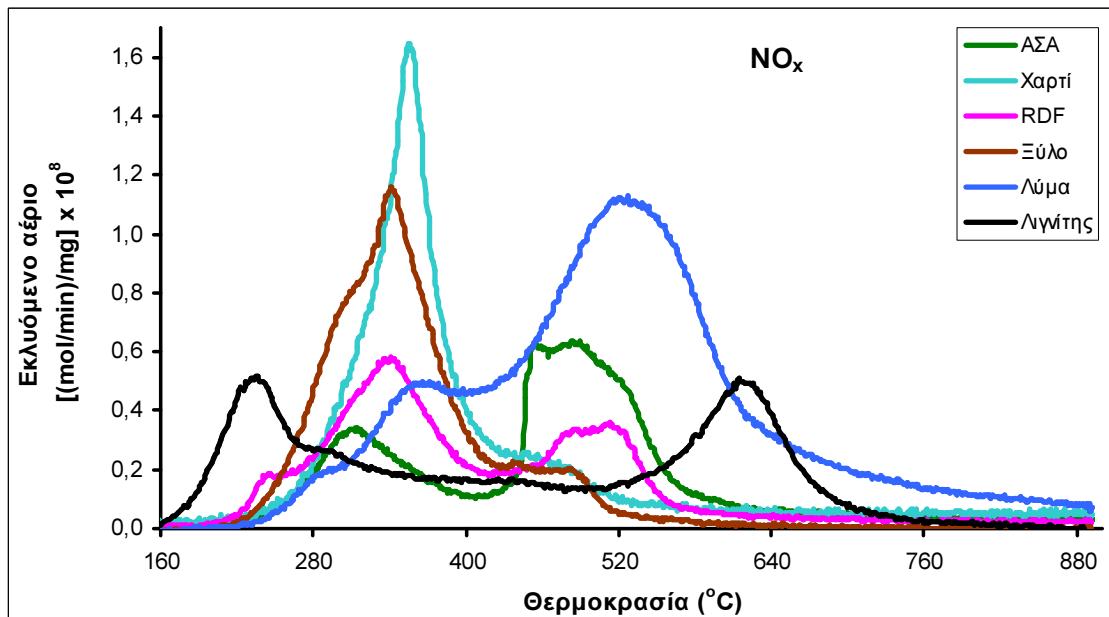
Σχήμα Δ.1.1: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^7$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



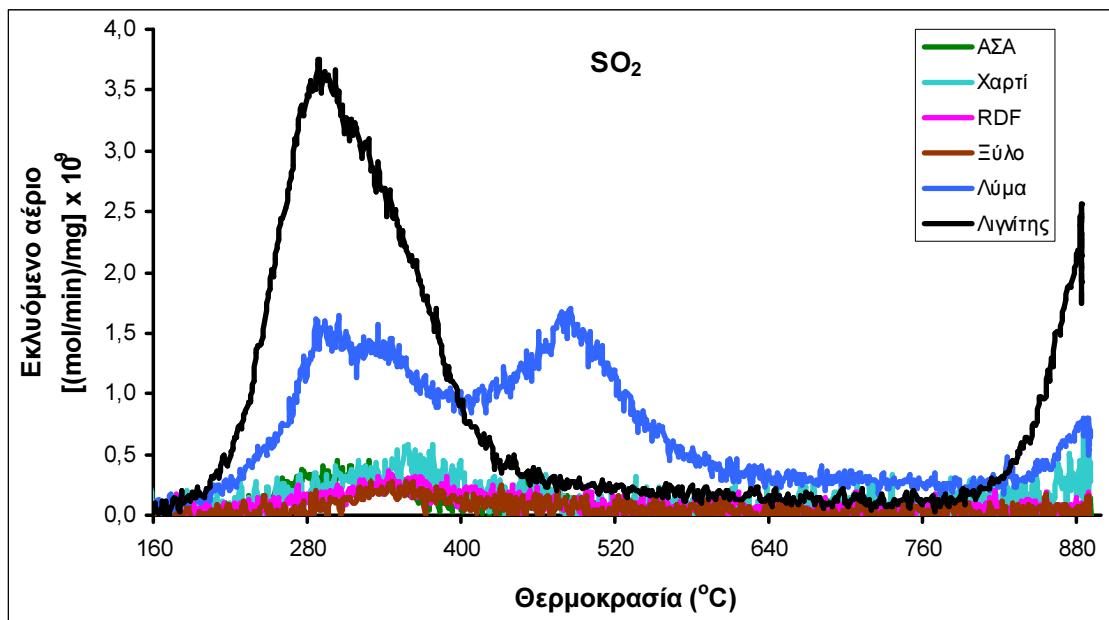
Σχήμα Δ.1.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^7$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



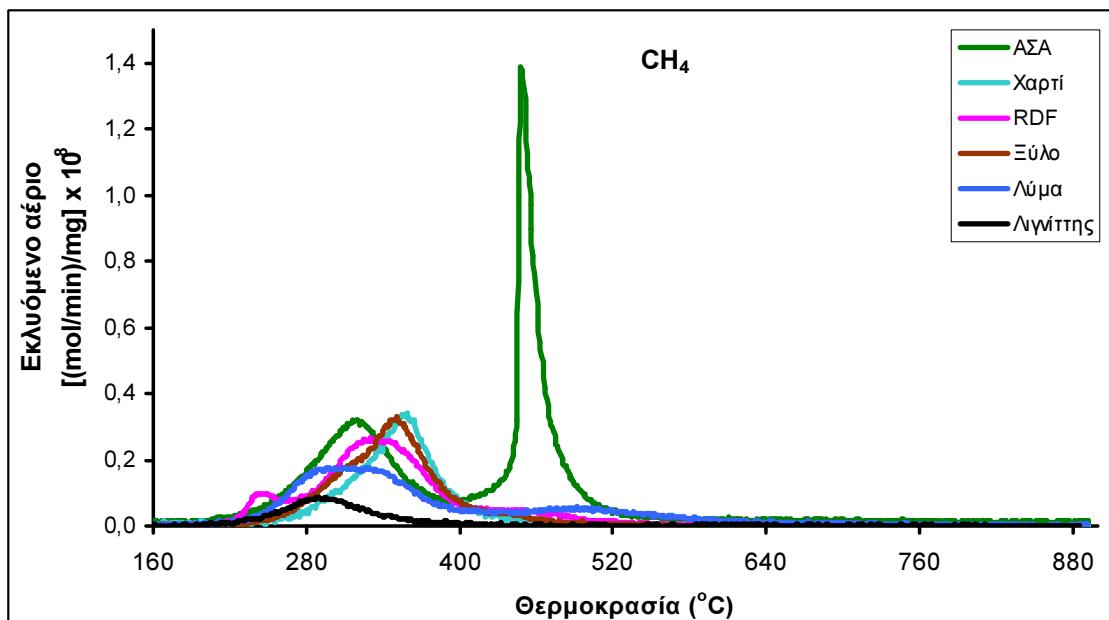
Σχήμα Δ.1.3: Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων C_xH_y συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^\circ\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^8$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



