



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ & ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΣΕ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΥΣΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ
ΚΛΙΝΗΣ**

ΤΟΥ ΦΟΙΤΗΤΗ

ΧΡΗΣΤΟΥ Σ. ΧΑΣΑΠΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΚΑΚΑΡΑΣ

ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2007

Αντί Προλόγου

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Εγκαταστάσεων του Τομέα Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη διάρκεια του Ακαδημαϊκού έτους 2006-2007.

Η ανάθεση της Διπλωματικής Εργασίας σε εμένα έγινε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Εμμανουήλ Κακαρά, στον οποίον είμαι ευγνώμων για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Κυριάκο Πανόπουλο και τον Σταύρο Σπυράκη (M.Sc.) για την επίβλεψη και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τη Δρ. Λύδια Φρυδά για τη χρήσιμη συμβολή της. Η συγγραφή της εργασίας βασίστηκε σε πολύτιμες συζητήσεις και παρατηρήσεις των παραπάνω συναδέλφων.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Σωτήριο και Αριστούλα για την ανυπολόγιστη συνεισφορά τους, μεταξύ άλλων και για την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου. Φυσικά, τα αδέρφια μου Ιωάννα και Άγγελος αποτέλεσαν πάντα σημαντικό στήριγμα στις προσπάθειές μου δείχνοντας πάντα αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη.

Χρήστος Σ. Χασαπόπουλος

Αθήνα, Οκτώβριος 2007

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	3
Περίληψη.....	5
Summary	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1. Διαθεσιμότητα και Χαρακτηριστικά Ελληνικών Συμβατικών Στερεών Καυσίμων	11
1.2. Αξιοποίηση Συμβατικών Καυσίμων στην Ηλεκτροπαραγωγή	13
1.3. Εκπομπή Ρύπων κατά την Ηλεκτροπαραγωγή.....	13
1.4. Τεχνολογία Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.....	16
1.5. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας	17
2. ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ	20
2.1 Πλεονεκτήματα Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.....	21
2.2 Κατάταξη Ρευστοποιημένων Κλινών	23
2.3 Κυριότερα Είδη Ρευστοποιημένων Κλινών	25
2.3.1 Ρευστοποιημένη Κλίνη Φυσαλίδων	25
2.3.2 Ρευστοποιημένη Κλίνη Ανακυκλοφορίας.....	27
2.3.3 Ρευστοποιημένη Κλίνη υπό Πίεση.....	29
2.4 Καύση Σωματιδίου Στερεού Συμβατικού Καυσίμου	30
2.5 Μηχανισμός Αποθείωσης.....	34
2.5.1 Χημικές Αντιδράσεις Αποθείωσης	35
2.5.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Δέσμευσης Θείου.....	37
2.5.3 Εκπομπές NO _x και N ₂ O	40
3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	44
3.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Καυσίμου	44
3.2 Ατμοσφαιρική Ρευστοποιημένη Κλίνη Φυσαλίδων	46
3.2.1 Υπολογισμός Ταχύτητας Ελάχιστης Ρευστοποίησης.....	46
3.2.2 Υπολογισμός Ταχύτητας Διαφυγής.....	48
3.3 Σύστημα Συλλογής Ιπτάμενης Τέφρας.....	49
3.4 Σύστημα Δειγματοληψίας και Ανάλυσης Καυσαερίων	50
3.5 Σύστημα Καταγραφής Παραμέτρων	51
3.6 Χρησιμοποιηθέντα Υλικά.....	52

3.6.1	Αδρανές Υλικό.....	52
3.6.2	Καύσιμο.....	52
3.6.3	Ασβεστόλιθος.....	53
3.7	Προετοιμασία Πειραμάτων	54
3.8.	Διεξαγωγή Πειραμάτων.....	55
4.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΕΥΛΙΤΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ	58
4.1	Διερεύνηση Φαινομένου Ασβεστοποίησης.....	61
4.2.	Εκτίμηση της Δυνατότητας του Ασβεστόλιθου ως Αποθρευτικού Μέσου σε Διάφορες Συνθήκες με τον χρόνο	66
4.2.1.	Επίδραση Κοκκομετρίας Ασβεστόλιθου.....	67
4.2.2.	Επίδραση Θερμοκρασίας Κλίνης.....	68
4.2.3.	Επίδραση Ταχύτητας Ρευστοποίησης	69
4.2.4.	Επίδραση Ποσότητας Ασβεστόλιθου.....	71
4.2.5.	Επίδραση Καυσίμου.....	72
4.3.	Επίδραση Ασβεστόλιθου στις Εκπομπές N ₂ O και NO.....	73
5.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ SO₂ - ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ.....	81
5.1.	Παραδοχές Μοντέλου.....	81
5.2.	Εξισώσεις και Δεδομένα Μοντέλου	82
5.3.	Υπολογιστική Μέθοδος Μοντελοποίησης	84
5.4.	Αποτελέσματα Προσομοίωσης.....	87
6.	ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
	Βιβλιογραφία.....	97
	Παράρτημα.....	100

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει ως θέμα την πειραματική διερεύνηση του μηχανισμού αποθείωσης κατά την καύση στερεών συμβατικών καυσίμων σε πειραματική εγκατάσταση τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων του Εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Εγκαταστάσεων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στη δέσμευση του θείου των καυσαερίων διερευνήθηκε με πλήθος πειραμάτων. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η κοκκομετρία (500-650 μm , 650-800 μm και 800-1000 μm) και η ποσότητα (40 gr, 80 gr και 120 gr) του ασβεστόλιθου, η ταχύτητα ρευστοποίησης (0,570 ή 0,688 m/sec), η θερμοκρασία της κλίνης (845 ή 875 $^{\circ}\text{C}$) και το καύσιμο (Πολωνικός λιγνίτης ή Ελληνικός ξυλίτης από την περιοχή της Φλώρινας). Τα δύο καύσιμα διαφέρουν σημαντικά στη σύσταση τους και στη θερμογόνο ικανότητά τους. Ο Πολωνικός λιθάνθρακας είναι πιο «πλούσιο» καυσίμο, καθώς η περιεκτικότητά του σε τέφρα και υγρασία είναι χαμηλή. Επίσης, η περιεκτικότητα του ξυλίτη σε θείο είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του πολωνικού λιθάνθρακα.

Διαπιστώνεται ότι η δυνατότητα αποθείωσης βελτιώνεται για λεπτή κοκκομετρία (500-650 μm) και μεγάλη ποσότητα ασβεστόλιθου, υψηλή ταχύτητα ρευστοποίησης (0,688 m/sec), χαμηλή θερμοκρασία της κλίνης (845 $^{\circ}\text{C}$). Επίσης, στα πειράματα με Πολωνικό λιγνίτη η δέσμευση του θείου είναι καλύτερη, λόγω των χαμηλότερων ποσοστών περιεκτικότητάς του σε τέφρα και θείο. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν πέντε ώρες, ενώ πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα διάρκειας 2,5 ωρών. Επιπλέον, αναπτύσσεται ένα υπολογιστικό μοντέλο που προσομοιώνει την αντίδραση του SO_2 με τον ασβεστόλιθο. Η ανάλυση των υπολογισμών προσφέρει χρήσιμα συμπεράσματα για τη διάχυση των αερίων μέσα σε κόκκο ασβεστόλιθου και για τον συνολικό βαθμό μετατροπής του CaO .

Στο Κεφάλαιο 2, περιγράφεται η λειτουργία και τα πλεονεκτήματα μίας ρευστοποιημένης κλίνης. Επίσης, δίνεται η κατάταξη των κλινών με κριτήριο την αεροδυναμική συμπεριφορά και την πίεση λειτουργίας. Ακόμα, παρουσιάζεται ο μηχανισμός καύσης σωματιδίου συμβατικού στερεού καυσίμου και η επίδραση της χρήσης ασβεστολιθικών προσθέτων στον περιορισμό των εκπομπών SO_2 από εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης. Έμφαση δίνεται στην επίδραση των προσθέτων αποθείωσης στις εκπομπές αζωτούχων ρύπων, όπως το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x).

Στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζεται η εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων, όπου έλαβαν χώρα τα πειράματα καύσης των συμβατικών στερεών καυσίμων. Τα κυριότερα τμήματα που απαρτίζουν την εγκατάσταση είναι η κλίνη σωματιδίων και οι δύο κυκλώνες για τη δέσμευση της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, αναφέρεται το πρόγραμμα καταγραφής των παραμέτρων λειτουργίας της εγκατάστασης και περιγράφεται το σύστημα δειγματοληψίας και ανάλυσης των καυσαερίων.

Στο Κεφάλαιο 4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την ανάλυση και αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων. Εξετάζεται η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων (κοκκομετρία και ποσότητα προστιθέμενου ασβεστόλιθου, ταχύτητα ρευστοποίησης, θερμοκρασία κλίνης και καύσιμο) στις εκπομπές αέριων ρύπων και κυρίως SO₂ και αζωτούχων ενώσεων. Διαπιστώνεται ότι οι εκπομπές NO αυξάνονται, ενώ οι εκπομπές N₂O μειώνονται ελαφρά. Μελετάται και η αύξηση της μετατροπή του αζώτου του καυσίμου με παραμέτρους την θερμοκρασία της κλίνης και την κοκκομετρία του ασβεστόλιθου.

Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζεται το μοντέλο για την προσομοίωση της αντίδρασης του διοξειδίου του θείου με τον ασβεστόλιθο. Αναφέρονται οι παραδοχές που έγιναν για την κατάστροψη των εξισώσεων που επιλύθηκαν στη συνέχεια με το πρόγραμμα EES© (Engineering Equation Solver). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, όπου διαπιστώνεται η εξέλιξη του φαινομένου της διάχυσης των αερίων συνιστωσών (CO, SO₂ και O₂) στο εσωτερικό του κόκκου. Επίσης, συγκρίνεται η εκτιμώμενη παραγωγή CaSO₄ από το μοντέλο με την ανάλυση κόκκου σε SEM, οπότε διαπιστώνεται η ικανοποιητική ταύτιση των υπολογιστικών δεδομένων με πραγματικές μετρήσεις σε κόκκο από την πειραματική εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 επιχειρείται η σύνοψη της διπλωματικής εργασίας και η εξαγωγή συμπερασμάτων από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Με βάση τα πειραματικά αυτά δεδομένα και τους υπολογισμούς, μελετήθηκε η επίδραση της κάθε παραμέτρου στην απόδοση της αποθείωσης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε η επίδραση του ασβεστόλιθου στις αζωτούχες εκπομπές όπως το μονοξείδιο του αζώτου και το υποξείδιο του αζώτου.

Summary

The subject of this Diploma Thesis is the experimental study of the desulfurization mechanism during coal combustion on a lab-scale fluidized bed combustor. All the experiments took place at the lab-scale facility of the Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants, National Technical University of Athens.

The effect of different parameters on sulfur capture was investigated with a series of experiments. The concerned parameters are: particle size distribution (500-650 μm , 650-800 μm and 800-1000 μm) and quantity (40 gr, 80 gr and 120 gr) of added limestone, fluidization velocity (0,570 or 0,688 m/sec), bed temperature (845 or 875 $^{\circ}\text{C}$) and fuel (Polish lignite or Greek Xylite from the region of Florina). The two types of fuel differ a lot on their chemical composition as well as on their heating value. Polish lignite is a rich fuel, because its concentration of ash and moisture is quite low in comparison to xylite. Moreover, xylite's concentration of sulfur is rather high comparing to polish lignite.

It is concluded that finer particle size distribution (500-650 μm) and greater quantity of limestone, high fluidization velocity (0,688 m/sec), lower bed temperature ((845 $^{\circ}\text{C}$) improve the utilization of limestone for sulfur capture. Moreover, experiments carried out with Polish lignite present better desulfurization of the flue gases, due to lower concentration of ash and sulfur in the fuel. The experiments lasted either 5 hours or 2,5 hours. In addition to this, a model for the simulation of the SO_2 - limestone reaction has been developed. The analysis of the computational data gives useful conclusions for the diffusion of gaseous species (CO , SO_2 and O_2) throughout the particle as well as the overall conversion degree of CaO .

In Chapter 2, there is a description of the operation and advantages of fluidized bed combustion. Also, there is a categorization of fluidized beds depending on their aerodynamic behavior or operation pressure. Furthermore, the combustion mechanism of a single conventional solid fuel particle is described as well as the effect of limestone sorbent on the reduction of sulfur dioxide emissions from fluidized bed reactors. Emphasis is given on the effect of limestone in the emissions of nitrogenous pollutants, such as N_2O and NO_x .

In Chapter 3, there is a detailed description of the lab-scale atmospheric bubbling fluidized bed combustor which was used for the experiments carried out during the study. The main parts of the facility are the particle bed and the two cyclones, which capture flying ash. Also, the gas sampling/analytics system and the operative parameters are mentioned.

In Chapter 4, there is an extended presentation of the results, which derived from the analysis and evaluation of experimental data. The effect of different parameters (particle size distribution and quantity of added limestone, fluidization velocity, bed's temperature and fuel) on flue gas emissions - SO_2 , NO and N_2O - is examined. NO emissions show an increase, while

N₂O emissions are slightly reduced. The increase of N-fuel conversion is also studied with bed temperature and particle size distribution of limestone as parameters.

In Chapter 5, a model for the simulation of the SO₂ - limestone reaction is presented. The assumptions of the model are carefully reported as well as the equations of the model, which were solved with EES© (Engineering Equation Solver). The results of the simulation are exhibited and the progress of the diffusion of gaseous species throughout the particle is shown. Furthermore, the estimated (from the model) production of CaSO₄ is compared with the SEM analysis of a single particle. The coincidence of the computational data with SEM analysis of a particle from the lab-scale fluidized bed is quite satisfactory.

Finally, in Chapter 6 there are the synopsis of the diploma thesis and the conclusions that are exported from the analysis and evaluation of experimental data. Based on these data and the calculations performed, the influence of each parameter on sulfur capture is examined. Furthermore, the effect of limestone on nitrogenous emissions is also confirmed as well as the accuracy of the model presented for the SO₂-limestone reaction.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρική ενέργεια αποτελεί το πλέον πολύτιμο και απαραίτητο αγαθό για τον άνθρωπο. Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται ραγδαία αύξηση στις ενεργειακές απαιτήσεις, η οποία οφείλεται κυρίως στην άνοδο του βιοτικού επιπέδου σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού και την ανάπτυξη της βιομηχανίας. Η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών οδήγησε σε εκτεταμένη εκπομπή ρύπων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οξείδια του θείου (SO_x) και τα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10 μm (PM_{10}), στην ατμόσφαιρα λόγω της καύσης ιδιαίτερα ρυπογόνων καυσίμων όπως ο γαιάνθρακας.

Η ρύπανση λόγω ηλεκτροπαραγωγής διογκώνει τα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή και την καταστροφή του στρώματος του όζοντος. Έτσι, τα τελευταία 20 χρόνια, λόγω και της σταδιακής μείωσης των αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων, παρατηρείται μία στροφή προς την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον, αλλά και προς την έρευνα και ανάπτυξη νέων, πιο αποδοτικών τρόπων εκμετάλλευσης των διαθέσιμων συμβατικών στερεών καυσίμων. Συγχρόνως, ο προβληματισμός και η ανησυχία της παγκόσμιας κοινής γνώμης συντέλεσε στη θεσμοθέτηση και εφαρμογή πιο αυστηρής εθνικής, κοινοτικής και διεθνούς νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος καθίσταται. Οι δεσμεύσεις της Ελλάδας για περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως αυτές εκφράστηκαν μέσω του πρωτοκόλλου του Κιότο, συνέβαλλαν δραστικά στην αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας φιλικότερης προς το περιβάλλον.

Για την αντιμετώπιση των νέων απαιτήσεων στον ενεργειακό τομέα της χώρας, η Ελλάδα προέβη στη λήψη μίας σειράς μέτρων για τη βελτίωση του βαθμού απόδοσης των παλαιότερων μονάδων, στην εγκατάσταση νέων μονάδων καύσης στερεών καυσίμων υπερκρίσιμων χαρακτηριστικών ατμού με υψηλότερο βαθμό απόδοσης, στην εισαγωγή νέων μονάδων συνδυασμένου κύκλου υψηλού βαθμού απόδοσης που χρησιμοποιούν ως καύσιμο φυσικό αέριο, ενώ παράλληλα σημαντικές επενδύσεις πραγματοποιήθηκαν και στον τομέα των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ).

Παρόλα ταύτα, ο σημαντικός ρόλος των στερεών ακυσίμων στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής έχει παγιωθεί από το 1960 και ιδιαίτερα μετά την πρώτη ενεργειακή κρίση στα μέσα της δεκαετίας του 1970, και οφείλεται στην προσπάθεια της Ελλάδας για κάλυψη των διαρκώς αυξανομένων απαιτήσεων σε ηλεκτρική ενέργεια με χαμηλό και προπάντων σταθερό κόστος. Το διασυνδεδεμένο σύστημα παραγωγής της ηπειρωτικής χώρας εξακολουθεί να στηρίζεται κατά κύριο λόγο σε λιγνιτικές μονάδες παραγωγής ενέργειας, οι οποίες όμως στην πλειοψηφία τους είναι μεγάλης ηλικίας, ξεπερασμένης τεχνολογίας και χαμηλού βαθμού απόδοσης μονάδες [1]. Όλα τα παραπάνω καθιέρωσαν τον λιγνίτη ως το σπουδαιότερο καύσιμο στον τομέα της εγχώριας ηλεκτροπαραγωγής.