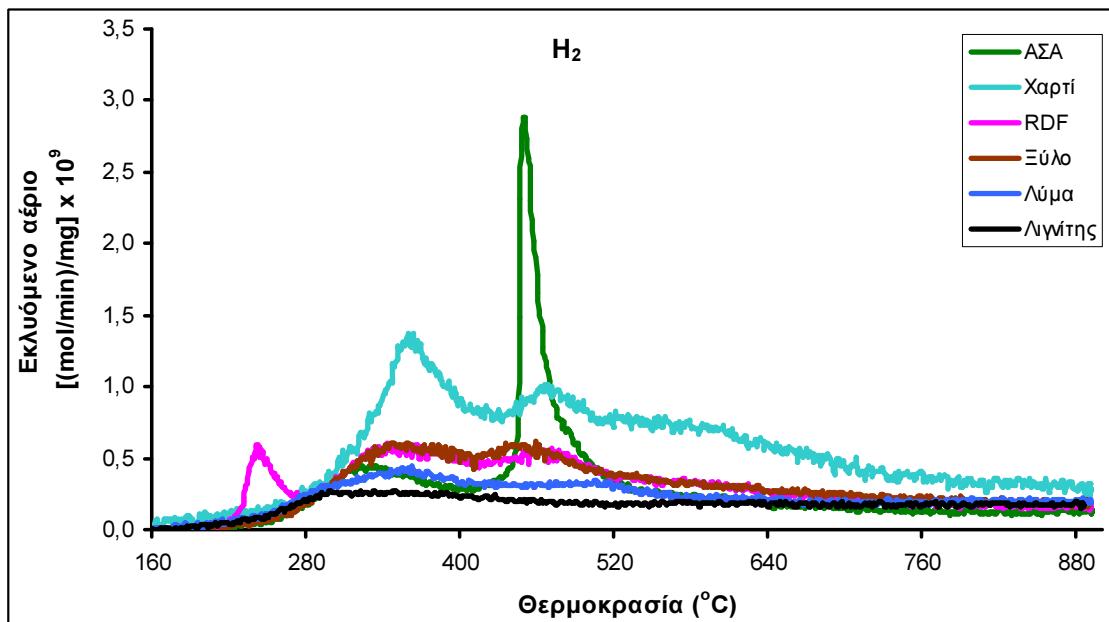
Σχήμα Δ.1.4: Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^\circ\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^8$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



Σχήμα Δ.1.5: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου SO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^9$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

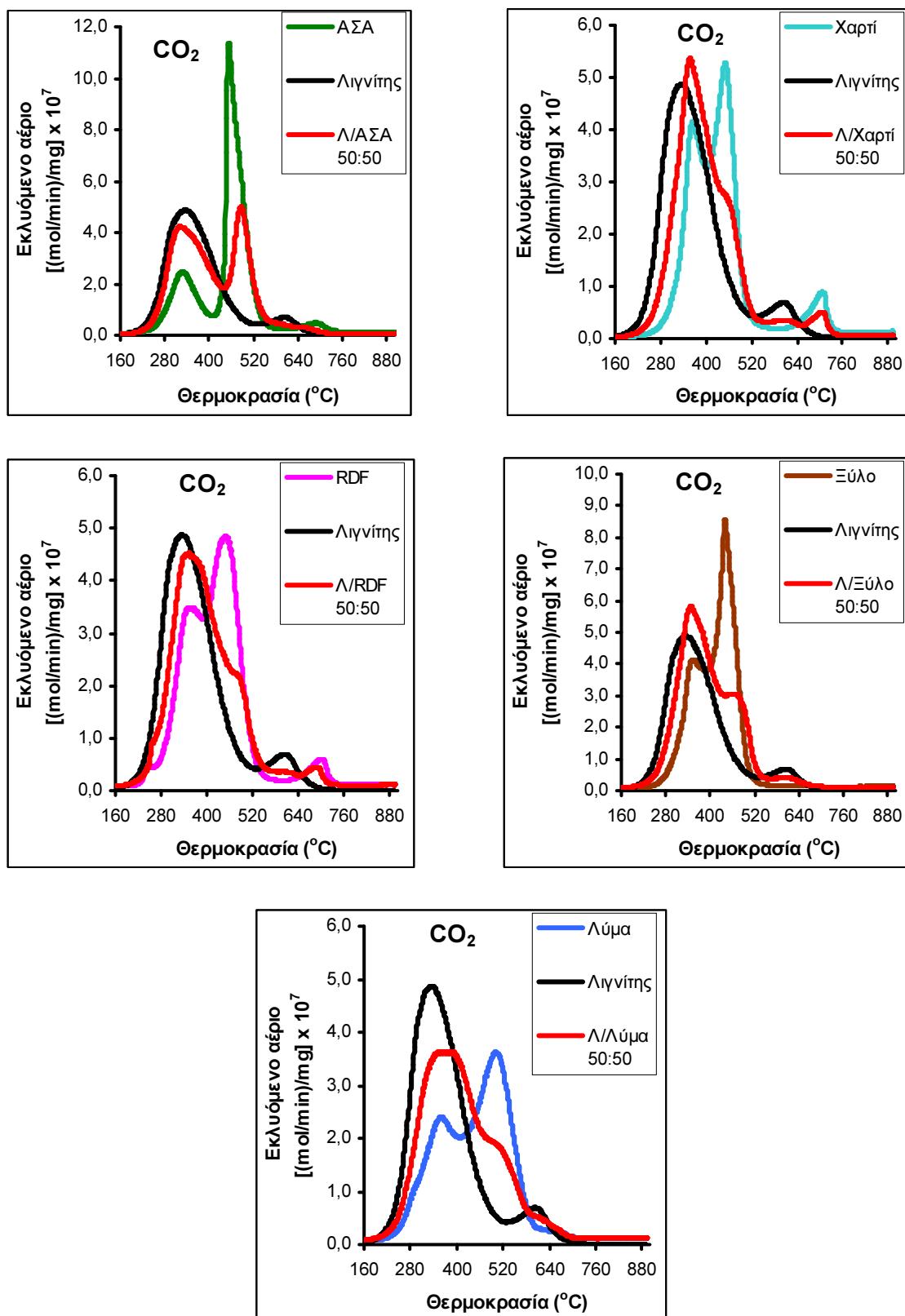


Σχήμα Δ.1.6: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^8$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