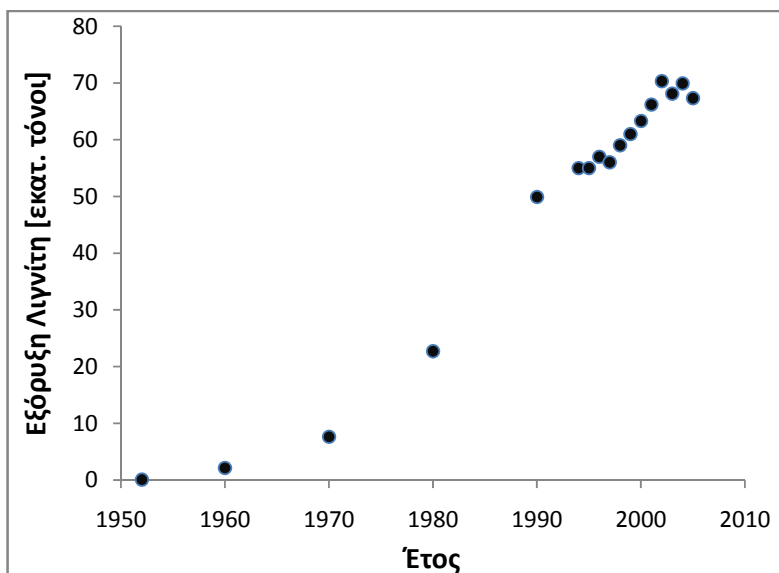
Τα σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα τα οποία ανακύπτουν από τη χρήση του, η εφαρμογή αυστηρότερης νομοθεσίας καθώς και ο ταχύς ρυθμός εξάντλησης των αποθεμάτων του καθιστούν επιτακτική την εξεύρεση αποδοτικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων αξιοποίησης του. Η αξιοποίηση της τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης αναδεικνύεται ως μία από τις πλέον αποδοτικές, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές αξιοποίησης στερεών καυσίμων, και ιδιαίτερα καυσίμων όπως τα ελληνικά στερεά καύσιμα τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, τέφρα και θείο και χαμηλή θερμογόνο ικανότητα.

1.1. Διαθεσιμότητα και Χαρακτηριστικά Ελληνικών Συμβατικών Στερεών Καυσίμων

Ο λιγνίτης βρίσκεται σε αφθονία στο υπέδαφος της Ελλάδας, κυρίως στις περιοχές της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης. Η Ελλάδα κατέχει τη δεύτερη θέση σε παραγωγή λιγνίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την έκτη θέση παγκοσμίως. Τα συνολικά αποθέματα υπολογίζονται σε 6,8 δισ. τόνους, εκ των οποίων περίπου τα 4 δισ. θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα με βάση τα σημερινά τεχνολογικά και οικονομικά δεδομένα. Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει τις περιοχές με κοιτάσματα λιγνίτη, τα αντίστοιχα αποθέματα που διαθέτουν και ορισμένα τυπικά χαρακτηριστικά των διαφόρων κοιτασμάτων [2]. Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει την συνολική εξόρυξη λιγνίτη για το χρονικό διάστημα 1952-2005 [3].

Πίνακας 1.1: Τυπικά χαρακτηριστικά των ελληνικών λιγνιτών [2], [4], [5]

Περιοχή	Εκμεταλλεύσιμα Αποθέματα εκ. τόνοι	Υγρασία [%]	Τέφρα επί ξηρού [%]	Κατώτερα Θερμιδογόνος Ικανότητα	Περιεκτικότητα σε θείο [%]
Πτολεμαΐδα - Αμύνταιου	2.100	56	40	1300	0,4
Φλώρινας	235	38	42	1800	0,7
Δράμας	970	58	41	1050	0,1
Ελασσόνας	135	43	27	2250	N/A
Μεγαλόπολης	390	56	42	1040	1,2
Σύνολο	3.830				



Σχήμα 1.1: Συνολική εξόρυξη λιγνίτη, 1952-2005 [3]

Με βάση τα συνολικά αποθέματα και τον αναμενόμενο ρυθμό κατανάλωσης στο μέλλον, υπολογίζεται ότι στην Ελλάδα οι ποσότητες λιγνίτη επαρκούν για τα επόμενα 50 χρόνια [4]. Παρατηρείται επίσης μία διαφοροποίηση στη σύσταση των διαφόρων κοιτασμάτων λιγνίτη. Το ποσοστό υγρασίας ποικίλει από 38-58 % και το ποσοστό τέφρας επί ξηρού από 27-42 %. Η περιεκτικότητά τους σε θείο κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1,2 % [5]. Η θερμογόνος ικανότητά τους είναι χαμηλή, 1040-2250 kcal/kg, γεγονός το οποίο τα καθιστά από τα φτωχότερα καύσιμα παγκοσμίως που αξιοποιούνται για ηλεκτροπαραγωγή. Η παραγωγή λιγνίτη παρουσιάζει ραγδαία αύξηση στο χρονικό διάστημα 1952-2005. Για το διάστημα μετά το 2000, με την εισαγωγή μονάδων φυσικού αερίου καθώς και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας -κυρίως υδροηλεκτρικοί σταθμοί και αιολικά πάρκα- παρατηρείται μία σταθεροποίηση της παραγωγής λιγνίτη περίπου στους 68,5 εκ. τόνους ανά έτος.

1.2. Αξιοποίηση Συμβατικών Καυσίμων στην Ηλεκτροπαραγωγή

Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει την εγκατεστημένη ισχύ της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η. Α.Ε.), η οποία διαθέτει 8 λιγνιτικούς θερμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΘΗΣ) που είναι εγκατεστημένοι στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας και της Μεγαλόπολης [4]. Οι σταθμοί αυτοί αποτελούν το 49,5% της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος του διασυνδεδεμένου δικτύου της Ελλάδας και το 43,5% της συνολικά εγκατεστημένης ισχύος [4], [6].

Πίνακας 1.2: Εγκατεστημένη ισχύς σταθμών Δ.Ε.Η. σε MW_{el} (στοιχεία 31/12/2005) [4]

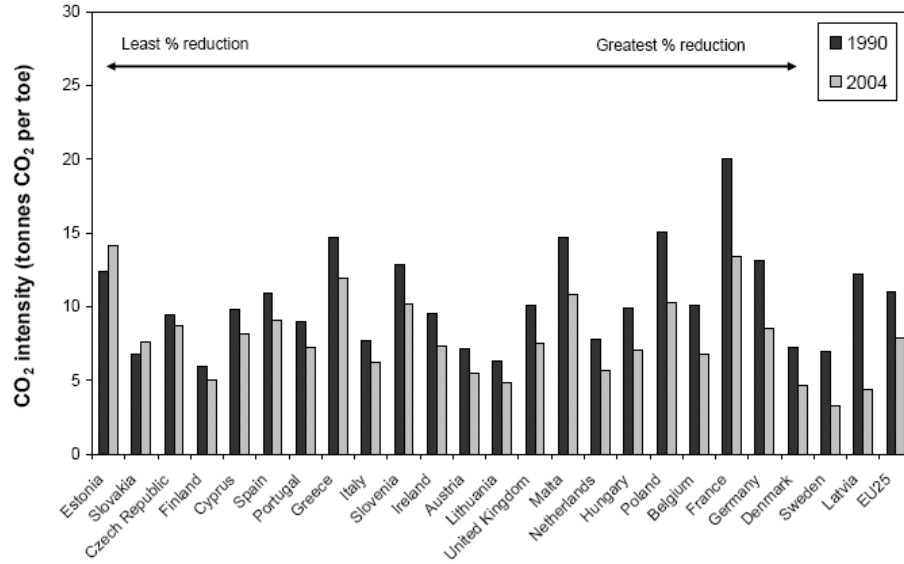
	Θ.Η.Σ.				ΥΗΣ*	ΑΠΕ**	ΣΥΝΟΛΟ
	Λιγνιτικές Μονάδες	Πετρελαϊκές Μονάδες	Μονάδες Φυσικού Αερίου	Σύνολο Θ.Η.Σ.			
Διασυνδεδεμένο	5.288	750	1.581	7.691	3.060	7	10.686
Κρήτη, Ρόδος & λοιπά αυτόνομα νησιά	-	1.559	-	1.559	1	30	1.590
ΣΥΝΟΛΟ	9.178				3.061	37	12.276
* Υδροηλεκτρικοί Σταθμοί ** Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας							

Οι λιγνιτικοί ΘΗΣ της Δ.Ε.Η., λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, λειτουργούν ως μονάδες βάσης, στοιχείο που συνεπάγεται την λειτουργία τους για περισσότερες από 7000 ώρες ανά έτος και την κάλυψη του 60% των αναγκών της χώρας σε ηλεκτρική ενέργεια.

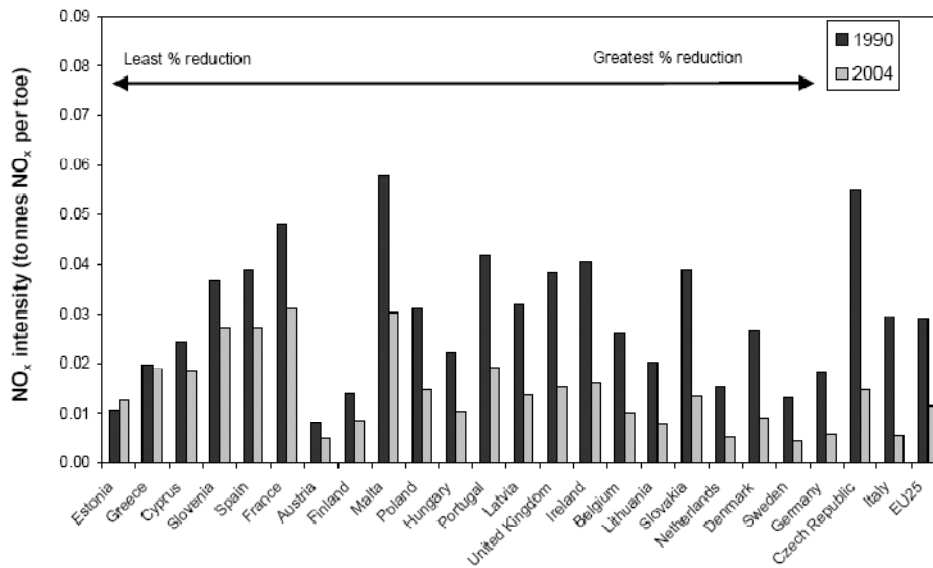
1.3. Εκπομπή Ρύπων κατά την Ηλεκτροπαραγωγή

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση συμβατικών στερεών καυσίμων συνεπάγεται την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Οι κυριότεροι ρύποι είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οξείδια του θείου (SO_x) και τα εκπεμπόμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $10\mu m$ (PM10). Στα Σχήματα

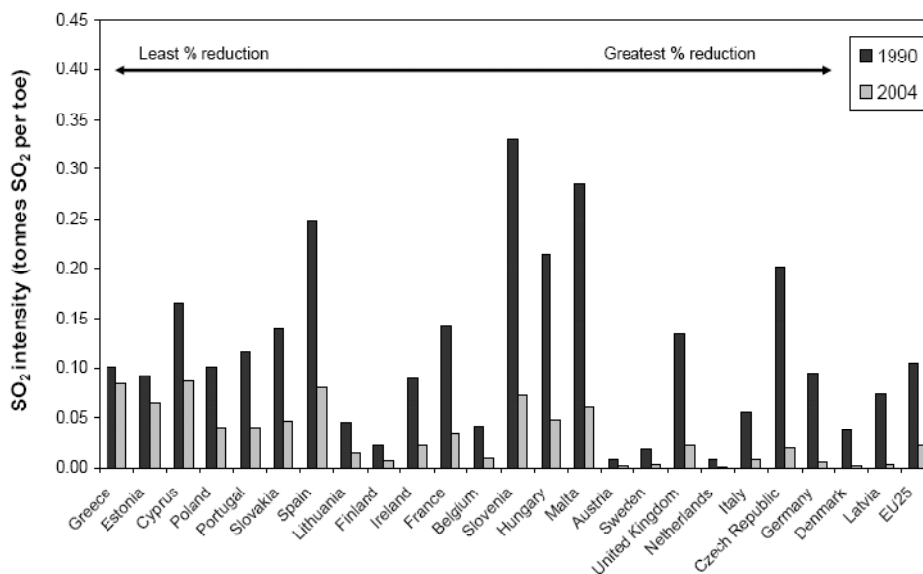
1.2, 1.3 και 1.4 παρουσιάζονται για τα έτη 1990 και 2004 οι εκπομπές CO₂, NO_x και SO_x αντίστοιχα [7] από τους ΘΗΣ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης που χρησιμοποιούν συμβατικά στερεά καύσιμα.



Σχήμα 1.2: Εκπομπές CO₂ για τις χώρες της Ε.Ε., 1990 και 2004 [8]



Σχήμα 1.3: Εκπομπές NO_x για τις χώρες της Ε.Ε., 1990 και 2004 [8]



Σχήμα 1.4: Εκπομπές SO₂ για τις χώρες της E.E., 1990 και 2004 [8]

Οι υψηλές εκπομπές CO₂ των ελληνικών λιγνιτικών σταθμών οφείλεται τόσο στη χαμηλή ποιότητα των χρησιμοποιούμενων καυσίμων, όσο και στην παλαιότητα των μονάδων, γεγονός το οποίο επιδρά άμεσα στον βαθμό απόδοσης αυτών. Ο περιορισμός των εκπομπών CO₂ για το διάστημα 1990-2004 οφείλεται στην εισαγωγή νέων μονάδων υψηλότερου βαθμού απόδοσης (Αγ. Δημήτριος V, Μεγαλόπολη IV και Φλώρινα), στη λήψη πρόσθετων μέτρων για την αύξηση του βαθμού απόδοσης των παλαιότερων μονάδων καθώς και στην εισαγωγή του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή. Αντίστοιχα, οι υψηλές εκπομπές NO_x από τους ελληνικούς λιγνιτικούς ΘΗΣ καταδεικνύουν την παντελή έλλειψη μέτρων για τον περιορισμό τους. Η χρήση λιγνιτών μεγάλης περιεκτικότητας σε CaO στην τέφρα τους, όπως ο λιγνίτης της περιοχής της Πτολεμαΐδας, καθιστά την τοποθέτηση μονάδων αποθείωσης καυσαερίων οικονομικά ασύμφορη. Παράλληλα, η τοποθέτηση μονάδων αποθείωσης στους σταθμούς της Μελίτης-Φλώρινας και της Μεγαλόπολης IV καθώς και η εισαγωγή του φυσικού αερίου στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής συνέβαλλαν στον περιορισμό των εκπομπών SO₂.

Ο Πίνακας 1.3 παρουσιάζει τις εκπομπές των ρύπων CO₂, NO_x, SO_x και PM₁₀ από κάθε λιγνιτικό ΘΗΣ της ΔΕΗ ΑΕ και τις συνολικές εκπομπές ρύπων στην Ελλάδα [7] [9]. Παρατηρείται ότι το ποσοστό των ΘΗΣ στις συνολικές εκπομπές αέριων ρύπων είναι αρκετά σημαντικό. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι λιγνιτικοί ΘΗΣ της Μεγαλόπολης (μονάδες I, II και III) ευθύνονται για το 50% των εκπομπών SO_x στην Ελλάδα.

Πίνακας 1.3: Εκπομπές ρύπων λιγνιτικών σταθμών παραγωγής ενέργειας (στοιχεία 2006) [7], [9]

Θ.Η.Σ.	Διοξείδιο του άνθρακα, CO ₂ x 10 ⁶ τόνοι	Οξείδια του αζώτου, NO _x x 10 ³ τόνοι	Οξείδια του θείου, SO _x x 10 ³ τόνοι	Σωματίδια d<10 μm PM10 x 10 ³ τόνοι
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ Μονάδες I, II, III	4,61	3,38	209,00	6,55
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ Μονάδα IV	2,7	2,87	33,70	0,46
ΑΓΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	13,50	21,60	6,95	19,90
ΑΜΥΝΤΑΙΟ	4,67	7,50	35,80	1,83
ΚΑΡΔΙΑΣ	11,00	19,90	11,70	4,56
ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑ	5,14	7,64	14,00	4,05
ΦΛΩΡΙΝΑ	2,63	1,99	3,01	0,24
Συνολικές εκπομπές στον αέρα από Θ.Η.Σ.	44,25	64,88	314,16	37,59
Συνολικές εκπομπές στον αέρα	70,02	150,49	442,22	41,66
% Θ.Η.Σ. επί των συνολικών εκπομπών	63%	43%	71%	91%

1.4. Τεχνολογία Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη είναι η πιο πολλά υποσχόμενη τεχνολογία «καθαρής» καύσης άνθρακα [10]. Φτωχά καύσιμα, όπως ο λιγνίτης, η βιομάζα και η λυματολάσπη, αξιοποιούνται καλύτερα σε ρευστοποιημένη κλίνη απ' ό τι σε συμβατικές εγκαταστάσεις. Οι εγκαταστάσεις ρευστοποιημένων κλινών μπορούν να καταναλώνουν καύσιμα με μεγάλες διακυμάνσεις στην ποιότητά τους (π.χ. θερμογόνος ικανότητα και περιεκτικότητα σε υγρασία, τέφρα, πτητικά, άνθρακα, θείο, κ.α.) και να μην υπερβαίνουν τα θεσμοθετημένα όρια εκπομπών.

Σε εγκαταστάσεις κονιορτοποιημένου καυσίμου, οι θερμοκρασίες λειτουργίας ποικίλλουν από 1300-1700 °C, σε αντίθεση με τις εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης όπου η καύση πραγματοποιείται μεταξύ 800 και 900 °C. Συνεπώς, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου είναι μειωμένες, λόγω απουσίας θερμικών NO_x. Η προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη σωματιδίων επιτρέπει την *in situ* δέσμευση του θείου σε CaSO₄. Παρ' όλα αυτά, οι εκπομπές υποξειδίου του αζώτου αυξάνονται λόγω της καταλυτικής δράσης του ασβεστόλιθου στον σχηματισμό N₂O

[10], [11], [12]. Ο Πίνακας 1.4 συγκρίνει την καύση κονιορτοποιημένου καυσίμου και την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη [10].