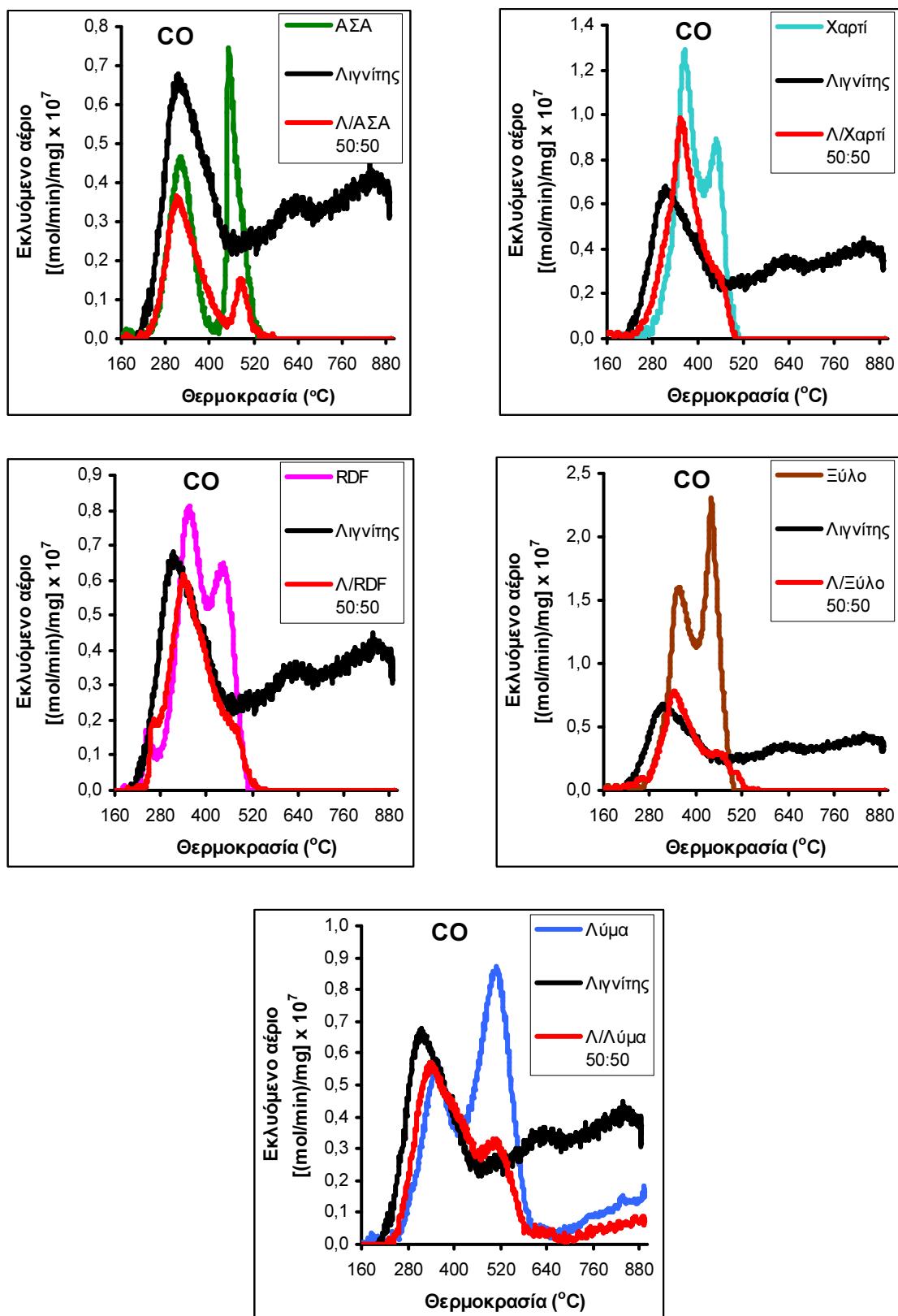


Σχήμα Δ.1.7: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων. Στον x-άξονα απτεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $[(\text{mol}/\text{min})/\text{mg}] \times 10^9$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.

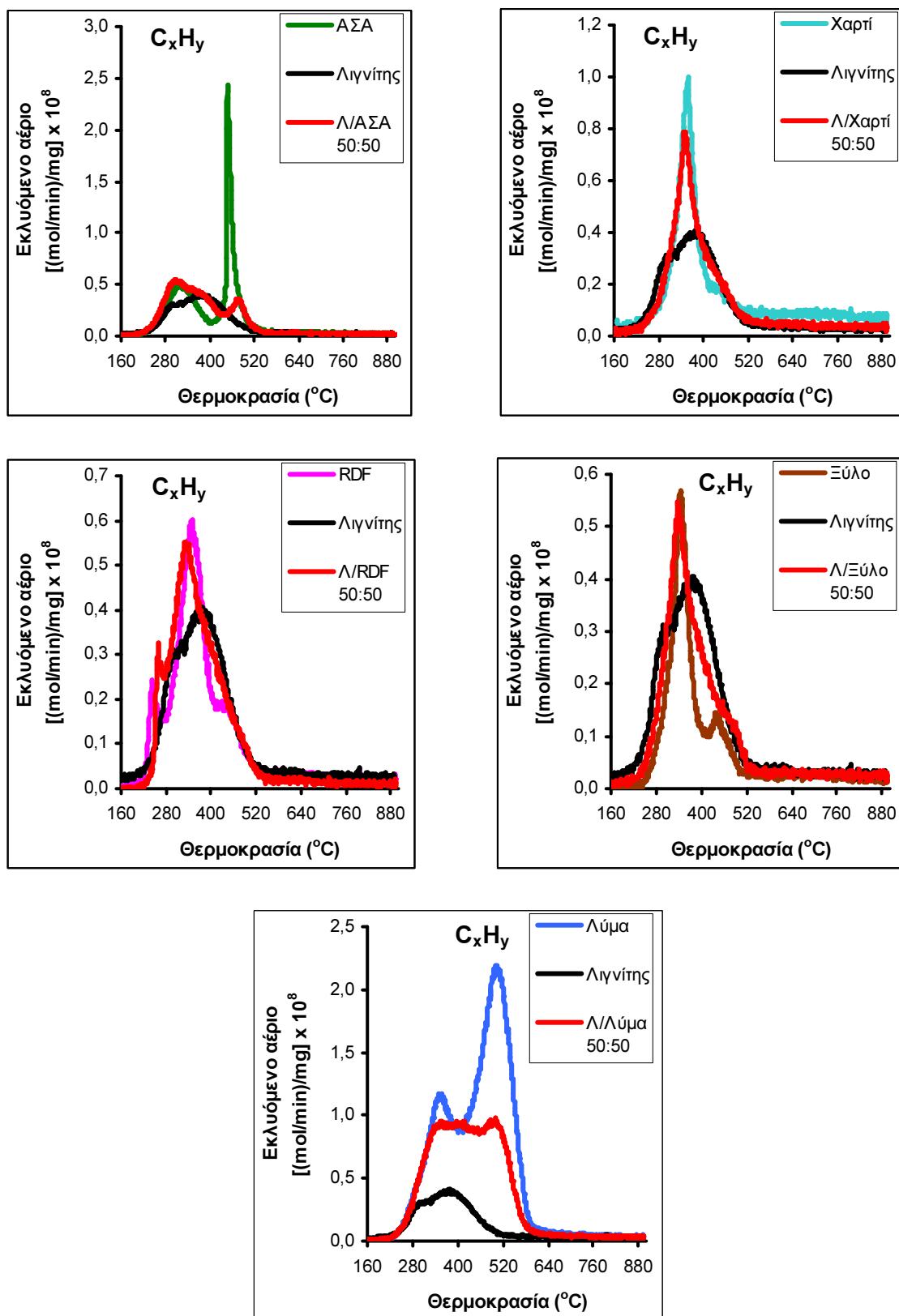
**Δ.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΚΛΥΟΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΛΙΓΝΙΤΗ/ΒΙΟΜΑΖΑΣ**



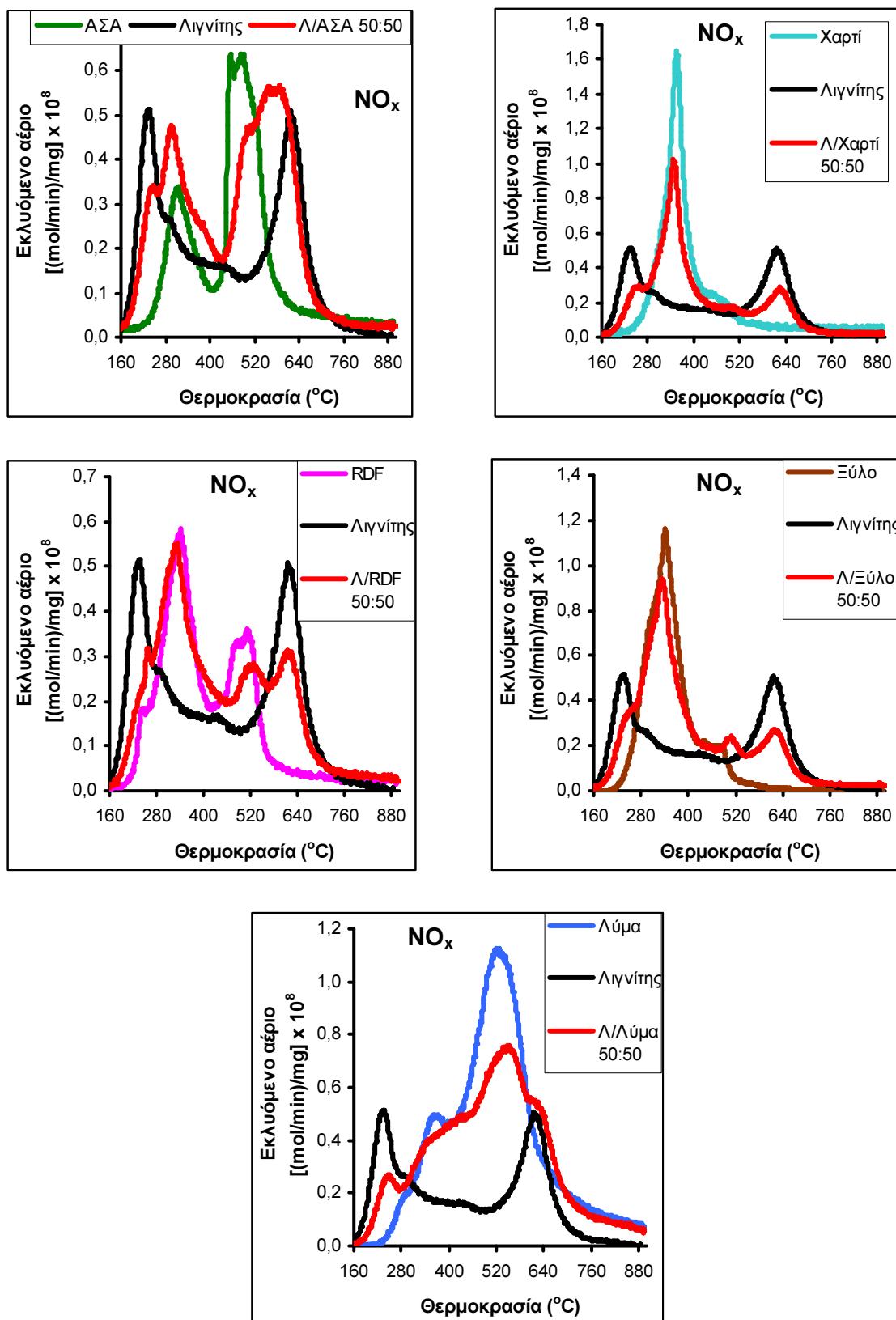
Σχήμα Δ.2.1: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol}/\text{min})/\text{mg} \times 10^7$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



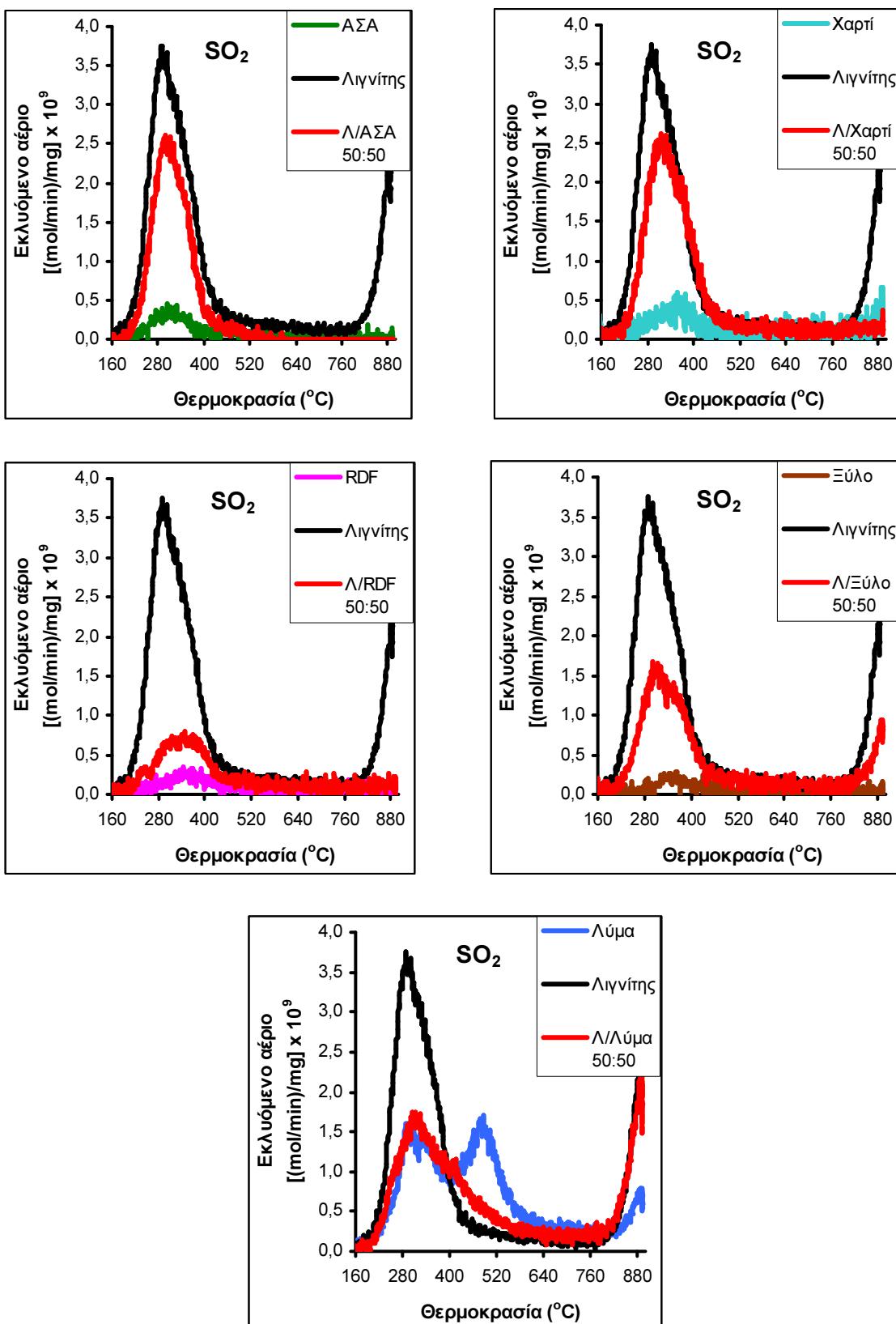
Σχήμα Δ.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol}/\text{min})/\text{mg} \times 10^7$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