Πίνακας 1.4: Σύγκριση τεχνολογιών κονιορτοποιημένου καυσίμου και ρευστοποιημένης κλίνης [10]

Παράμετρος	Καύση Κονιορτοποιημένου Καυσίμου	Καύση σε Ρευστοποιημένη Κλίνη
Θερμοκρασία Καύσης	Υψηλή 1300-1700 °C	Χαμηλή 800-900 °C
Βαθμός Απόδοσης	33-35 %	36-40%
Εκπομπές SO ₂	100	10
Εκπομπές NO _x	100	25
Προέλευση NO _x	Θερμικά NO _x και NO _x καυσίμου	NO _x καυσίμου
Κόστος ηλεκτροπαραγωγής	100	90

Παρατηρείται ότι ο βαθμός απόδοσης είναι μεγαλύτερος για καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη, καθώς επίσης οι εκπομπές SO₂ και NO_x είναι αντίστοιχα 90% και 75% χαμηλότερες από αυτές σε συμβατική εγκατάσταση κονιορτοποιημένου καυσίμου. Λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών δεν σχηματίζονται θερμικά NO_x, ενώ το κόστος ηλεκτροπαραγωγής μπορεί να είναι πιο προσιτό από τις συμβατικές μονάδες.

1.5. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η πειραματική διερεύνηση του μηχανισμού αποθείωσης σε πειραματική εγκατάσταση καύσης τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης. Μελετάται η δυνατότητα *in situ* δέσμευσης του θείου με προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη σωματιδίων και αναλύεται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αποθειωτική ικανότητα του ασβεστόλιθου.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν για την επίδρασή τους στην αποθειωτική δράση του ασβεστόλιθου είναι οι εξής:

- Το χρησιμοποιούμενο καύσιμο (Πολωνικός λιγνίτης ή Ελληνικός ξυλίτης),
- Η κοκκομετρία (500-650 μm , 650-800 μm και 800-1000 μm) και η ποσότητα (40 gr, 80 gr και 120 gr) του ασβεστόλιθου ελληνικής προέλευσης από την περιοχή της Κοζάνης,
- Η ταχύτητα ρευστοποίησης (0,570 ή 0,688 m/sec),
- Η θερμοκρασία της κλίνης (845 ή 875 °C).

Επίσης, μελετάται η επίδραση του ασβεστόλιθου στη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αζωτούχες εκπομπές N_2O και NO , ενώ εξετάζεται η αύξηση της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου με παραμέτρους την θερμοκρασία της κλίνης και την κοκκομετρία του ασβεστόλιθου. Τα εργαστηριακά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων του Εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Εγκαταστάσεων.

Τέλος, αναπτύσσεται μοντέλο προσομοίωσης της αντίδρασης του SO_2 με τον ασβεστόλιθο και πραγματοποιούνται υπολογισμοί για την εκτίμηση της διάχυσης των αερίων CO , SO_2 και O_2 μέσα σε ένα κόκκο ασβεστόλιθο καθώς επίσης και η εξέλιξη της δέσμευσης του θείου συναρτήσει του χρόνου για επιμέρους όγκους αναφοράς στον κόκκο.

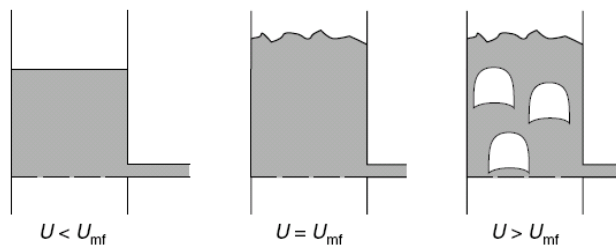
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

2. ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

Ρευστοποίηση καλείται η αιώρηση των στερεών σωματιδίων μίας κλίνης, η οποία οφείλεται στη ροή αερίου ρεύματος. Η έντονη ανάδευση του στερεού υλικού και η καλή επαφή μεταξύ αερίου ρεύματος και σωματιδίων δημιουργούν ένα ισοθερμοκρασιακό σύστημα με ικανοποιητική μεταφορά μάζας. Η ρευστοποιημένη κλίνη σωματιδίων είναι ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, ξήρανση προϊόντος, ανάδευση στερεών ή μεταφορά θερμότητας [13].

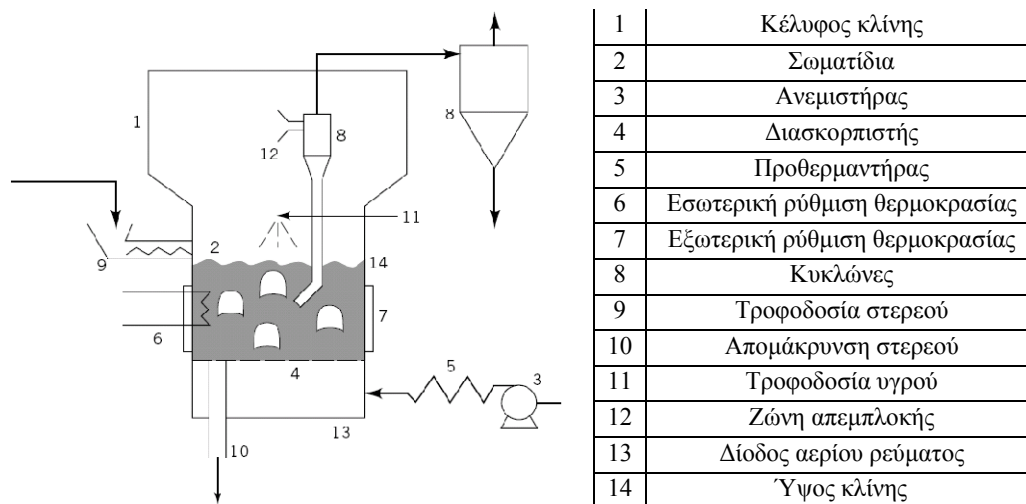
Το Σχήμα 2.1 παρουσιάζει την βασική αρχή της ρευστοποιημένης κλίνης [13]. Η ταχύτητα του αερίου, που διέρχεται από την ρευστοποιημένη κλίνη όταν αυτή είναι κενή υλικού, καλείται ελεύθερη ταχύτητα U . Για χαμηλές ταχύτητες αερίου ρεύματος, τα σωματίδια δεν κινούνται. Αυτή είναι η περίπτωση της στατικής κλίνης (Σχήμα 2.1 αριστερά). Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα του αερίου ρεύματος, η πτώση πίεσης αυξάνεται έως ότου η δύναμη άνωσης πάνω στο κάθε σωματίδιο ξεπεράσει το βάρος αυτού. Σε αυτό το σημείο, η κλίνη υφίσταται ελάχιστη ρευστοποίηση και η συγκεκριμένη ταχύτητα του αερίου ρεύματος καλείται ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης, U_{mf} . Σε αυτή την περίπτωση, η κλίνη διαστέλλεται και τα σωματίδια είναι ελεύθερα να μετακινούνται (Σχήμα 2.1 κέντρο). Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται περαιτέρω, δημιουργούνται φυσαλίδες. Η κίνηση των στερεών είναι περισσότερο έντονη και η κλίνη διαστέλλεται ακόμα περισσότερο, λόγω του όγκου των φυσαλίδων (Σχήμα 2.1 δεξιά). Μετά την επίτευξη ρευστοποίησης, η κλίνη σωματιδίων έχει συμπεριφορά ρευστού [13].



Σχήμα 2.1: Βασική αρχή ρευστοποιημένης κλίνης [13]

Το Σχήμα 2.2 παρουσιάζει μία ρευστοποιημένη κλίνη, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές [13]. Το αέριο ρευστοποίησης εισάγεται στην κλίνη

μέσω του διασκορπιστή, ο οποίος είναι μία βάση με οπές. Το επίπεδο όπου φθάνουν τα σωματίδια καλείται ύψος κλίνης, ενώ ο υπόλοιπος χώρος πάνω από αυτό καλείται ζώνη απεμπλοκής. Κυκλώνες, που είτε περιέχονται στην κλίνη σωματιδίων είτε βρίσκονται έξω από αυτήν, χρησιμεύουν ώστε να απομακρύνονται σωματίδια από το ρεύμα αερίου που εξέρχεται από την κλίνη. Τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να επιστραφούν στην κλίνη.



Σχήμα 2.2: Εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης [13]

Όταν πραγματοποιείται καύση μέσα σε μία ρευστοποιημένη κλίνη ισχύει η ίδια βασική αρχή της ρευστοποίησης. Συνήθως, η θερμοκρασία και η πίεση της κλίνης κυμαίνονται μεταξύ 800-900 °C και 1-20 bar, αντίστοιχα. Η κλίνη σωματιδίων περιέχει μη-αναφλέξιμο, αδρανές υλικό. Το καύσιμο τροφοδοτείται στην κλίνη και σύντομα αρχίζει το φαινόμενο της καύσης. Για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της καύσης, τα σωματίδια που δεσμεύονται στους κυκλώνες επιστρέφουν στην κλίνη προκειμένου να καούν όλα τα σωματίδια καυσίμου. Οι ρευστοποιημένες κλίνες είναι ιδανικές για την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο, καθώς αυτό μπορεί να δεσμευθεί από κόκκους ασβεστόλιθου που προστίθενται στην κλίνη σωματιδίων [14].

2.1 Πλεονεκτήματα Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της καύσης στερεών καυσίμων σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης έναντι των συμβατικών εγκαταστάσεων καύσης κονιορτοποιημένου καυσίμου είναι τα ακόλουθα [15], [16], [17]:

- Οι μονάδες καύσης ρευστοποιημένης κλίνης παρουσιάζουν μεγάλη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου, καθώς έχουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης μεγάλου εύρους καυσίμων διαφορετικής χημικής σύστασης, θερμογόνου ικανότητας, και περιεκτικότητας σε τέφρα και υγρασία. Επομένως, παρέχεται η δυνατότητα λειτουργίας της μονάδας με καύσιμα τα οποία είναι διαθέσιμα σε χαμηλό κόστος.
- Οι κόκκοι του καυσίμου κατά την είσοδο τους στην κλίνη περιβάλλονται από πυρακτωμένα σωματίδια αδρανούς υλικού, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει ένα ιδανικό περιβάλλον καύσης. Το περιβάλλον αυτό επιτρέπει την άριστη αξιοποίηση καυσίμων, χαμηλής θερμογόνου ικανότητας και μεγάλης περιεκτικότητας σε τέφρα και υγρασία, όπως οι ελληνικοί λιγνίτες, βιομάζα και αστικά απορρίμματα.
- Λόγω του ιδανικού περιβάλλοντος καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη οι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας και μάζας είναι αρκετά υψηλότεροι συγκριτικά με λέβητες κονιορτοποιημένου καυσίμου. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την καύση κόκκων καυσίμου μεγάλων διαστάσεων, που μπορούν να φτάσουν έως και τα 10mm, χωρίς να απαιτείται προξήρανση. Περιορίζονται με τον τρόπο αυτό οι απαιτήσεις προετοιμασίας του καυσίμου και μειώνεται η ιδιοκατανάλωση των μονάδων και τελικά, αυξάνεται ο καθαρός βαθμός απόδοσης τους.
- Οι υψηλοί ρυθμοί μετάδοσης θερμότητας στην κλίνη σωματιδίων έχουν ως συνέπεια τη μείωση των απαιτούμενων επιφανειών συναλλαγής, γεγονός το οποίο επιτρέπει αντίστοιχη μείωση των διαστάσεων του ατμοπαραγωγού με διατήρηση σταθερής της παραγόμενης ισχύος. Συνιστά δε σημαντικό πλεονέκτημα για ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση.
- Το πυρακτωμένο αδρανές υλικό αλλά και οι υψηλοί ρυθμοί μετάδοσης θερμότητας και μάζας επιτρέπουν τη βελτιστοποίηση του βαθμού απόδοσης της καύσης, ο οποίος μπορεί να ξεπεράσει το 99% σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας.
- Η έντονη ανάμιξη της πυκνής φάσης της κλίνης επιτρέπει τη διατήρηση ισοθερμοκρασιακών συνθηκών στην κλίνη.
- Οι χαμηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται (800-900 °C) επιτρέπουν τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου, NO_x, σε χαμηλότερα επίπεδα από αντίστοιχες μονάδες

κονιορτοποιημένου καυσίμου. Τυπικές τιμές εκπομπών οξειδίων του αζώτου από εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης είναι από 85 έως 130 mg/MJ. Σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας η τιμή αυτή μπορεί να περιοριστεί κάτω από τα 20 mg/MJ.

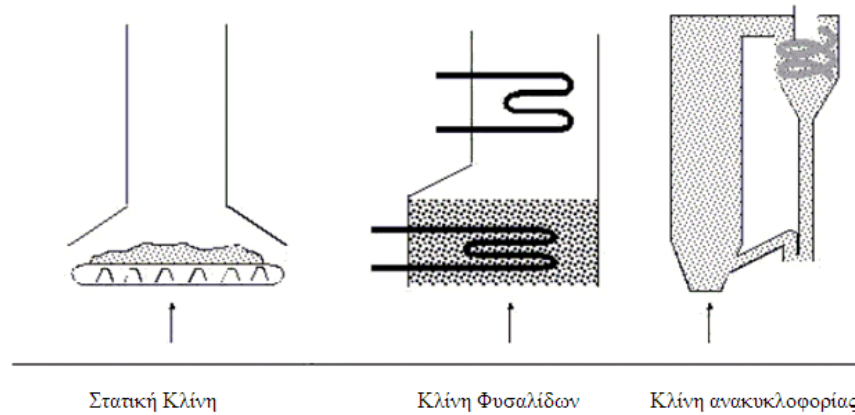
- Η χρήση προσθέτων, όπως ασβεστόλιθου ή δολομίτη, στο εσωτερικό της κλίνης επιτρέπει τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου και περιορισμό των αζωτούχων εκπομπών χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες διατάξεις καθαρισμού των καυσαερίων, οι οποίες αυξάνουν το κόστος των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής και μειώνουν το συνολικό βαθμό απόδοσης τους.
- Η θερμοκρασία στην κλίνη είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης της τέφρας με αποτέλεσμα να αποφεύγονται συσσωματώσεις και επικαθίσεις στις επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας.

2.2 Κατάταξη Ρευστοποιημένων Κλινών

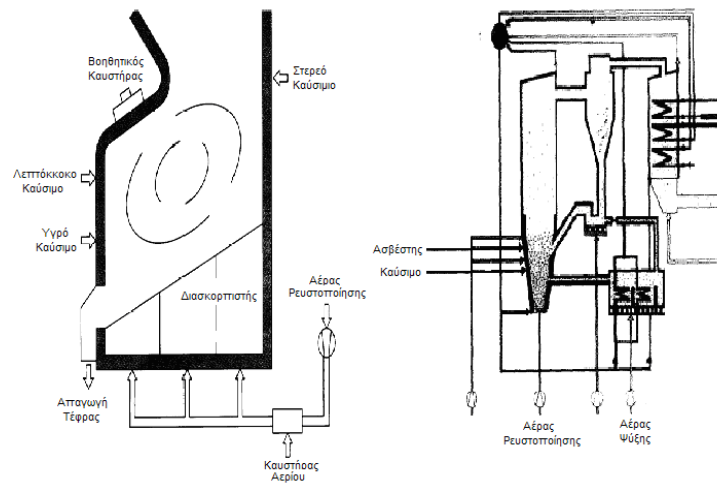
Γενικά, η κατάταξη των ρευστοποιημένων κλινών με βάση την αεροδυναμική συμπεριφορά των σωματιδίων που περιέχονται σε αυτές έχει ως εξής:

- Στατική ρευστοποιημένη κλίνη (**Stationary Fluidized Bed Combustion, SFBC**), όπου η ελεύθερη ταχύτητα, U , του αερίου ρεύματος είναι μικρότερη από την ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης, U_{mf} , των σωματιδίων της κλίνης. Συνεπώς, η κλίνη αυτή είναι συμπαγής (Σχήμα 2.3 αριστερά), ενώ στην ελεύθερη επιφάνειά της παρατηρούνται ρωγμές λόγω της διέλευσης του αέρα.
- Ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδων (**Bubbling Fluidized Bed Combustion, BFBC**), όπου η ταχύτητα του αερίου ρεύματος είναι παραπλήσια της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης. Το αέριο σχηματίζει φυσαλίδες, οι οποίες επιτρέπουν την ανάδευση της κλίνης (Σχήμα 2.3 κέντρο). Οι ταχύτητες αερίου ρεύματος κυμαίνονται από 1.00-2.70 m/s και εξαρτώνται άμεσα από την κοκκομετρία του αδρανούς υλικού και την πίεση λειτουργίας της εγκατάστασης [12].
- Ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας (**Circulating Fluidized Bed Combustion, CFBC**), όπου η ταχύτητα του αερίου ρεύματος είναι υψηλότερη από την ελάχιστη ταχύτητα

ρευστοποίησης (Σχήμα 2.3 δεξιά). Το αδρανές υλικό που βρίσκεται στον πυθμένα της κλίνης καταλαμβάνει μόλις 5-20% του όγκου της κλίνης. Απαιτούνται κυκλώνες για τη συλλογή των ιπτάμενων σωματιδίων και την επιστροφή αυτών πίσω στην κλίνη. Φυσικά, είναι πιο δαπανηρές εγκαταστάσεις αλλά έχουν σημαντικά προτερήματα όπως η πολύ καλή ανάμιξη των στερεών και του αερίου ρευστοποίησης. Οι ταχύτητες στις κλίνες ανακυκλοφορίας κυμαίνονται από 3.70-7.30 m/s [12]. Οι ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας διακρίνονται σε κλίνες με εσωτερική ή με εξωτερική ανακυκλοφορία. Το Σχήμα 2.4 παρουσιάζει τυπικές διατάξεις με εσωτερική και με εξωτερική ανακυκλοφορία.