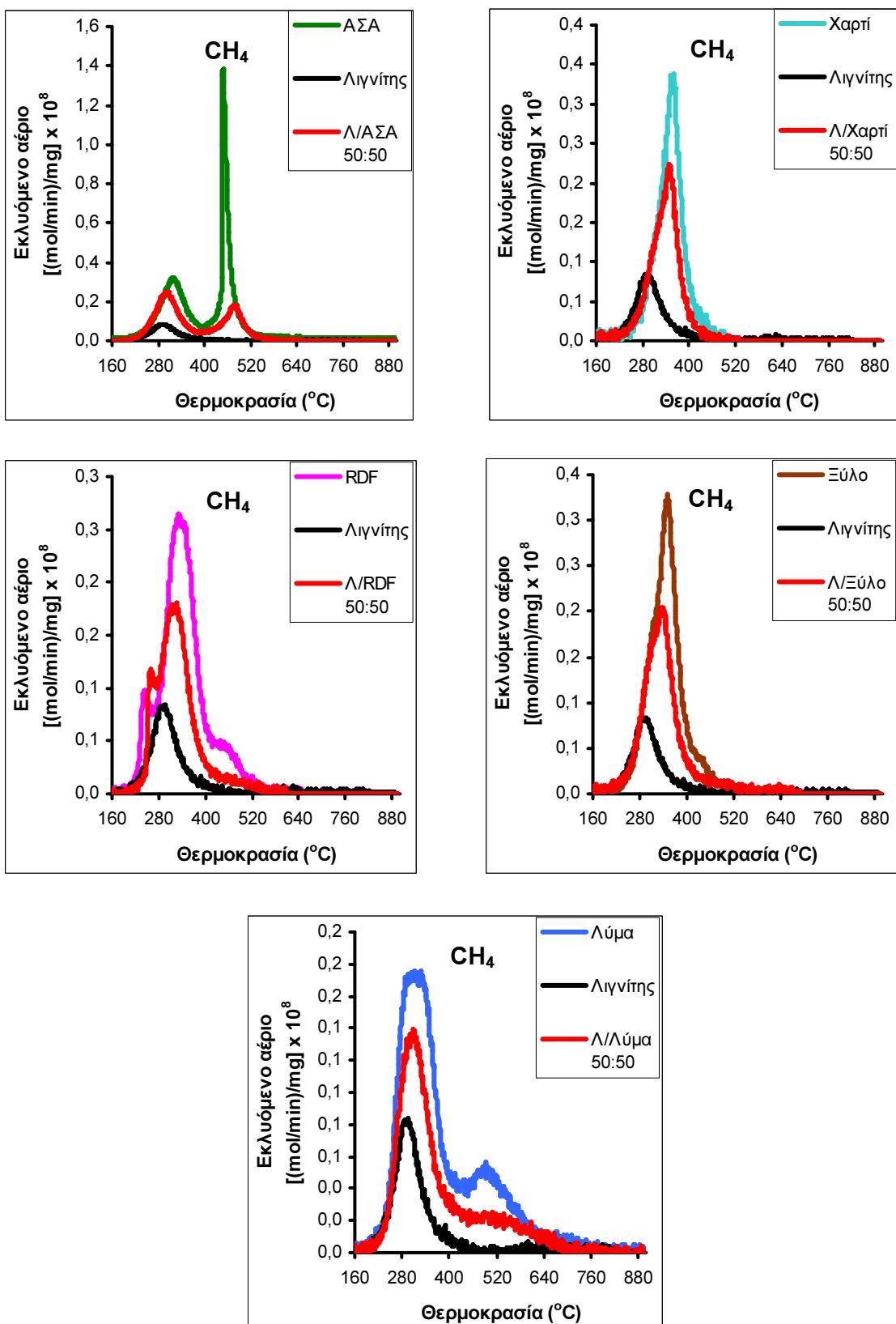
Σχήμα Δ.2.3: Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων C_xH_y συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg x 10⁸ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



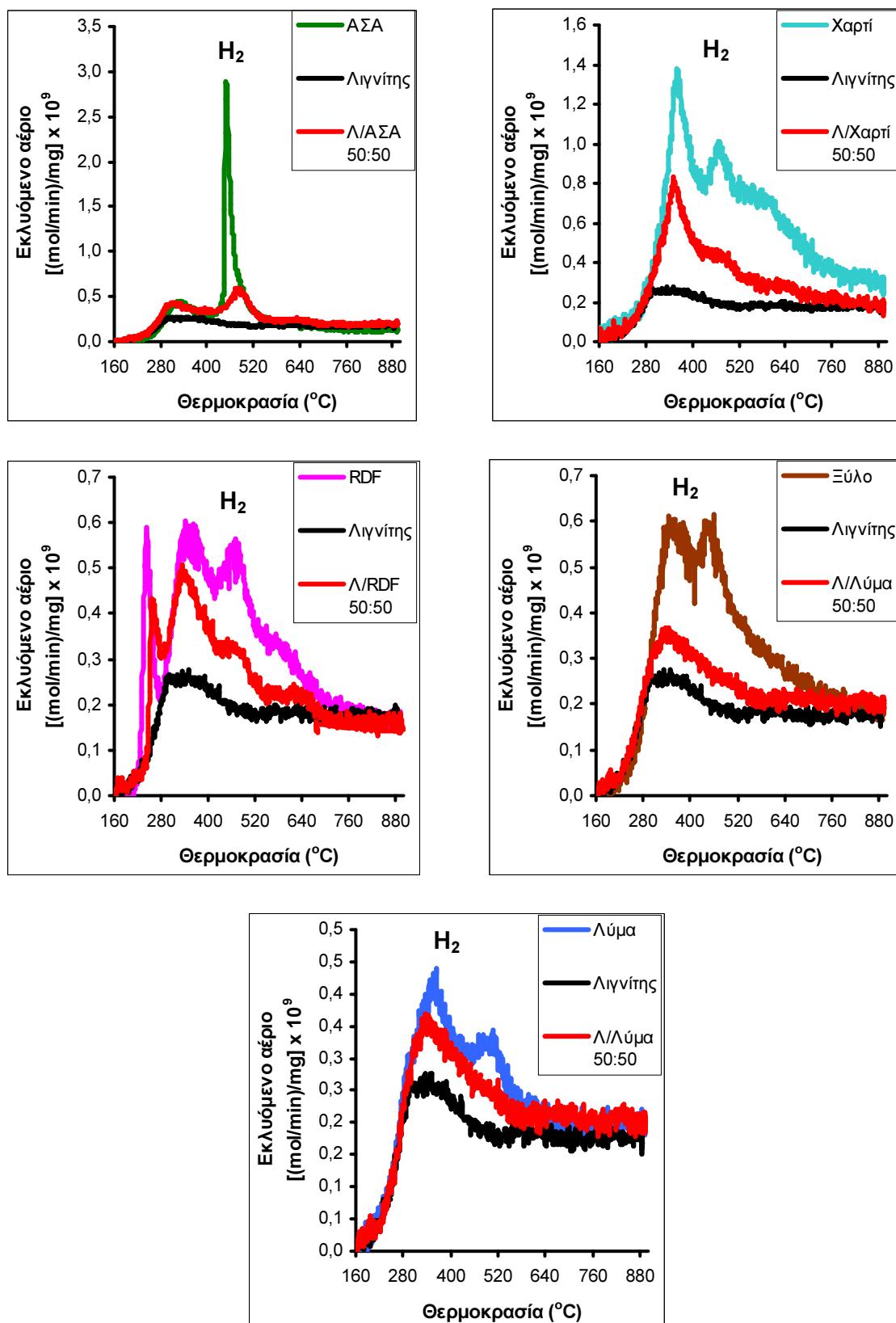
Σχήμα Δ.2.4: Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol}/\text{min})/\text{mg} \times 10^8$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δείγματος.



Σχήμα Δ.2.5: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου SO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε $^\circ\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol}/\text{min})/\text{mg} \times 10^9$ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δειγματος.