Σχήμα 2.3: Ρευστοποιημένες κλίνες με βάση την αεροδυναμική συμπεριφορά τους [18]

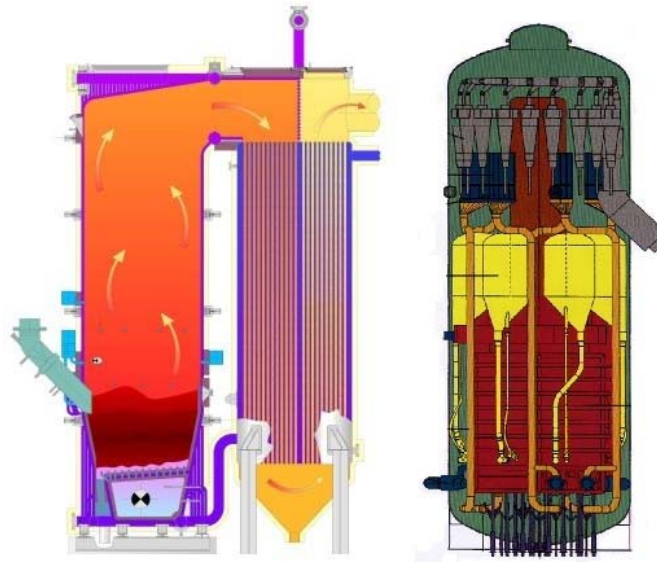


Σχήμα 2.4: Τυπική διάταξη ρευστοποιημένης κλίνης με εσωτερική (αριστερά) και εξωτερική (δεξιά) ανακυκλοφορία [15]

Επίσης, οι ρευστοποιημένες κλίνες μπορούν να διαχωριστούν με βάση την πίεση λειτουργίας τους σε:

- Ατμοσφαιρικές ρευστοποιημένες κλίνες (**Atmospheric Fluidized Bed Combustion, AFBC**)
- Ρευστοποιημένες κλίνες υπό πίεση (**Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC**)

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται μία εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης και μία ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση [15].



Σχήμα 2.5: Τυπική διάταξη ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης (αριστερά) και ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση (δεξιά) [15]

2.3 Κυριότερα Είδη Ρευστοποιημένων Κλινών

2.3.1 Ρευστοποιημένη Κλίνη Φυσαλίδων

Στην περίπτωση της ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων, το πυκνό τμήμα της κλίνης αποτελείται τόσο από αδρανές υλικό όσο και από άκαυστο καύσιμο, τέφρα και πρόσθετα αποθείωσης. Το ύψος της κλίνης είναι ο μόνος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την πτώση πίεσης. Για τη διατήρηση της πτώσης πίεσης εντός των επιτρεπτών ορίων συνίσταται η διατήρηση σταθερού ύψους της κλίνης, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την προσθαφαίρεση υλικού ανά τακτά χρονικά διαστήματα [12]. Σε ορισμένες εγκαταστάσεις μέρος του αδρανούς

υλικού το οποίο απομακρύνεται από την κλίνη επαναφέρεται σε αυτήν αφού πρώτα διαχωριστεί από τις διάφορες ακαθαρσίες [12], [15].

Η ταχύτητα του αερίου ρευστοποίησης κυμαίνεται από 1.50-2.70 m/s για ατμοσφαιρικές κλίνες και από 1.00-1.20 m/s για κλίνες υπό πίεση και εξαρτάται άμεσα από χαρακτηριστικά, όπως η κοκκομετρία, του αδρανούς υλικού που χρησιμοποιείται [12]. Η παροχή του αερίου ρευστοποίησης είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την απαιτούμενη παροχή για την επίτευξη ελάχιστης ρευστοποίησης. Το αέριο σχηματίζει φυσαλίδες, οι οποίες επιτρέπουν την ανάδευση της κλίνης και τη διαμόρφωση ομοιόμορφης κατανομής θερμοκρασίας σε αυτήν. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την επίτευξη υψηλών ρυθμών μεταφοράς θερμότητας από την κλίνη προς τα σωματίδια του καυσίμου, κάτι το οποίο οδηγεί στην αποτελεσματική καύση τους [12].

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας της ρευστοποιημένης κλίνης επιτυγχάνεται είτε με την ύπαρξη υδρόψυκτων τοιχωμάτων είτε με εμβαπτισμένους υδραυλούς στο πυκνό τμήμα της κλίνης. Επιπλέον επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας τοποθετούνται στη διαδρομή του καυσαερίου. Η θερμοκρασία των καυσαερίων κατά την έξοδο τους στην ατμόσφαιρα είναι μικρότερη από 200 °C. Οι υδραυλοί που βρίσκονται εμβαπτισμένοι στο πυκνό τμήμα της κλίνης φέρουν σε ορισμένες περιπτώσεις μονάδων έντονα σημάδια διάβρωσης [12].

Η εμπειρία των τελευταίων δεκαετιών έχει αποδείξει ότι η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων είναι κατάλληλη για την καύση «δύσκολων» καυσίμων, όπως καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα ή/και υγρασία, διάφοροι τύποι αστικών στερεών υπολειμμάτων και καύσιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικά. Για το λόγο αυτό η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων παραμένει ανταγωνιστική παρά την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, οι οποίες παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερο βαθμό απόδοσης [1], [15].

Έως σήμερα έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως αρκετές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, που κάνουν χρήση της τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων, με ισχύ από μερικά MW_{el} έως και 300 MW_{el}. Η πλειοψηφία των εγκαταστημένων μονάδων έχει δυναμικό από 3-100 MW_{el} ενώ μικρότερος αριθμός μονάδων έχει δυναμικό μεταξύ 150 και 300 MW_{el} [12]. Οι περισσότερες μονάδες χρησιμοποιούν ως κύριο καύσιμο τον γαιάνθρακα, αλλά σημαντικός αριθμός μονάδων χρησιμοποιεί ως καύσιμο βιομάζα είτε αποκλειστικά είτε σε συνδυασμό με γαιάνθρακα [1].

2.3.2 Ρευστοποιημένη Κλίνη Ανακυκλοφορίας

Στην περίπτωση της ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας η ταχύτητα ρευστοποίησης κυμαίνεται από 3.70-7.30 m/s για ατμοσφαιρικές κλίνες και από 3.70-4.50 m/s για κλίνες υπό πίεση. Επίσης, ο μέσος χρόνος παραμονής των σωματιδίων κυμαίνεται από 7 έως 10 sec, ανάλογα με την εγκατεστημένη τεχνολογία [12], [13], [16]. Οι υψηλές ταχύτητες οφείλονται κατά κύριο λόγο στην παροχή πρωτεύοντα αέρα ρευστοποίησης στο κατώτερο τμήμα της κλίνης διαμέσου του διασκορπιστή και αποτελούν την πιο καθοριστική παράμετρο για τον σχεδιασμό εγκατάστασης συγκεκριμένης ονομαστικής ισχύος. Η πτώση πίεσης στην περιοχή της πυκνής κλίνης είναι ανεξάρτητη της παροχής αέρα ρευστοποίησης σε αντίθεση με τις ρευστοποιημένες κλίνες φυσαλίδων [12], [13].

Η ροή στη ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας είναι τυρβώδης, άρα επιτρέπεται η καλύτερη ανάδευση του αδρανούς υλικού. Συνεπώς, αυξάνεται ο συντελεστής μετάδοσης θερμότητας και βελτιώνεται η καύση. Παράλληλα, λόγω της έντονης ανάδευσης του υλικού της κλίνης, η κατανομή θερμοκρασίας καθ' ύψος της ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας είναι ομοιόμορφη σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στην κλίνη φυσαλίδων [13].

Εφόσον η ταχύτητα ρευστοποίησης είναι υψηλή, πλήθος στερεών σωματιδίων όπως τέφρα, άκαυστο καύσιμο αλλά και αδρανές υλικό, συμπαρασύρεται από το αέριο ρευστοποίησης και διαφεύγει από τον αντιδραστήρα. Για τη δέσμευση των σωματιδίων αυτών απαιτείται η χρήση ενός ή περισσότερων φυγοκεντρικών διαχωριστών. Τα σωματίδια που δεσμεύονται από τους φυγοκεντρικούς διαχωριστές επιστρέφουν στο κατώτερο τμήμα της κλίνης. Κατ' αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων του καυσίμου στην κλίνη, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές ακαύστων, και κατ' επέκταση βελτιώνεται ο συνολικός βαθμός απόδοσης της καύσης, ο οποίος στις συνήθεις εφαρμογές είναι υψηλότερος του 99% και διατηρείται σταθερός για καύσιμα διαφορετικής σύστασης [1], [13], [16] εξασφαλίζοντας ευελιξία στην τροφοδοσία της μονάδας. Ταυτόχρονα, επιτυγχάνεται η διατήρηση της ποσότητας του αδρανούς υλικού αλλά και η βέλτιστη αξιοποίηση των ασβεστολιθικών προσθέτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του θείου.

Η ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου σε μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας επιτρέπει στον διαχειριστή τους να επιλέγει καύσιμα τα οποία είναι άμεσα

διαθέσιμα και σε συμφέρουσα τιμή. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη και οικονομικά συμφέρουσα λειτουργία της μονάδας, στοιχείο αρκετά σημαντικό τόσο στην ηλεκτροπαραγωγή όσο και στη βιομηχανία, όπου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας [16].

Η θερμοκρασία της κλίνης ελέγχεται με τη βοήθεια υδρόψυκτων τοιχωμάτων. Όσο αυξάνεται το μέγεθος της μονάδας τόσο αυξάνονται οι απαιτήσεις ψύξης της και απαιτείται η εγκατάσταση πρόσθετων εναλλακτών θερμότητας. Λόγω του έντονα διαβρωτικού περιβάλλοντος στο κατώτερο τμήμα, όπου η κλίνη είναι αρκετά πυκνή αποφεύγεται η τοποθέτηση υδραυλών. Πρόσθετες διατάξεις συναλλαγής θερμότητας τοποθετούνται σε υψηλότερα σημεία όπου παρά την υψηλή ταχύτητα των καυσαερίων η τάση για διάβρωση των επιφανειών των εναλλακτών είναι μειωμένη λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης και κοκκομετρίας των σωματιδίων [12], [13], [19]. Σε ορισμένες εφαρμογές, για τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας της κλίνης, μέρος της θερμότητας των ανακυκλοφορούντων σωματιδίων απάγεται σε δευτερεύουσα κλίνη φυσαλίδων, προτού αυτά επιστρέψουν στο κατώτερο τμήμα της κλίνης [12].

Η χρήση της τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής έχει το σημαντικό πλεονέκτημα ότι δύναται να αποκριθεί σύντομα σε εναλλαγές φορτίου. Μάλιστα, η απόκριση της κλίνης μπορεί να υπερβεί κατά πολύ τον αντίστοιχο ρυθμό μεταβολής φορτίου ανταγωνιστικών τεχνολογιών καύσης στερεών καυσίμων. Στη βιβλιογραφία καταγράφονται τιμές μεταβολής του φορτίου κατά 5% ανά λεπτό [19], [20].

Έως σήμερα έχουν κατασκευαστεί αρκετές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής εκμεταλλευόμενες την τεχνολογία της ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας. Οι περισσότερες από τις μονάδες αυτές έχουν δυνατότητα παραγωγής περί τα 250 MW_{el} ενώ έχουν αρχίσει να κατασκευάζονται οι πρώτες μονάδες με δυνατότητα παραγωγής πάνω από 300 MW_{el}. Πλέον, σχεδιάζονται οι πρώτες μονάδες νέας γενιάς με υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά ατμού με δυνατότητα παραγωγής πάνω από 600 MW_{el} [15]. Εκτιμήσεις δείχνουν ότι ως το 2020 θα έχουν εγκατασταθεί πάνω από 150 GW_{el} παγκοσμίως, εκ των οποίων 125 GW_{el} στην Κίνα, 17 GW_{el} στην Αμερική και 6 GW_{el} στην Ινδία [12].

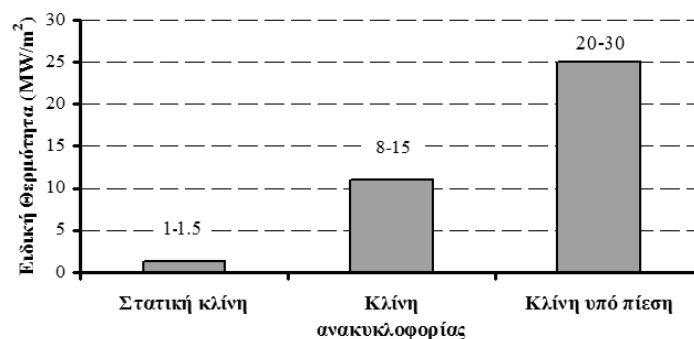
Μειονέκτημα των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας είναι η μειωμένη απόδοση τους λόγω των θερμικών απωλειών από τους κυκλώνες. Είναι

χαρακτηριστικό ότι τέτοιες μονάδες της τάξης των 100 MW_{el} παρουσιάζουν περίπου τρεις με τέσσερις ποσοστιαίες μονάδες μικρότερο βαθμό απόδοσης από αντίστοιχης ισχύος μονάδες κονιορτοποιημένου καυσίμου, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερο κόστος εγκατάστασης από ανταγωνιστικές τεχνολογίες. Έτσι, ο συνδυασμός των δύο αυτών παραγόντων καθιστά την εγκατάσταση μονάδων μικρής ισχύος λιγότερο συμφέρουσα [15].

2.3.3 Ρευστοποιημένη Κλίνη υπό Πίεση

Η ανάπτυξη των ρευστοποιημένων κλινών υπό πίεση αποτελεί το τελευταίο άλμα στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας. Η πίεση λειτουργίας των μονάδων αυτών κυμαίνεται από 6-16 bar, ενώ ήδη έχουν αρχίσει να κατασκευάζονται οι πρώτες μονάδες με πίεση λειτουργίας έως και 20 bar [15]. Το καυσάεριο διέρχεται από τις επιφάνειες συναλλαγής και παράγεται ατμός υψηλών θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών. Ο ατμός εκτονώνεται στη συνέχεια σε ατμοστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Βάσει της καταστατικής εξίσωσης των αερίων, , αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας μειώνεται ο όγκος, έτσι οι μονάδες ρευστοποιημένων κλινών υπό πίεση είναι αρκετά συμπαγείς. Χαρακτηριστικά, μία μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση ισχύος 80 MW_{el} απαιτεί τον μισό χώρο για την εγκατάστασή της από αυτόν που απαιτείται για την εγκατάσταση μονάδας κονιορτοποιημένου καυσίμου ίδιας ισχύος [16]. Επιπλέον, ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας ανά μονάδα επιφανείας στη ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση είναι σημαντικά υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό ανταγωνιστικών τεχνολογιών. Το Σχήμα 2.6 παρουσιάζει τους ρυθμούς απελευθέρωσης θερμότητας ανά μονάδα επιφανείας για διάφορα είδη ρευστοποιημένης κλίνης.



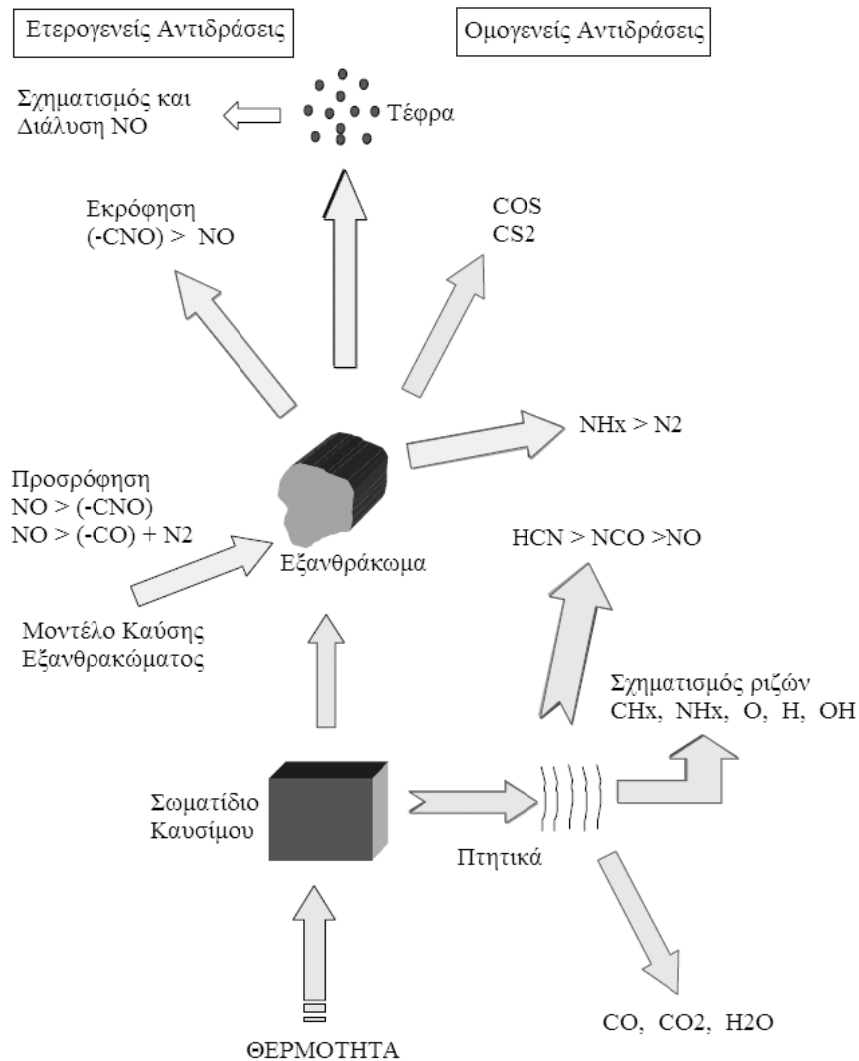
Σχήμα 2.6: Ειδική θερμότητα σε MW/m² για διάφορες τεχνολογίες ρευστοποιημένης κλίνης [15]

Μία άλλη τεχνική εκμετάλλευσης των καυσαερίων της ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση είναι η χρήση συνδυασμένου κύκλου αεριοστροβίλου-ατμοστροβίλου. Σε αυτή την εφαρμογή υπάρχει όμως ένα σοβαρό πρόβλημα. Για να εκτονωθούν τα καυσαέρια στον αεριοστρόβιλο πρέπει να εξασφαλιστεί προηγουμένως ότι αυτά είναι ελεύθερα από τυχόν σωματίδια τα οποία μπορεί να προκαλέσουν σημαντική φθορά στα περύγια του αεριοστροβίλου. Τα κεραμικά φίλτρα που παρεμβάλλονται πριν την είσοδο των καυσαερίων στον αεριοστρόβιλο δεν εγγυώνται τον απόλυτο καθαρισμό των καυσαερίων, οπότε η εφαρμογή αυτή δεν προτιμάται.

Η ισχύς των παλαιότερων μονάδων κυμαίνεται από 70-140 MW_{el} (Vartan, Tidd, Escatron, Cottbus) ενώ των νεώτερων φτάνει έως τα 350 MW_{el} (Coldenberg στην Γερμανία και Karita της Kyushu Electric στην Ιαπωνία) [21]. Ο βαθμός απόδοσης των πρώτων μονάδων κυμαίνεται στο 40%, ενώ για τις νεώτερες ο βαθμός απόδοσης ξεπερνάει το 45% [15]. Σε μονάδες όπου λαμβάνει χώρα συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, όπως η μονάδα Vartan της Σουηδίας, ο συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να φθάσει ακόμα και το 89%.

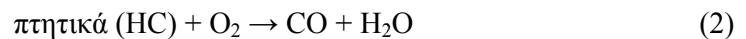
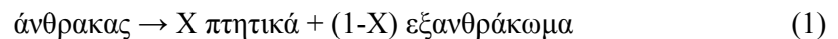
2.4 Καύση Σωματιδίου Στερεού Συμβατικού Καυσίμου

Η καύση σωματιδίου περιλαμβάνει περίπλοκα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας μέσα στο ίδιο το σωματίδιο αλλά και γύρω από αυτό. Αυτή η διαδικασία συνδυάζει ετερογενείς αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη στερεή επιφάνεια και ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση, όπως η οξείδωση του CO σε CO₂ [22]. Μετά την έκλυση των πτητικών και την απομάκρυνση της υγρασίας, το σωματίδιο καυσίμου ουσιαστικά αποτελείται από δύο συνιστώσες: το εξανθράκωμα και την τέφρα [23]. Η τέφρα είναι αδρανής κατά το φαινόμενο της καύσης [23]. Το μοντέλο καύσης σωματιδίου στερεού συμβατικού καυσίμου ενσωματώνει τέσσερα καθορισμένα στάδια: θέρμανση, έκλυση πτητικών, καύση πτητικών και καύση εξανθρακώματος [24]. Το Σχήμα 2.7 παρουσιάζει τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση του σωματιδίου.



Σχήμα 2.7: Απεικόνιση της καύσης σωματιδίου γαιάνθρακα, όπου παρουσιάζονται τα κύρια στάδια καύσης καθώς και οι αντιδράσεις των NO_x [24]

Ένα απλό μοντέλο για την καύση σωματιδίου γαιάνθρακα είναι το ακόλουθο [23], [25]:

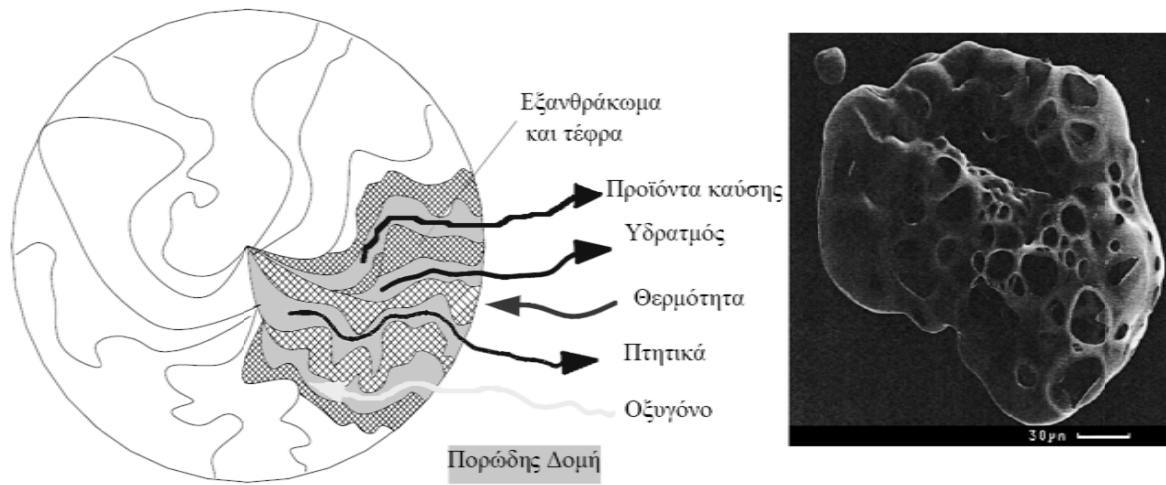


Η χημική αντίδραση (1) περιγράφει την έκλυση των πτητικών από το καύσιμο, όπου X το γραμμομοριακό κλάσμα των πτητικών. Οι αντιδράσεις (2) και (3) περιγράφουν την καύση των

πτητικών και εξαρτώνται έντονα από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας. Οι αντιδράσεις (4), (5) και (6) αποτελούν τον βασικό μηχανισμό αντιδράσεων για την καύση του εξανθρακώματος σύμφωνα με τη θεωρία των «ενεργών» σημείων, όπου το C_f αντιπροσωπεύει ένα «ενεργό» σημείο πάνω στο σωματίδιο και το $C(O)$ μπορεί να είναι είτε ακίνητο είτε κινούμενο οξυγόνο στην επιφάνεια του σωματιδίου [23], [24], [25].

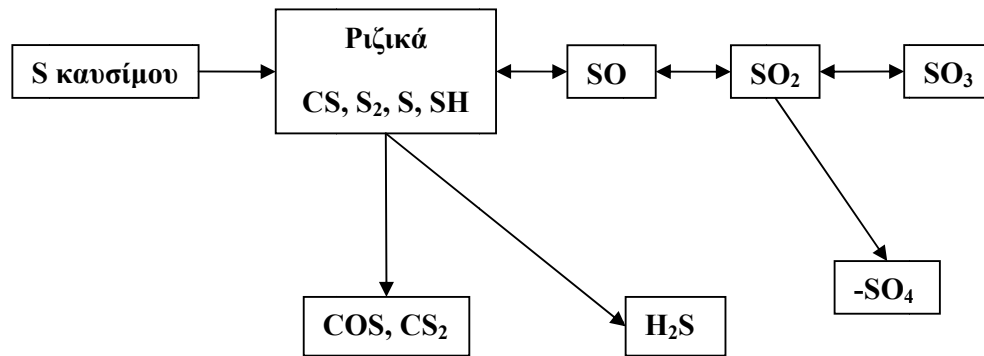
Τα αέρια αντιδρώντα πρέπει να διαχυθούν μέσα στο οριακό στρώμα που περιβάλλει το σωματίδιο και στη συνέχεια, να διαχυθούν μέσα στην πορώδη δομή αυτού ώσπου να έχουν πρόσβαση σε διαθέσιμο «ενεργό» σημείο [22], [24], [26]. Η αντίδραση του αερίου με το στερεό παράγει αέρια προϊόντα τα οποία πρέπει να διαχυθούν προς τα έξω μέσω των πόρων και του οριακού στρώματος προκειμένου να φθάσουν στην αέρια φάση που περιβάλλει το σωματίδιο. Με την έκλυση των πτητικών, νέοι πόροι σχηματίζονται και παλαιότεροι αυξάνουν σε μέγεθος. Έτσι, νέα τμήματα της επιφάνειας του σωματιδίου είναι διαθέσιμα για τα αντιδρώντα. Καθώς αυξάνονται οι πόροι, γειτονικοί πόροι αρχίζουν να συγχωνεύονται και προκαλείται μείωση της έκτασης της επιφάνειας.

Χαρακτηριστικό των ετερογενών αντιδράσεων αποτελεί η περίπλοκη και μεταβατική συμπεριφορά. Οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων δεν παραμένουν σταθεροί στη διάρκεια της καύσης του σωματιδίου. Επιπλέον, οι ρυθμοί διάχυσης μπορεί να μεταβάλλονται δραστικά, λόγω των αλλαγών στην πορώδη δομή του σωματιδίου. Το Σχήμα 2.8 παρουσιάζει μία γραφική απεικόνιση (αριστερά) της πορώδους δομής ενός σωματιδίου καυσίμου και την ροή συνιστωσών (υδρατμός, πτητικά, οξυγόνο και προϊόντα καύσης) από/προς το σωματίδιο [26] καθώς επίσης, και μία ανάλυση σε SEM (δεξιά), όπου είναι εμφανής η πορώδης δομή του εξανθρακώματος [24].



Σχήμα 2.8: Πορώδης δομή σωματιδίου και ροή συνιστωσών (αριστερά) και ανάλυση εξανθρακώματος σε SEM [24], [26]

Στην διάρκεια της καύσης, πραγματοποιείται και ο σχηματισμός των διαφόρων ρύπων, όπως NO_x , N_2O και SO_x . Στην περίπτωση των ρευστοποιημένων κλινών, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας καύσης τα οξείδια του αζώτου προέρχονται από το άζωτο του καυσίμου, δηλαδή απουσιάζουν τα θερμικά NO_x [27], [28]. Το Σχήμα 2.9 παρουσιάζει την διαδικασία σχηματισμού των SO_x [29], ενώ στη συνέχεια, δίνονται ορισμένες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην διάρκεια της καύσης για τον σχηματισμό ή την αποδόμηση του NO και του N_2O [24], [30].



Σχήμα 2.9: Σχηματισμός SO_x [29]





2.5 Μηχανισμός Αποθείωσης

Κατά την καύση συμβατικών στερεών καυσίμων σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ένας από τους κυριότερους εκπεμπόμενους ρύπους είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2), το οποίο ευθύνεται για το φαινόμενο της όξινης βροχής. Η χρήση αποδοτικών μεθόδων για τη δέσμευση των εκπομπών SO_2 , μετά τη θέσπιση αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, αποτελούν μονόδρομο για την τήρησή τους, ενώ παράλληλα εξασφαλίζουν τη διατήρηση του κόστους παραγωγής σε χαμηλά επίπεδα. Η βελτιστοποίηση των υπάρχουσών τεχνικών καθώς και η ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικότερων μεθόδων αποθείωσης των καυσαερίων ΘΗΣ που χρησιμοποιούν ως καύσιμο λιγνίτη ή λιθάνθρακα αποτελεί την αιχμή του δόρατος της επιστημονικής έρευνας για τον περιορισμό των εκπομπών SO_2 .

Η χρήση συμβατικών στερεών καυσίμων σε εγκαταστάσεις καύσης τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης πλεονεκτεί έναντι της τεχνολογίας καύσης κονιορτοποιημένου καυσίμου, καθώς επιτρέπει τη χρήση ξηρών ασβεστολιθικών προσθέτων, όπως ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης, για τη δέσμευση των εκπομπών SO_2 εντός της κλίνης. Με τον τρόπο αυτό δεν απαιτείται η ύπαρξη ξεχωριστής μονάδας αποθείωσης των καυσαερίων, η οποία αυξάνει δραματικά το κόστος εγκατάστασης της μονάδας, ενώ συγχρόνως αυξάνει τις ιδιοκαταναλώσεις της και περιορίζει σημαντικά τον βαθμό απόδοσής της.

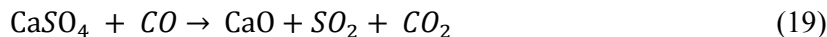
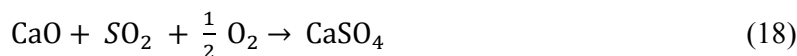
Η μελέτη της αποθείωσης των εκπεμπόμενων καυσαερίων από Θ.Η.Σ. συμβατικών στερεών καυσίμων είναι η αιχμή του δόρατος για την επιστημονική έρευνα στη μείωση των

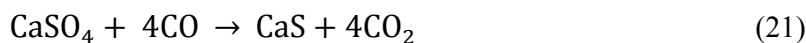
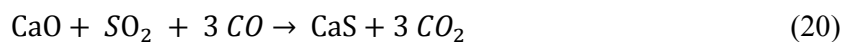
εκπομπών διοξειδίου του θείου, το οποίο ευθύνεται για το φαινόμενο της όξινης βροχής. Η ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών αποτελεί μονόδρομο για την τήρηση των νέων αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, ειδικά για το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου.

Ο ασβεστόλιθος είναι ένα ιζηματώδες πέτρωμα το οποίο αποτελείται κυρίως από ορυκτό ασβεστίτη (ανθρακικό άλας ασβεστίου: CaCO_3), ενώ ως δευτερεύον συστατικό περιέχεται ανθρακικό μαγνήσιο [31], [32]. Λόγω της πληθώρας των κοιτασμάτων ασβεστόλιθου, αυτός αποτελεί ένα φθινό υλικό με μεγάλη διαθεσιμότητα, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μορφή λεπτών κόκκων και να δεσμεύει το θείο των καυσαερίων. Επιτυγχάνεται έτσι υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του SO_2 , το οποίο μπορεί να φθάσει το 95% [32].

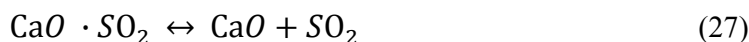
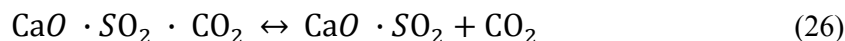
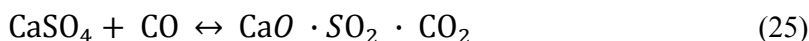
2.5.1 Χημικές Αντιδράσεις Αποθείωσης

Κατά την προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη σωματιδίων, η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασία άνω των $800\text{ }^\circ\text{C}$, λαμβάνει χώρα η μετατροπή του CaCO_3 σε CaO με ταυτόχρονη εκπομπή CO_2 βάσει της αντίδρασης (17) [33], [34]. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως ασβεστοποίηση, *calcination*. Παρουσία SO_2 και οξειδωτικών συνθηκών, το CaO απορροφά το διοξείδιο του θείου και μετατρέπεται σε CaSO_4 (αντίδραση 18). Η χημική αντίδραση (17) είναι ενδόθερμη ($\Delta H=182,1\text{ kJ/gmol}$) ενώ η (18) είναι εξώθερμη ($\Delta H=-481,4\text{ kJ/gmol}$). Υπό αναγωγικές συνθήκες, το CaSO_4 αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και απελευθερώνονται CaO , SO_2 και CO_2 (αντίδραση 19). Σε περίπτωση έντονων αναγωγικών συνθηκών (χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και μεγάλη περιεκτικότητα σε CO) τότε πραγματοποιείται η δέσμευση του θείου ως CaS (αντίδραση 20). Ανάλογα με την θερμοκρασία και τη σύσταση του καυσαερίου, το CaSO_4 μπορεί να διασπαστεί σε CaS σύμφωνα με την (21). Σε υψηλή θερμοκρασία και με μικρή περιεκτικότητα οξυγόνου λαμβάνει χώρα η αντίδραση (22), η οποία αποδεσμεύει ποσότητα SO_2 . Κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη, είναι πιθανόν να υπάρχει υδρόθειο (H_2S), το οποίο αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση (23). Επίσης, συχνά λαμβάνεται υπόψιν η αντίδραση (24) μεταξύ των στερεών CaSO_4 και CaS .





Ο χημικός μηχανισμός της αντίδρασης (19) δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Οι Wheelock και Boylan [35] προτείνουν τον ακόλουθο μηχανισμό:

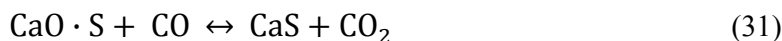
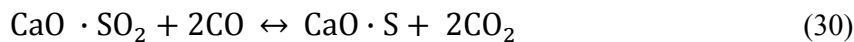


Σύμφωνα με την αντίδραση (25), το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά απευθείας με το CaSO_4 και ως εκ τούτου CO_2 και SO_2 απορροφούνται από το CaO . Θεωρώντας, όμως, ότι το διοξείδιο του άνθρακα δεν επιδρά ιδιαίτερα στους ρυθμούς των αντιδράσεων, τότε αυτό εκροφάται σύντομα, αντίδραση (26). Ο μηχανισμός καταλήγει με την εκρόφιση του SO_2 , αντίδραση (27). Ένας παρόμοιος μηχανισμός προτάθηκε από τους Pechkovskii και Ketov [35]:

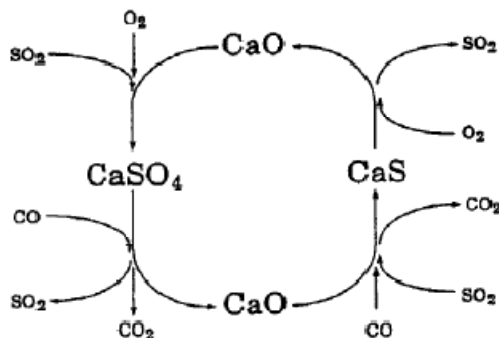


Και οι δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν σουλφίδιο ως ενδιάμεσο προϊόν, παρότι αυτό παρουσιάζεται διαφορετικά, δηλαδή ως $\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ και ως CaSO_3 .