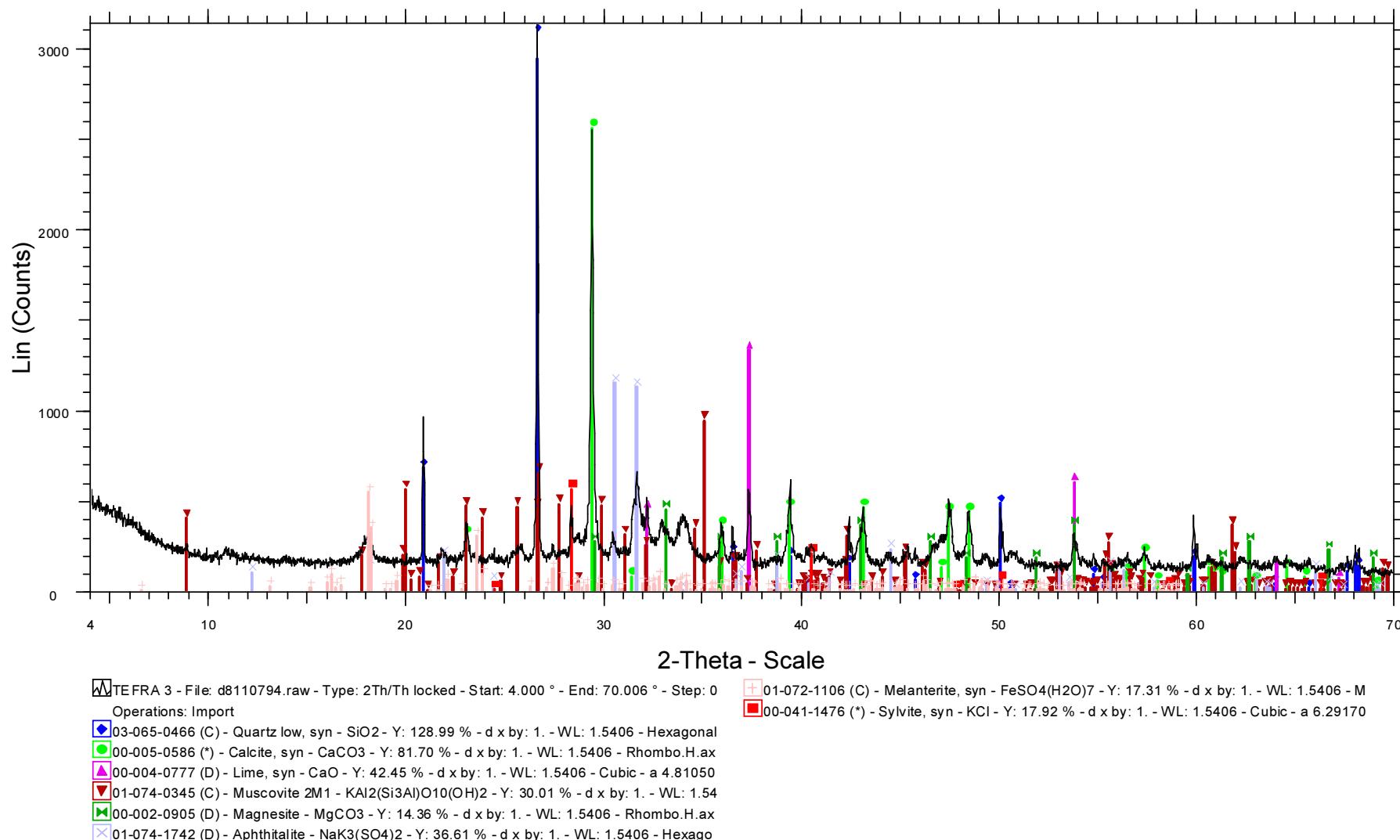


Σχήμα Δ.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg x 10⁸ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δειγματος.

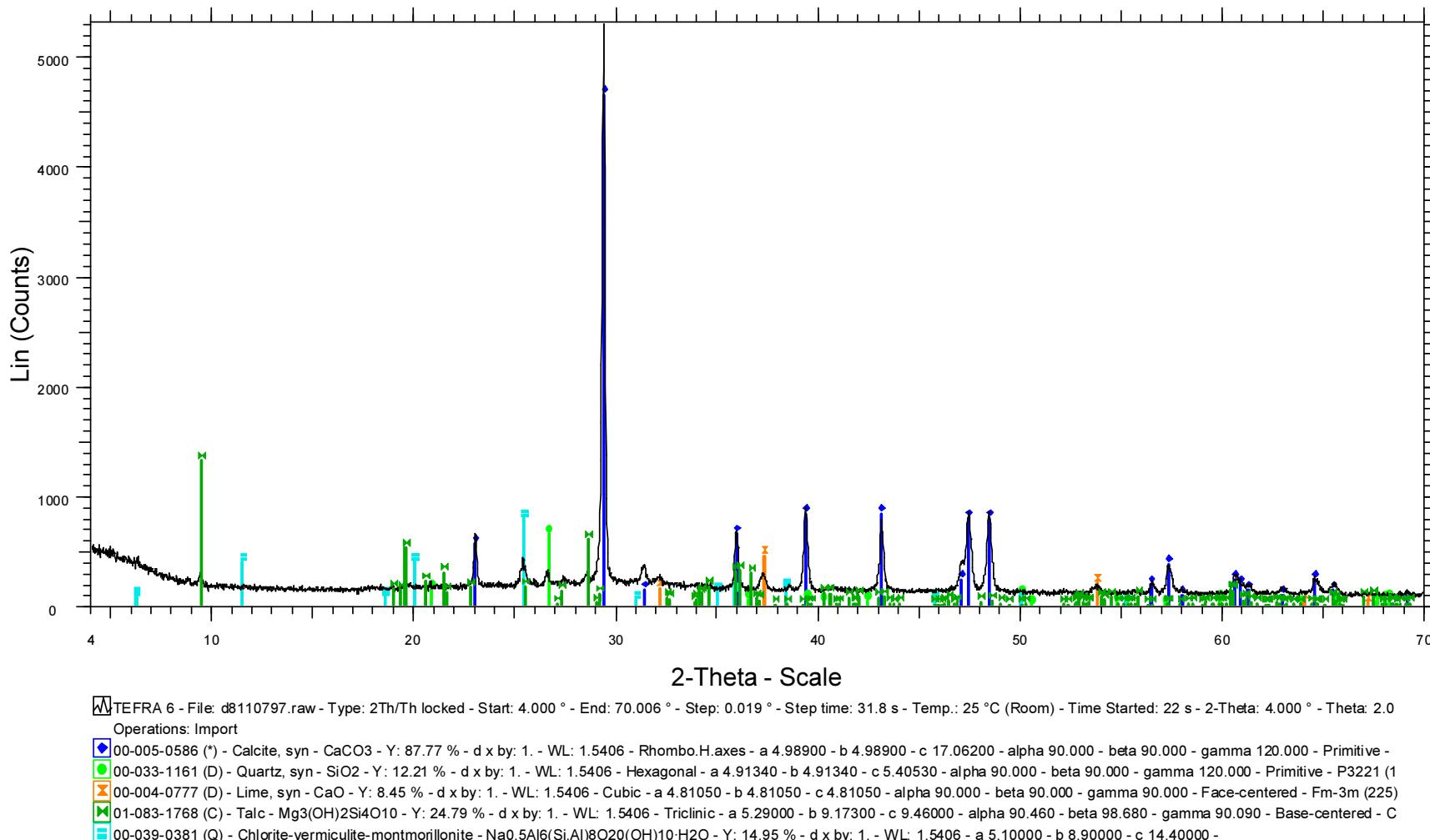


Σχήμα Δ.2.7: Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας από την καύση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας 50:50. Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος καύσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg x 10⁹ και στη χρωματική κλίμακα το είδος του δειγματος.