Το CaO που προέρχεται από την αναγωγική διάσπαση του CaSO_4 (αντίδραση 19) αντιδρά και παράγει CaS , βάσει της (20). Ο Robbins προτείνει έναν μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο, το διοξείδιο του θείου απορροφάται από το CaO καθώς το $\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ ανάγεται σε στοιχειακό θείο ως εξής:



Μία ποιοτική περιγραφή των χημικών αντιδράσεων αυτών που λαμβάνουν χώρα όταν κόκκοι ασβεστόλιθου εισάγονται σε ρευστοποιημένη κλίνη όπου οι συνθήκες είναι άλλοτε οξειδωτικές και άλλοτε αναγωγικές δίνεται στο Σχήμα 2.10 [35].



Σχήμα 2.10: Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός της κλίνης [35]

Ο ρυθμός δέσμευσης του SO_2 από τα σωματίδια του CaO εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του SO_2 και του O_2 , και από τη σταθερά της αντίδρασης [28]. Η σταθερά της χημικής αντίδρασης (18) εξαρτάται από τη διαθέσιμη επιφάνεια του CaO και τη θερμοκρασία. Επιπλέον, η αντίδραση (18) είναι αμφίδρομη, και ειδικά για θερμοκρασίες της τάξης των $850\text{ }^\circ\text{C}$ κυριαρχεί η δεξιά κατεύθυνση, οπότε ο ρυθμός δέσμευσης του θείου είναι μεγαλύτερος. Αντίθετα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $900\text{ }^\circ\text{C}$, κυριαρχεί η αριστερή κατεύθυνση. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, το οξυγόνο στο αριστερό μέλος της (18) δεν θα είναι αρκετό για τη διατήρηση της χημικής ισορροπίας. Έτσι, θα μειωθεί ο ρυθμός της αντίδρασης προς τα δεξιά και θα αυξηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης προς τα αριστερά. Ακόμα και όταν η ρευστοποιημένη κλίνη λειτουργεί σε οξειδωτικές συνθήκες, είναι πιθανή η ύπαρξη τοπικών ζωνών με αναγωγικές συνθήκες, εξαιτίας της γρήγορης απελευθέρωσης και καύσης των πτητικών [28].

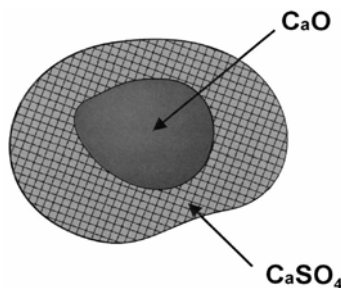
2.5.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Δέσμευσης Θείου

Το ποσοστό αξιοποίησης του ασβεστόλιθου μεγιστοποιείται σε ρευστοποιημένες κλίμες που λειτουργούν γύρω στους $850\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ το ποσοστό μειώνεται σε κλίμες με θερμοκρασία που ξεπερνά τους $850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Για την εξήγηση της εξάρτησης της αποθείωσης από τη θερμοκρασία έχουν αναπτυχθεί τέσσερις θεωρίες [28], [35].

- Θεωρία έμφραξης πόρων στην εξωτερική επιφάνεια του CaO

Κατά τη διάρκεια της ασβεστοποίησης του ασβεστόλιθου, αναπτύσσεται μία εκτεταμένη δομή πόρων. Καθώς λαμβάνει χώρα η δέσμευση του SO_2 , οι πόροι στην εξωτερική επιφάνεια του CaO φράζουν από το παραγόμενο CaSO_4 , καθώς ο μοριακός όγκος του CaSO_4 , $V_{\text{CaSO}_4} = 52,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, είναι πολύ μεγαλύτερος από του CaO , $V_{\text{CaO}} = 16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, και του CaCO_3 , $V_{\text{CaCO}_3} = 36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Έτσι, το πορώδες του κόκκου και κατά συνέπεια, η διαθέσιμη επιφάνεια απορρόφησης μειώνεται συνεχώς καθώς η αποθείωση εξελίσσεται. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, ο ρυθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία λόγω της έντονης αλλαγής του πορώδους των σωματιδίων CaO .

Έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για την περιγραφή του πώς η πορώδης δομή των κόκκων CaO επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός της αποθείωσης είναι υψηλός, οπότε παράγεται CaSO_4 ραγδαία, δημιουργώντας μία επικάλυψη γύρω από τον κάθε κόκκο CaO , και σύντομα οι πόροι φράσσονται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11. Για περαιτέρω δέσμευση του θείου, θα πρέπει το SO_2 να διαχυθεί μέσω του εξωτερικού περιβλήματος του κόκκου CaO προς το εσωτερικό και να φράξει ελεύθερους πόρους. Η διάχυση του SO_2 είναι πολύ αργή, οπότε η αξιοποίηση του CaO μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.11: Κόκκος CaO με εξωτερικό περίβλημα CaSO_4 [28]

- Θεωρία Αναγωγής

Οι Lyngfelt και Leckner [36], [37] εφάρμοσαν τη θεωρία της αναγωγής σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδων προκειμένου να δώσουν μία εξήγηση στην εξάρτηση της αξιοποίησης του ασβεστόλιθου από τη θερμοκρασία. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτή τη θεωρία, το CaSO_4 αντιδρά με CO (αναγωγικές συνθήκες) και επανεκπέμπει SO_2 , βάσει της αντίδρασης (19). Ο ρυθμός της αντίδρασης (19) αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να ευνοείται η

διάσπαση του CaSO_4 και η εκπομπή SO_2 , γεγονός το οποίο περιορίζει τη συνολική μετατροπή του CaO σε CaSO_4 .

- Θεωρία εξάντλησης οξυγόνου

Οι Dennis και Hayhurst [38] προτείνουν μία θεωρία για να εξηγήσουν την επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του θείου. Αυτή η θεωρία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο στην περίπτωση καύσης συμβατικών στερεών καυσίμων. Σύμφωνα με αυτήν, ο ρυθμός της αντίδρασης δέσμευσης του θείου είναι ανεξάρτητος από την κοκκομετρία του CaO και της περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Κάτω από τους $900\text{ }^\circ\text{C}$, τα πτητικά του καυσίμου και το οξυγόνο συνυπάρχουν στην κλίνη. Το θείο του καυσίμου, το οποίο απελευθερώνεται και ως υδρόθειο (H_2S), απορροφάται από το CaO προς δημιουργία CaS , σύμφωνα με την αντίδραση (32). Στη συνέχεια το CaS οξειδώνεται σε CaSO_4 μέσω της αντίδρασης (33). Ωστόσο, η καύση των πτητικών σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των $900\text{ }^\circ\text{C}$ μειώνει τη συγκέντρωση του οξυγόνου, αφήνοντας έτσι λιγότερο οξυγόνο να αντιδράσει με CaS προς CaSO_4 , αλλά λαμβάνει χώρα η αντίδραση (22). Επομένως, η δέσμευση του θείου σε υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να είναι μειωμένη και να παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση σε CaO , το οποίο δεν έχει διαπιστωθεί ως τώρα.



- Θεωρία ρυθμού αντίδρασης

Ο Moss [39] προτείνει δύο διαδρομές για δέσμευση του θείου, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Δύο «μονοπάτια» για τη δέσμευση του θείου

Διαδρομή 1	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \quad (34\text{a})$	$\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \quad (34\text{b})$
Διαδρομή 2	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \quad (35\text{a})$	$\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 \quad (35\text{b})$

Και οι δύο διαδρομές ευνοούνται εξίσου για θερμοκρασίες μικρότερες από $865\text{ }^\circ\text{C}$, αλλά για υψηλότερες θερμοκρασίες ο σχηματισμός του CaSO_4 ακολουθεί τη διαδρομή 2. Η πίεση ισορροπίας του SO_3 σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $850\text{ }^\circ\text{C}$ είναι αρκετά χαμηλή και

μειώνεται περισσότερο όταν αυξάνεται η θερμοκρασία επηρεάζοντας αρνητικά τη δέσμευση του SO₂ [28], [33].

Από την παραπάνω ανάλυση, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι κατά τόπους συνθήκες εντός της ρευστοποιημένης κλίνης είναι δυνατόν να μεταβάλλονται και είναι άλλοτε οξειδωτικές και άλλοτε αναγωγικές.
- Η βέλτιστη αξιοποίηση του ασβεστόλιθου για δέσμευση SO₂ παρατηρείται για το θερμοκρασιακό εύρος 820-850 °C. Για υψηλότερες θερμοκρασίες, το CaSO₄ υφίσταται αναγωγή και απελευθερώνει SO₂, και ως εκ τούτου περιορίζεται η αξιοποίηση του CaO.
- Η αξιοποίηση του ασβεστόλιθου μειώνεται με τον χρόνο, διότι δημιουργείται ένα στρώμα CaSO₄ στην επιφάνεια των κόκκων του, το οποίο φράσσει το πορώδες του. Προτείνεται, λοιπόν, η χρήση λεπτόκοκκων σωματιδίων.
- Η μεταφορά μάζας της αέριας φάσης προς το στερεό παίζει σπουδαίο ρόλο στη δέσμευση του θείου.
- Η προσθήκη του φρέσκου ασβεστόλιθου είναι προτιμότερο να γίνεται σε σημείο της κλίνης όπου κυριαρχούν αναγωγικές συνθήκες (συνήθως στο κατώτερο τμήμα της κλίνης).
- Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου ασβεστόλιθου υπό οξειδωτικές συνθήκες, τόσο υψηλότερη μπορεί να είναι η αξιοποίησή του.
- Ο σχεδιασμός και το μέγεθος του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση της αποθείωσης.

2.5.3 Εκπομπές NO_x και N₂O

Κατά την καύση στερεών συμβατικών καυσίμων σε ρευστοποιημένη κλίνη, το άζωτο του καυσίμου ευθύνεται για τον σχηματισμό αζωτούχων ενώσεων-ρύπων όπως NO_x και N₂O. Οι εκπομπές NO_x από ρευστοποιημένη κλίνη είναι σημαντικά μειωμένες, διότι λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών κατά την καύση (800-900 °C) δεν ευνοείται ο σχηματισμός θερμικών NO_x [27], [28]. Ωστόσο, η παρουσία ασβεστόχου προσθέτου για τη δέσμευση του θείου οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών NO_x [40]. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην καταλυτική δράση του προσθέτου για την οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων, όπως η αμμωνία (NH₃) και το υδροκυάνιο (HCN), σε μονοξείδιο του αζώτου (NO). Η αμμωνία αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά αζωτούχα πτητικά που εκλύονται μέσα σε μία ρευστοποιημένη κλίνη, διότι όταν

αντιδρά παράγει μόνο NO, ενώ το HCN παράγει είτε NO είτε N₂O. Η υδρόλυση του HCN - σύμφωνα με την αντίδραση (42) παράγει αμμωνία [41]:



Για την αμμωνία, δίνονται πέντε χημικές αντιδράσεις που καταλύονται είτε από CaO είτε από CaSO₄, και λαμβάνουν χώρα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.

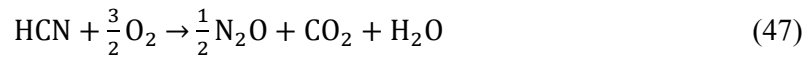
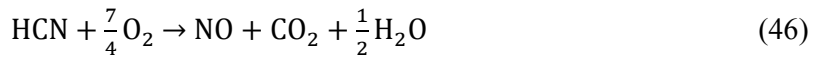
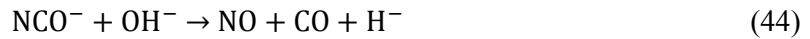


Οι αντιδράσεις (39) και (41) διαφέρουν μόνο στον καταλύτη, ενώ και οι πέντε αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες. Η αντίδραση (38) είναι η πιο σημαντική καθώς είναι η μοναδική στην οποία σχηματίζεται NO. Ακριβώς μετά την εισαγωγή του ασβεστόλιθου στην κλίνη, παρατηρείται μία απότομη μείωση των εκπομπών SO₂ και μία ταυτόχρονη αύξηση στις εκπομπές NO_x. Η καταλυτική δράση του CaO περιορίζεται σταδιακά όσο αυτό επικαλύπτεται με CaSO₄, οπότε και μειώνεται η διαθέσιμη ελεύθερη επιφάνεια [42], [43]. Ο ρυθμός παραγωγής του NO φθίνει και τελικά ελαττώνονται οι εκπομπές μονοξειδίου του αζώτου στα κανονικά επίπεδα. Η δε μετατροπή της αμμωνίας σε υποξείδιο του αζώτου είναι αμελητέα [42].

Η μείωση των εκπομπών N₂O όταν προστίθεται ασβεστόλιθος στην κλίνη σωματιδίων εξηγείται βάσει δύο μηχανισμών. Ο πρώτος μηχανισμός είναι η καταλυτική διάσπαση του N₂O υπό την επίδραση του CaO (αντίδραση 42) και ο δεύτερος είναι η επιλεκτική καταλυτική οξείδωση του HCN υπό την επίδραση του CaO προς σχηματισμό NO [44]. Δεδομένου ότι το HCN είναι ο κύριος προπομπός στον ομογενή σχηματισμό N₂O, κάθε μηχανισμός που προωθεί εναλλακτικές αντιδράσεις για το HCN συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών του υποξειδίου του αζώτου [44].



Επίσης, ο μηχανισμός παραγωγής NO και N₂O από HCN είναι ο παρακάτω [41], [45]:



Συμπερασματικά, το CaO αποτελεί πολύ καλό καταλύτη για τη μετατροπή της αμμωνίας σε NO_x αντίθετα με το CaSO₄ που δεν είναι αποτελεσματικός καταλύτης για την οξείδωση της αμμωνίας [40], [42], [46], [47], [48], [49]. Όμως, η καταλυτική δράση του CaO μειώνεται διαρκώς, όσο εξελίσσεται η δέσμευση του θείου, δηλαδή όσο αυξάνεται το ποσοστό αξιοποίησής του. Ακόμα, το NO δεν διασπάται υπό οξειδωτικές συνθήκες, σε αντίθεση με το υποξείδιο του αζώτου που διασπάται άμεσα υπό την καταλυτική δράση του CaO και σε οξειδωτικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

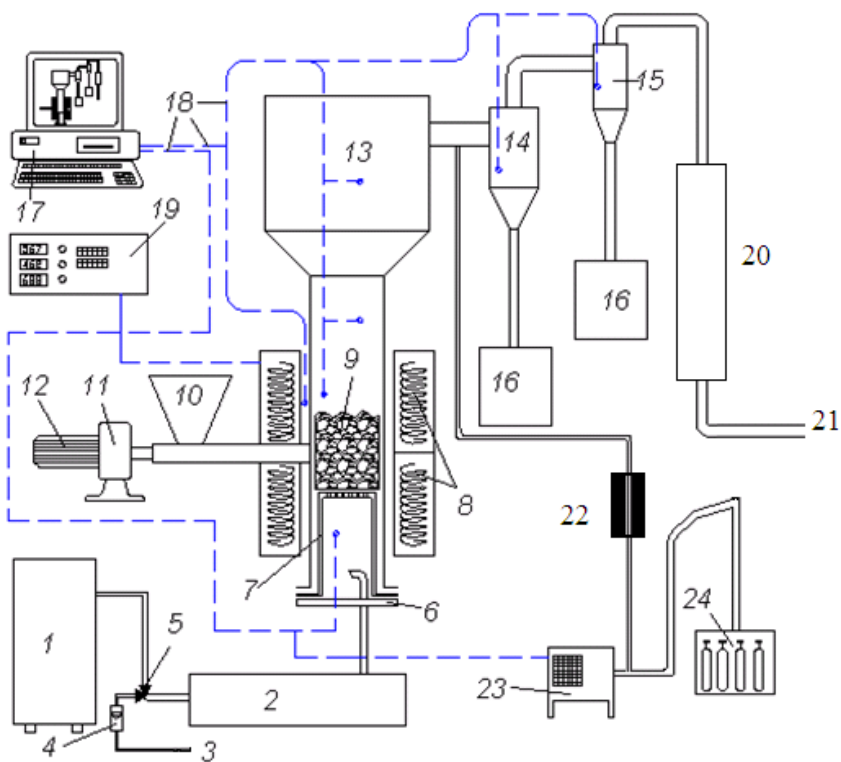
3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Η πειραματική εγκατάσταση Ατμοσφαιρικής Ρευστοποιημένης Κλίνης Φυσαλίδων του Εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Διεργασιών είναι ισχύος 2 kW_{th} . Στο Σχήμα 3.1 ένα διάγραμμα της εγκατάστασης καθώς και τα βασικότερα τμήματα της, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται μία αναλυτική παρουσίαση των κυριοτέρων τμημάτων της..