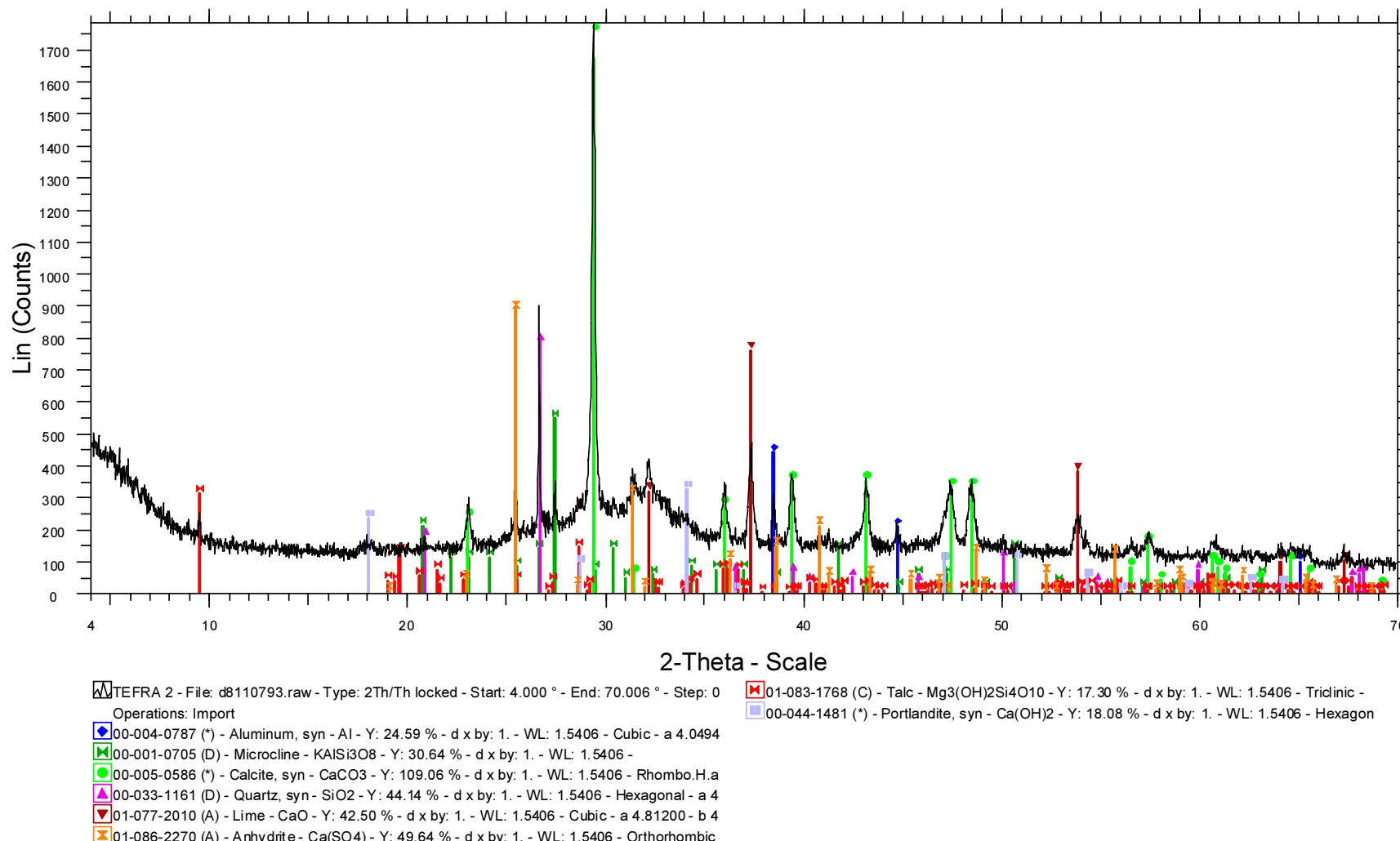
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε
ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X



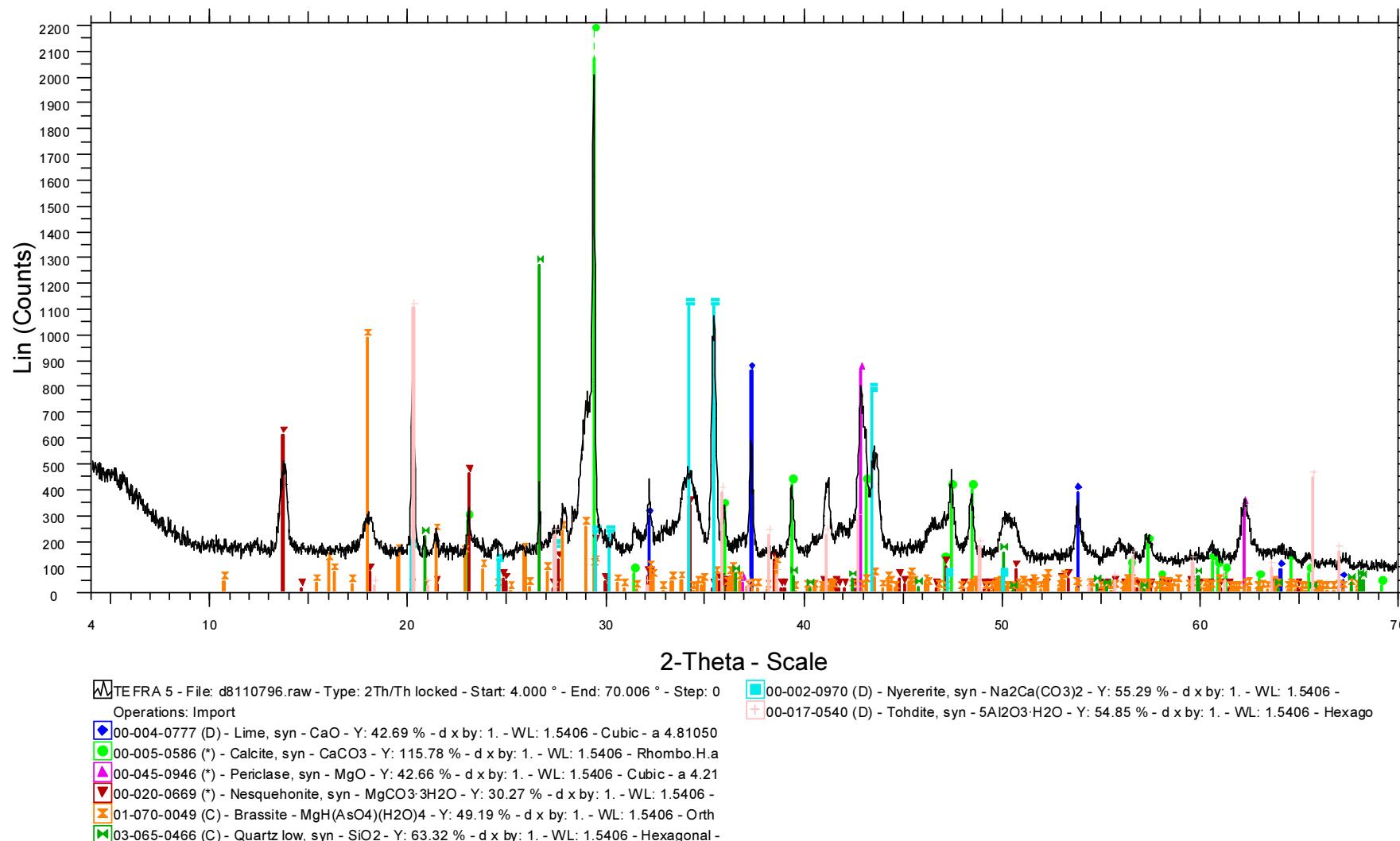
Σχήμα Ε.1: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X της τέφρας των ΑΣΑ από την καύση τους στους 600°C.