3.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Καυσίμου

Το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου της ρευστοποιημένης κλίνης αποτελείται από δύο σιλό. Το πρώτο σιλό χρησιμεύει για την αποθήκευση του καυσίμου. Στο κάτω μέρος του σιλό αυτού βρίσκεται ο πρώτος ατέρμονας κοχλίας, ο οποίος καλείται δοσιμετρικός. Ο δοσιμετρικός κοχλίας τροφοδοτεί το δεύτερο σιλό με μικρά «πακέτα» καυσίμου μέσω κατακόρυφα τοποθετημένου σωλήνα διαμέτρου 2 in.

Στη βάση του δεύτερου σιλό διέρχεται ο τροφοδοτικός κοχλίας που τροφοδοτεί το καύσιμο στο εσωτερικό της κλίνης, σε σημείο που βρίσκεται περίπου 80 mm πάνω από τον διασκορπιστή του αέρα ρευστοποίησης. Ο τροφοδοτικός κοχλίας περιστρέφεται πιο γρήγορα από τον δοσιμετρικό, οπότε αποφεύγεται η συγκέντρωση καυσίμου στο δεύτερο σιλό και εξομαλύνεται η παροχή καυσίμου στην κλίνη. Η παροχή του καυσίμου καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα που δίνει κίνηση στον τροφοδοτικό κοχλίας. Η ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα ρυθμίζεται μέσω κατάλληλου αντιστροφέα συχνότητας (*inverter*). Στο δεύτερο σιλό διοχετεύεται άζωτο παροχής 8 Nlt/min προκειμένου να αποφευχθεί αναστροφή της ροής των καυσαερίων.



1	Δοχείο πεπιεσμένου αέρα	13	Ζώνη απεμπλοκής (<i>freeboard</i>)
2	Προθερμαντήρας αερίου ρευστοποίησης	14/15	Πρωτεύων και δευτερεύων κυκλώνας
3	Παροχή αζώτου	16	Δοχείο συλλογής τέφρας
4	Παροχόμετρο	17	H/Y και πρόγραμμα καταγραφής δεδομένων
5	Βαλβίδα	18	Γραμμές σημάτων
6	Φλάντζα διασκορπιστή	19	Ελεγκτές PID
7	Διασκορπιστής	20	Συμπυκνωτής
8	Ηλεκτρικές αντιστάσεις	21	Έξοδος καυσαερίου στην ατμόσφαιρα
9	Κλίνη σωματιδίων	22	Κεραμικό φίλτρο
10	Σιλό τροφοδοσίας καυσίμου	23	Αναλυτές καυσαερίων
11/12	<i>Inverter</i> /ηλεκτρικός κινητήρας	24	Δοχεία πρότυπων αερίων βαθμονόμησης

Σχήμα 3.1: Εγκατάσταση Ρευστοποιημένης Κλίνης Φυσαλίδων του Εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Εγκαταστάσεων

3.2 Ατμοσφαιρική Ρευστοποιημένη Κλίνη Φυσαλίδων

Η ρευστοποιημένη κλίνη είναι κυκλικής διατομής με εσωτερική διάμετρο 89 mm, έχει συνολικό ύψος 1,3 m και είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα. Στο πάνω μέρος του, υπάρχει η ζώνη απεμπλοκής (*freeboard*) ύψους 300 mm και διαμέτρου 200 mm. Στη ζώνη απεμπλοκής επιτυγχάνεται μείωση της ταχύτητας του καυσαερίου και περιορίζεται η απομάκρυνση του υλικού της κλίνης λόγω συμπαρασυρμού. Στη βάση της κλίνης σωματιδίων είναι τοποθετημένος ο διασκορπιστής, ο οποίος έχει πάχος 1 mm και φέρει 100 οπές διαμέτρου 1 mm. Ο διασκορπιστής είναι επίσης κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα.

Η κλίνη περιβάλλεται από ηλεκτρικές αντιστάσεις για την προθέρμανσή της και τη διατήρηση της θερμοκρασίας της. Το σύστημα των ηλεκτρικών αντιστάσεων ελέγχεται από PID ρυθμιστές. Η κλίνη μονώνεται εξωτερικά από στρώσεις κεραμοβάμβακα και υαλοβάμβακα.

3.2.1 Υπολογισμός Ταχύτητας Ελάχιστης Ρευστοποίησης

Οι δυνάμεις που ασκούνται σε έναν κόκκο εντός της ρευστοποιημένης κλίνης είναι το βάρος του και η άντωση από το μέσο ρευστοποίησης. Θα πρέπει το σωματίδιο να βρίσκεται σε ισοροπία, δηλαδή η άντωση να ισούται με το βάρος του. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η Εξίσωση (3.1) [50].

$$W = \Delta P_{bed} \cdot A_t = A_t \cdot L_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \left[(\rho_s - \rho_g) \cdot \frac{g}{g_c} \right] \quad \text{Εξίσωση (3.1)}$$

Όπου ΔP_{bed} είναι η πτώση πίεσης στην κλίνη σε Pa, A_t είναι η επιφάνεια του αντιδραστήρα σε m^2 , W είναι το βάρος του κόκκου σε Nt, L_{mf} είναι το ύψος της κλίνης σε m, ε_{mf} είναι το κλάσμα κενού στην κλίνη για συνθήκες ελάχιστης ρευστοποίησης, ρ_s είναι η πυκνότητα των κόκκων σε kg/m^3 , ρ_g είναι η πυκνότητα του αερίου σε kg/m^3 , g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας ($g=9,81 m/sec^2$), g_c είναι συντελεστής αν αντί μονάδων S.I. χρησιμοποιηθούν αγγλοσαξονικές μονάδες, οπότε $g_c = 32,2 \frac{lb \cdot ft}{lb_f \cdot s^2}$.

Ταυτόχρονα η πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους κλίνης δίνεται από την Εξίσωση (3.2):

$$\frac{\Delta P_{bed}}{L_{mf}} = 150 \cdot \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_{mf}}{(\varphi_s \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_{mf}^2}{\varphi_s \cdot d_p} \quad \text{Εξίσωση (3.2)}$$

Όπου μ είναι η δυναμική συνεκτικότητα σε kg/m/sec, ϕ_s είναι η σφαιρικότητα του κόκκου, η οποία ορίζεται ως η επιφάνεια σφαίρας προς την επιφάνεια σωματιδίου ίδιου όγκου, και d_s είναι η διάμετρος του κόκκου σε m.

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (3.1) και (3.2) προκύπτει η Εξίσωση (3.3), η οποία απλοποιείται στην Εξίσωση (3.5).

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}$$

Εξίσωση (3.3.)

$$\text{ή} \quad \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \text{Re}_{p,mf}^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \text{Re}_{p,mf} = Ar$$

Εξίσωση (3.4)

$$\text{ή} \quad K_1 \text{Re}_{p,mf}^2 + K_2 \text{Re}_{p,mf} = Ar$$

Εξίσωση (3.5)

όπου ο αριθμός του Αρχιμήδη ισούται με:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}$$

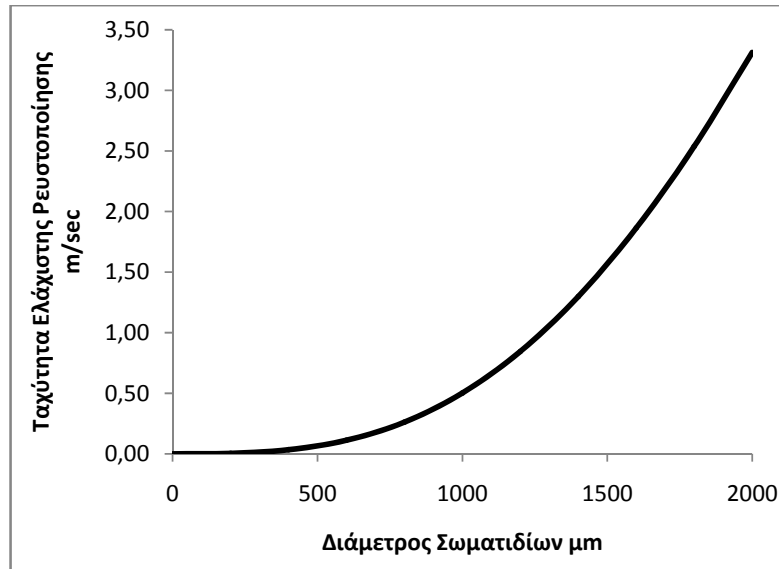
Εξίσωση (3.6)

Επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις οι συντελεστές ε_{mf} και ϕ_s είναι άγνωστοι χρησιμοποιείται η Εξίσωση (3.5). Οι Wen και Yu παρατήρησαν πως οι σταθερές K_1 και K_2 παραμένουν αμετάβλητες για διάφορα είδη κόκκων σε ευρεία περιοχή συνθηκών. Κατέληξαν λοιπόν, στις ακόλουθες Εξισώσεις (3.7) και (3.8).

$$\frac{K_2}{2 \cdot K_1} = 33.7 \quad \text{και} \quad \frac{1}{K_1} = 0.0408 \quad \text{Εξισώσεις (3.7) και (3.8)}$$

Οι ιδιότητες του αέρα σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 850 °C είναι: πυκνότητα $\rho_g=0,31$ kg/m³, δυναμική συνεκτικότητα $\mu=3,65 \cdot 10^{-5}$ kg/m/sec. Η πυκνότητα του αδρανούς υλικού είναι $\rho_s=2600$ kg/m³. Προκύπτει, έτσι, το διάγραμμα του Σχήματος 3.2 βάσει των Εξισώσεων (3.5), (3.6), (3.7) και (3.8). Τα σωματίδια της κλίνης έχουν μέση κοκκομετρία 700 μm, άρα προκύπτει ότι η ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης είναι $U_{mf} = 0,20$ m/sec. Στα πειράματα που

πραγματοποιήθηκαν η ταχύτητα ρευστοποίησης ήταν είτε 0,570 είτε 0,690 m/sec, οπότε υπήρχε ρευστοποίηση στην κλίνη σωματιδίων.



Σχήμα 3.2: Ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης συναρτήσει της κοκκομετρίας του αδρανούς υλικού

3.2.2 Υπολογισμός Ταχύτητας Διαφυγής

Η ταχύτητα διαφυγής από μία εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης υπολογίζεται από την Εξίσωση (3.9).

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D} \right]^{1/2} \quad \text{Εξίσωση (3.9)}$$

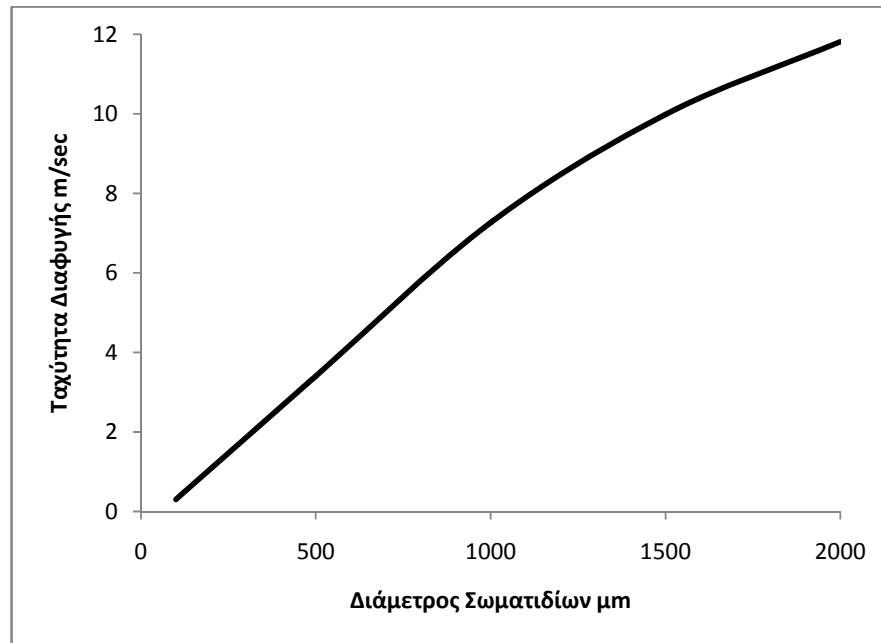
Όπου C_D είναι ο συντελεστής αεροδυναμικής αντίστασης, ο οποίος υπολογίζεται εμπειρικά από την Εξίσωση (3.10), ενώ για σφαιρικά σωματίδια, οπότε $\phi_s=1$, η Εξίσωση (3.10) απλοποιείται στην Εξίσωση (3.11).

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}_p} \cdot \left[1 + \left(8.1716 \cdot e^{-4.0655 \cdot \phi_s} \right) \cdot \text{Re}_p^{0.0964+0.5565 \cdot \phi_s} \right] + \frac{73.69 \cdot \left(e^{-5.0748 \cdot \phi_s} \right) \cdot \text{Re}_p}{\text{Re}_p + 5.378 \cdot e^{6.2122 \cdot \phi_s}} \quad \text{Εξίσωση (3.10)}$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + [3.3643 \cdot Re_p^{0.6529}] + \frac{0.4607 \cdot Re_p}{Re_p + 2682.5}$$

Εξίσωση (3.11)

Βάσει των παραπάνω προκύπτει το διάγραμμα του Σχήματος 3.3, όπου παρουσιάζεται η ταχύτητα διαφυγής σε συναρτήσει με τη διάμετρο των σωματιδίων. Για σωματίδια με μέση διάμετρο 700 μm , η ταχύτητα διαφυγής υπολογίζεται σε 4,6 m/sec.



Σχήμα 3.3: Ταχύτητα διαφυγής κόκκων συναρτήσει της κοκκομετρίας του αδρανούς υλικού

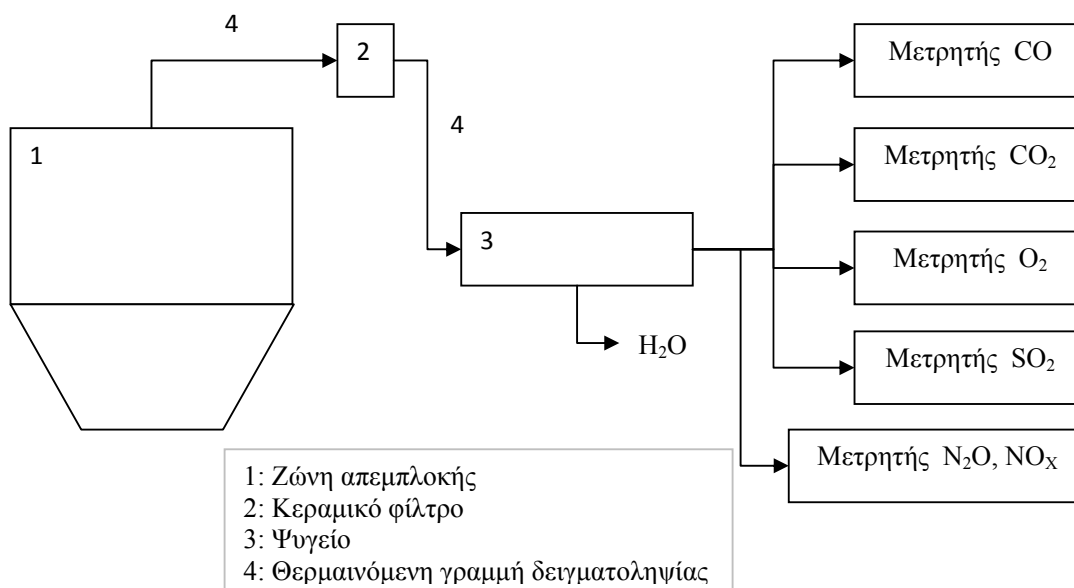
3.3 Σύστημα Συλλογής Ιπτάμενης Τέφρας

Το καυσαέριο από την κλίση σωματιδίων οδηγείται μέσω σωληνώσεων σε δύο κυκλώνες, προκειμένου να απομακρυνθεί η ιπτάμενη τέφρα που περιέχεται σε αυτά. Η τέφρα που δεσμεύεται συλλέγεται σε δοχεία που έχουν προσαρμοστεί στο κάτω μέρος των κυκλώνων. Η ύπαρξη βάνας στα δοχεία επιτρέπει την συλλογή δειγμάτων τέφρας για ανάλυση.

3.4 Σύστημα Δειγματοληψίας και Ανάλυσης Καυσαερίων

Στο άνω μέρος της ζώνης απεμπλοκής τοποθετείται γραμμή δειγματοληψίας καυσαερίου. Αρχικά, το δείγμα του καυσαερίου διέρχεται μέσω κεραμικού φίλτρου, το οποίο φίλτρο θερμαίνεται στους 250 °C συνεχώς, ώστε να απομακρυνθούν τα διάφορα σωματίδια και στη συνέχεια, οδηγείται μέσω θερμαινόμενης γραμμής (250 °C) σε ψυγείο για την απομάκρυνση των υδρατμών. Το ξηρό πλέον δείγμα καυσαερίου διοχετεύεται σε on-line αναλυτές καυσαερίων.