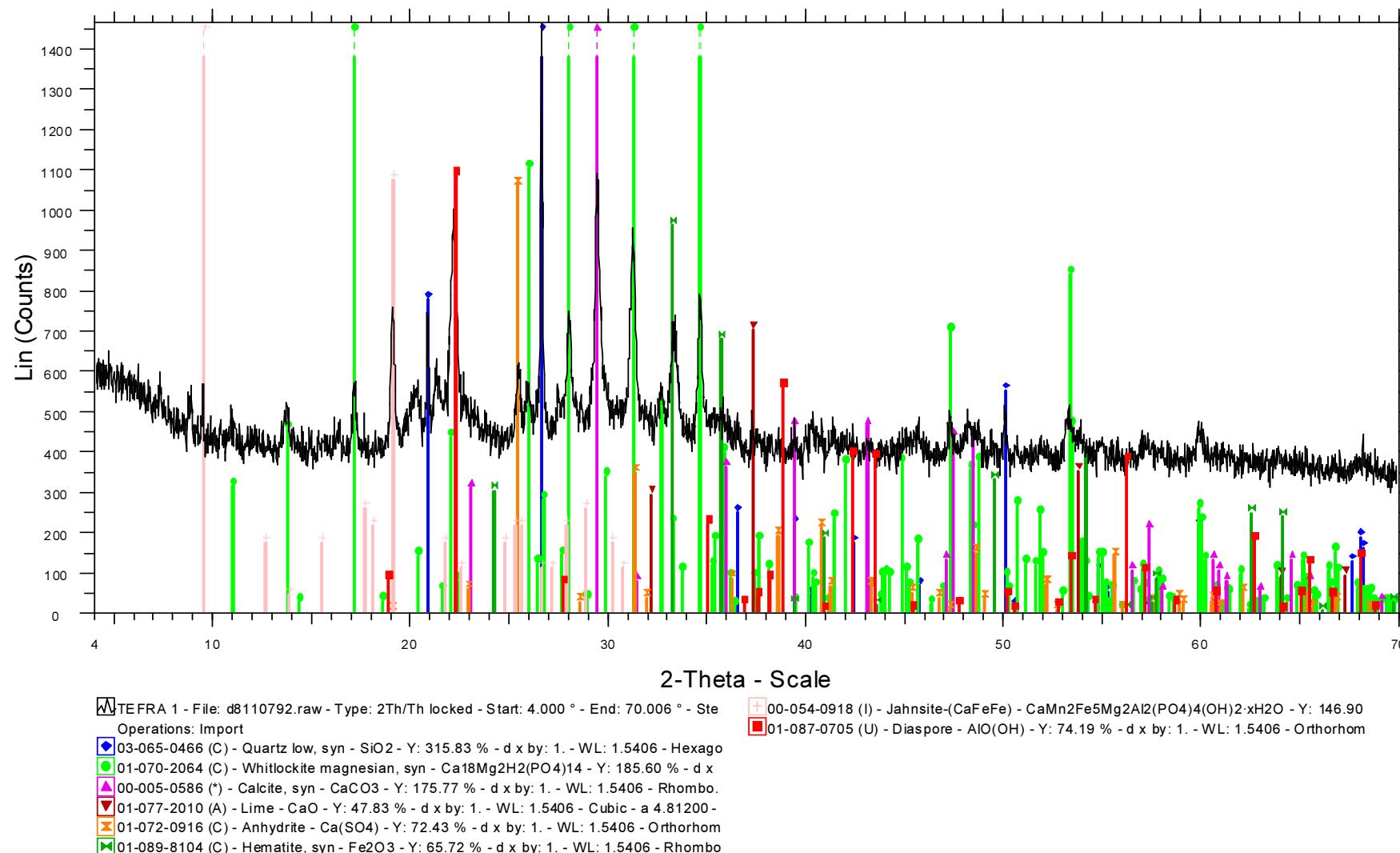
Σχήμα Ε.2: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X της τέφρας του χαρτιού από την καύση του στους 600°C.



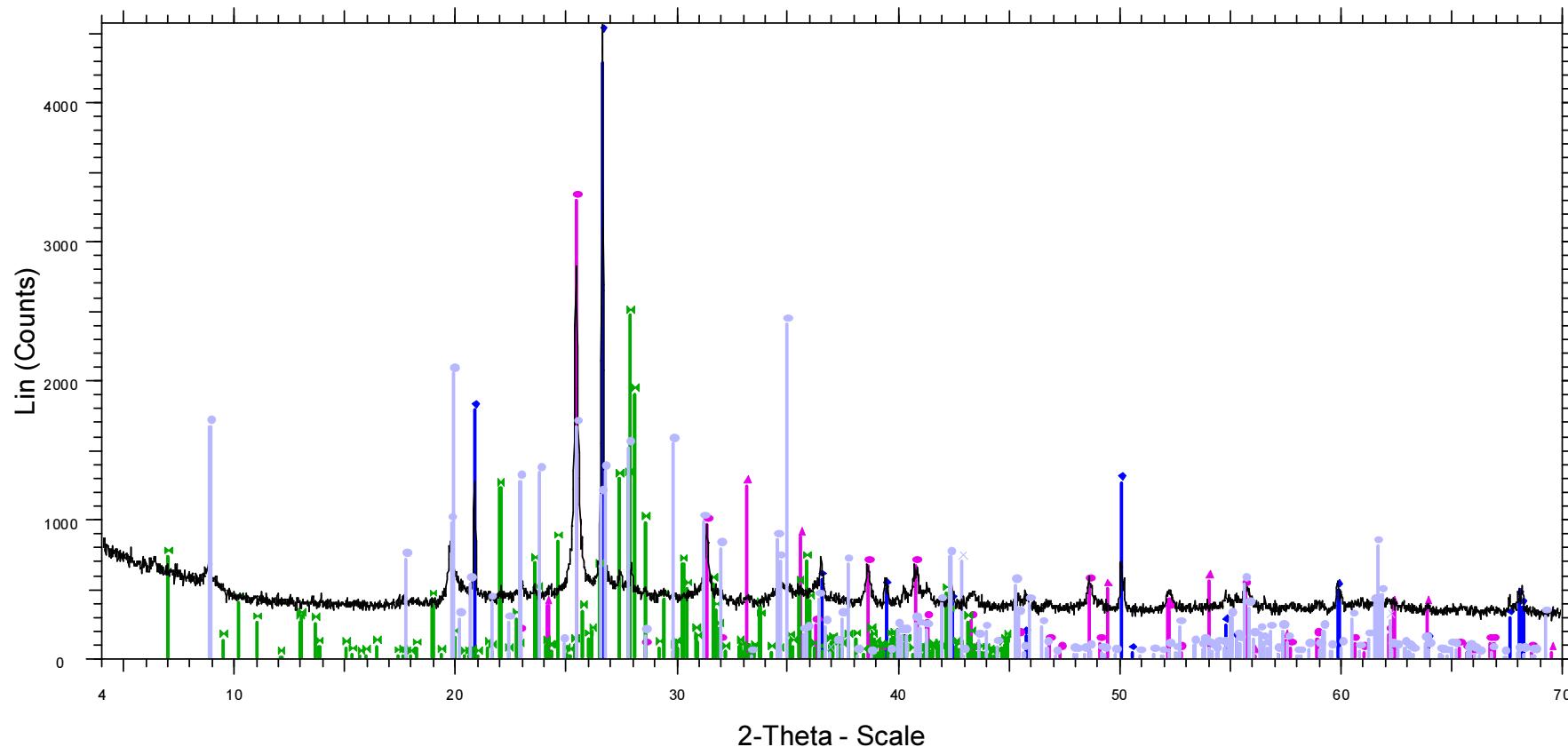
Σχήμα Ε.3: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X της τέφρας του RDF από την καύση του στους 600°C.



Σχήμα Ε.4: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X της τέφρας του ξύλου από την καύση του στους 600°C.



Σχήμα Ε.5: Ακτινογράφημα περιθλασμετρίας ακτίνων – X της τέφρας του λύματος από την καύση του στους 600°C.



ATE FRA 4 - File: d8110795.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.0
Operations: Import

- ◆ 00-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO₂ - Y: 232.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91410 - b 4.91410 - c 5.40600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P32
- 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄ - Y: 72.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 6.99330 - b 7.00170 - c 6.24110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered
- ▲ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 27.10 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13.74890 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive -
- 00-089-1461 (D) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈) - Y: 54.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.17800 - b 12.87000 - c 14.17500 - alpha 93.170 - beta 115.970 - gamma 91.150 - Primitive - P-1
- ✖ 00-045-0946 (*) - Periclase, syn - MgO - Y: 15.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.21120 - b 4.21120 - c 4.21120 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m
- 01-072-1503 (C) - Muscovite - KAl₂(Si₃Al)₂O₁₀(OH)₂ - Y: 52.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.19980 - b 9.02660 - c 20.10580 - alpha 90.000 - beta 95.782 - gamma 90.000 - Bas

Σχήμα Ε.6: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X της τέφρας του λιγνίτη από την καύση του στους 600°C.