Οι αναλυτές μετρούν την περιεκτικότητα του καυσαερίου σε οξυγόνο (O_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του θείου (SO_2), υποξείδιο του αζώτου (N_2O), και οξειδία του αζώτου (NO_x). Η συγκέντρωση του οξυγόνου προσδιορίζεται παραμαγνητικά. Οι συγκεντρώσεις των CO_2 , CO , SO_2 και N_2O μετρώνται σε αναλυτές υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR). Επίσης, είναι δυνατή η χρήση φορητού αναλυτή καυσαερίων (*Madur*), ο οποίος μπορεί να τοποθετηθεί μετά τον συμπυκνωτή και πριν την έξοδο των καυσαερίων στην ατμόσφαιρα. Το Σχήμα 3.4 παρουσιάζει την διάταξη των μετρητικών διατάξεων ανάλυσης καυσαερίου και ο Πίνακας 3.1 παραθέτει τα τεχνικά χαρακτηριστικά των αναλυτών καυσαερίου.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα διάταξης αναλυτών καυσαερίου

Πίνακας 3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά αναλυτών καυσαερίου

Είδος μέτρησης	Εταιρεία Κατασκευής	Συσκευή	Αρχή μέτρησης	Κλίμακα μέτρησης
O ₂	Maihak	Oxor 6N	Παραμαγνητισμός	0 ÷ 2.5, 5, 10, 25 % κ.ό
CO ₂	Maihak	BINOS 1.1	Απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας	0 ÷ 20 % κ.ό
CO	Maihak	Unor 6N	Απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας	0 ÷ 3000 mg/Nm ³ 0 ÷ 2400 Vol-ppm
SO ₂	Maihak	Unor 6N	Απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας	0 ÷ 2 g/Nm ³ 0 ÷ 20 g/Nm ³
N ₂ O	Maihak	Unor 6N	Απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας	0 ÷ 100 Vol-ppm 0 ÷ 1000 Vol-ppm
NO/NO ₂ /NO _x	Thermo Enviromental Istruments	Model 42H	Χημειοφωταύγεια	0 ÷ 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 ppm

3.5 Σύστημα Καταγραφής Παραμέτρων

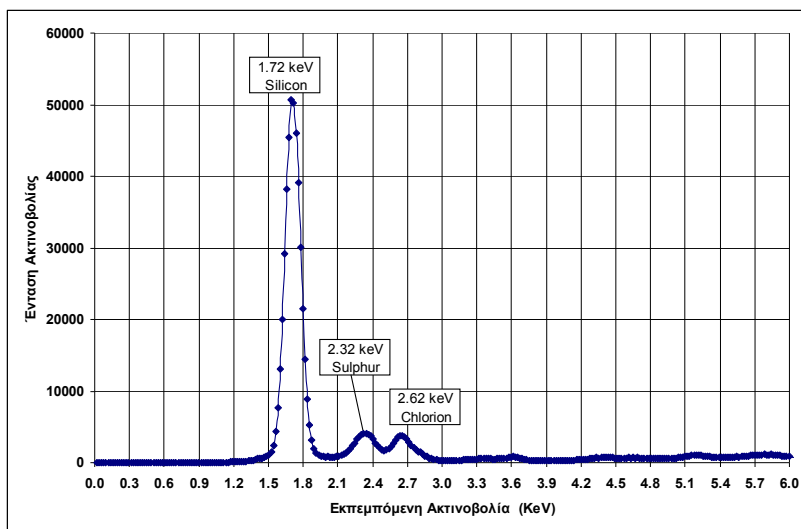
Θερμοστοιχεία τύπου K έχουν εγκατασταθεί σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης ρευστοποιημένης κλίνης. Αυτά παρέχουν συνεχώς ενδείξεις θερμοκρασίας με ακρίβεια ± 5 °C. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η δυνατότητα ηλεκτρονικής καταγραφής των ενδείξεων τους μέσω κατάλληλου συστήματος καταγραφής δεδομένων, η περαιτέρω επεξεργασία τους καθώς επίσης ο έλεγχος της ομαλής λειτουργίας της εγκατάστασης.

Επίσης, χρησιμοποιούνται μετρητικά πίεσης με εύρος μέτρησης από 0 έως 900 mbar, για τον προσδιορισμό της πτώσης πίεσης στην κλίνη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Οι ενδείξεις αυτών παρακολουθούνται και καταγράφονται συνεχώς σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για την ανάπτυξη της εφαρμογής χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό *DASYLAB*. Τέλος, καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα δεδομένα από τα παροχόμετρα και τους αναλυτές καυσαερίου.

3.6 Χρησιμοποιηθέντα Υλικά

3.6.1 Αδρανές Υλικό

Το αδρανές υλικό που χρησιμοποιείται στην εγκατάσταση είναι χαλαζίας. Τα αποτελέσματα XRF-ανάλυσης του αδρανούς υλικού παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5. Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης προκύπτει ότι το αδρανές υλικό αποτελείται κατά κύριο λόγο από πυριτικά άλατα ενώ περιέχει μικρή ποσότητα θείου και χλωρίου. Η πυκνότητα του αδρανούς υλικού είναι 2600 kg/m^3 ενώ η κοκκομετρία του επιλέχθηκε μεταξύ 500 και 1000 μm , με μέση διάμετρο κόκκου 700 μm . Ο χαλαζίας δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση φυσικής αποθείωσης των καυσαερίων, καθώς η περιεκτικότητά του σε ασβέστιο είναι αμελητέα. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αναλλοίωτη διατήρησή του κατά τη διάρκεια της καύσης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιούνταν ακριβώς 2 kg χαλαζία για την πλήρωση της κλίνης.



Σχήμα 3.5: XRF ανάλυση αδρανούς υλικού κλίνης

3.6.2 Καύσιμο

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη καυσίμου: Πολωνικός λιθάνθρακας και ξυλίτης από την περιοχή της Φλώρινας (Δυτική Μακεδονία, Ελλάδα). Η κοκκομετρία του καυσίμου ήταν 500-2000 μm , ενώ το μέσο μέγεθος κόκκου ήταν 850 μm . Η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση καθώς και η θερμογόνος ικανότητα των χρησιμοποιούμενων καυσίμων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Προσεγγιστική ανάλυση, θερμογόνος δύναμη και στοιχειακή ανάλυση του Πολωνικού λιγνίτη και του Ελληνικού ξυλίτη

	Πολωνικός Λιγνίτης	Ελληνικός Ξυλίτης
Προσεγγιστική Ανάλυση		
Υγρασία % w/w	5,40	37,00
Πτητικά % w/w dry	31,40	32,70
Ανθρακας % w/w dry	58,50	22,30
Τέφρα % w/w dry	10,10	45,00
Θερμογόνος Ικανότητα		
HHV kJ/kg	30290	13820
LHV kJ/kg	29314	13010
Στοιχειακή Ανάλυση		
Ανθρακας % w/w dry	74,10	34,80
Υδρογόνο % w/w dry	4,47	3,00
Αζωτο % w/w dry	1,19	0,60
Θείο % w/w dry	0,48	1,23
Οξυγόνο % w/w dry	9,43	15,42

Τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Ο Πολωνικός λιθάνθρακας περιέχει πολύ μικρότερο ποσοστό υγρασίας και τέφρας σε σύγκριση με τον ελληνικό ξυλίτη. Επιπλέον, ο ξυλίτης είναι πολύ πιο φτωχό καύσιμο, αφού η θερμογόνος ικανότητά του είναι κατά πολύ μικρότερη από του λιθάνθρακα. Τέλος, η περιεκτικότητα του ξυλίτη σε θείο είναι πολύ μεγαλύτερη από του λιθάνθρακα.

3.6.3 Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προέρχεται από την περιοχή της Κοζάνης στη Δυτική Μακεδονία. Αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο, (CaCO_3), σε ποσοστό 93%, και από ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3) σε μικρότερο ποσοστό, περίπου 5%.

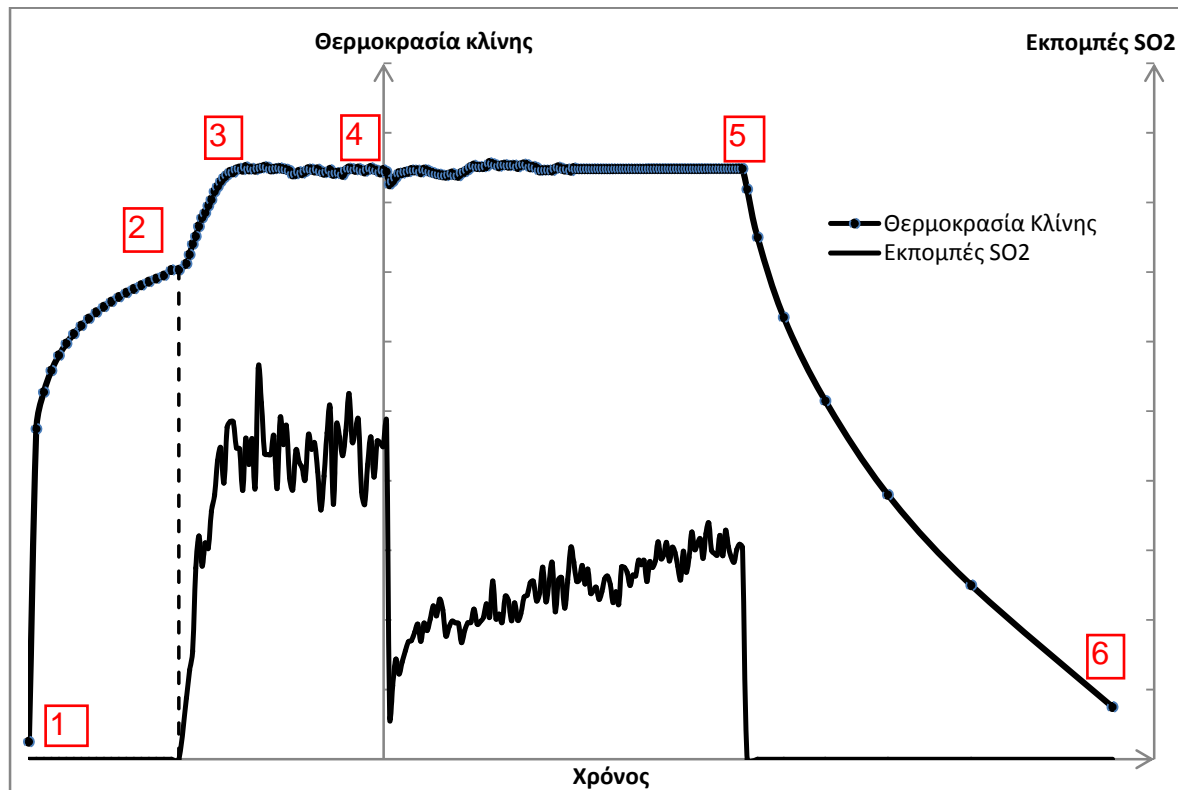
3.7 Προετοιμασία Πειραμάτων

Για να εξασφαλιστεί η απρόσκοπτη διεξαγωγή και η ακρίβεια των πειραμάτων, πρέπει να γίνουν ορισμένες ενέργειες πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Αδρανές υλικό: Αρχικά, αφαιρείται ολόκληρη η ποσότητα του αδρανούς υλικού της κλίνης από το προηγούμενο πείραμα. Στη συνέχεια, ένα μέρος αυτής της ποσότητας (περίπου 500 gr) κοσκινίζεται στα ακόλουθα κλάσματα: $d > 1000 \mu\text{m}$, $1000 > d > 800 \mu\text{m}$, $800 > d > 650 \mu\text{m}$, $650 > d > 125 \mu\text{m}$ και $d < 125 \mu\text{m}$. Η ποσότητα του κάθε κλάσματος ζυγίζεται και τοποθετείται σε δειγματοληπτικά δοχεία για εργαστηριακή ανάλυση. Έπειτα, τοποθετούνται 2 kg φρέσκου αδρανούς υλικού με κοκκομετρία 500 έως 1000 μm .
- Ιπτάμενη τέφρα: Αφαιρείται η τέφρα από τα δοχεία συλλογής των δύο κυκλώνων, ζυγίζεται και τοποθετείται σε δειγματοληπτικά δοχεία για εργαστηριακή ανάλυση
- Καύσιμο: Κοσκινίζεται το εκάστοτε καύσιμο (Πολωνικός λιγνίτης ή Ελληνικός ξυλίτης) σε κλάσματα κοκκομετρίας, $d > 1000 \mu\text{m}$, $1000 > d > 500 \mu\text{m}$, $d < 500 \mu\text{m}$. Στη συνέχεια, ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα και τοποθετείται στο άνω σιλό.
- Βαθμονόμηση αναλυτών καυσαερίου: Η βαθμονόμηση των συσκευών ανάλυσης καυσαερίου γίνεται χρησιμοποιώντας πρότυπα αέρια συγκεκριμένης σύστασης, τα οποία βρίσκονται αποθηκευμένα σε δοχεία υπο πίεση. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όταν καλιμπράρονται οι συσκευές καθώς οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων εξαρτώνται άμεσα από την ορθότητα της βαθμονόμησης.
- Ασβεστόλιθος: Κοσκινίζεται ασβεστόλιθος σε κλάσματα διαφορετικών κοκκομετριών: 500 έως 650 μm , 650 έως 800 μm και 800 έως 1000 μm . Στη συνέχεια, ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα που θα χρειαστεί για την διεξαγωγή του πειράματος.

3.8. Διεξαγωγή Πειραμάτων

Το Σχήμα 3.6 παρουσιάζει γραφικά την πορεία της θερμοκρασίας και των εκπομπών SO_2 κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.



Σχήμα 3.6: Θερμοκρασία και εκπομπές SO_2 κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων

Στο χρονικό διάστημα 1-2, πραγματοποιείται η προθέρμανση της κλίνης με κατάλληλη ρύθμιση των ηλεκτρικών αντιστάσεων. Παράλληλα, υπάρχει ροή αέρα ρευστοποίησης. Όταν η κλίνη φθάσει την επιθυμητή θερμοκρασία, τότε ξεκινά η τροφοδοσία του καυσίμου (χρονική στιγμή 2). Στο χρονικό διάστημα 2-3, η θερμοκρασία της κλίνης αυξάνεται λόγω της καύσης, συνεπώς οι ηλεκτρικές αντιστάσεις ρυθμίζονται σε χαμηλότερη τιμή μέσω PID-ελεγκτών. Επιπλέον, η παροχή του καυσίμου στην κλίνη ρυθμίζεται μέσω *inverter* που ελέγχει τον κινητήρα του τροφοδοτικού κοχλίου. Εν τω μεταξύ, παρατηρείται έκλυση ρύπων λόγω του φαινομένου της καύσης.

Στο χρονικό διάστημα 3-4, η κλίνη βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας (θερμοκρασία $T=845$ ή 875 °C και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,4$) και γίνονται μικρές ρυθμίσεις στην παροχή καυσίμου και στις ηλεκτρικές αντιστάσεις. Την χρονική στιγμή 4, εισάγεται η προβλεπόμενη ποσότητα ασβεστόλιθου στην κλίνη μέσω συστήματος 2 βανών στο άνω μέρος της κλίνης, οπότε δεν απαιτείται διακοπή της λειτουργίας της. Για μικρό χρονικό διάστημα, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας της κλίνης, η οποία επανέρχεται στην κανονική της τιμή μετά από μερικά λεπτά. Με την προσθήκη του ασβεστόλιθου, παρατηρείται κατακόρυφη μείωση των εκπομπών του SO_2 αφού ξεκινά αμέσως η διαδικασία δέσμευσης του θείου.

Στο χρονικό διάστημα 4-5 (βλ. Σχήμα 3.6), η κλίνη παραμένει σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας και λαμβάνει χώρα η αποθείωση των καυσαερίων. Παρατηρείται ότι οι εκπομπές του SO_2 αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται στη σταδιακή αξιοποίηση του ασβεστόλιθου, οπότε πλέον η δέσμευση του θείου είναι λιγότερο αποδοτική. Αφού συμπληρωθεί η προβλεπόμενη διάρκεια πειράματος, τότε τη χρονική στιγμή 5 διακόπτεται η παροχή καυσίμου και αρχίζει η ψύξη της κλίνης (χρονικό διάστημα 5-6). Με την διακοπή της τροφοδοσίας καυσίμου, μηδενίζονται οι εκπομπές ρύπων.

Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, δίνεται προσοχή σε όλες τις ενδείξεις της εφαρμογής *DASYLAB* και να επιδιώκεται η σταθερότητα του λόγου αέρα, των πιέσεων και των θερμοκρασιών της κλίνης. Αν οι αυξομειώσεις κάποιου μεγέθους είναι περισσότερο έντονες από ό,τι επιτρέπεται, τότε πρέπει να ρυθμιστούν ανάλογα είτε η παροχή καυσίμου, είτε η θερμοκρασία των ηλεκτρικών αντιστάσεων, είτε η παροχή αέρα ή αζώτου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΞΥΛΙΤΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΞΥΛΙΤΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

Στο Κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, τα οποία μπορούν να διακριθούν ως εξής:

- Διερεύνηση του φαινομένου της ασβεστοποίησης (*calcination*), έπειτα από την προσθήκη του ασβεστόλιθου στη ρευστοποιημένη κλίνη
- Εκτίμηση της δυνατότητας του ασβεστόλιθου ως αποθειωτικού μέσου σε διάφορες συνθήκες με τον χρόνο
- Επίδραση του ασβεστόλιθου στην εκπομπή μονοξειδίου του αζώτου, NO, και υποξειδίου του αζώτου, N₂O.

Πίνακας 4.1: Πειράματα υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας(θερμοκρασία και λόγο αέρα) χωρίς την προσθήκη ασβεστόλιθου

No.	Καύσιμο	Ταχύτητα Ρευστοποίησης m/sec	Κύριες Παράμετροι Αντιδραστήρα			Flue Gas Emissions					
			T _b °C	Παροχή Καυσίμου gr dry fuel/h	Παροχή Αέρα Nlt/min	O ₂ % Vol.	CO ₂ % Vol.	CO ppm 6%O ₂	SO ₂ ppm 6%O ₂	N ₂ O ppm 6%O ₂	NO ppm 6%O ₂
1	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	845	206	50	4,72	12,29	202	140	78	397
2	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	875	206	50	4,90	12,01	128	151	70	419
3	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	845	165	40	4,79	11,58	164	142	75	410
4	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	875	165	40	4,66	11,79	167	153	69	438
21	Ελληνικός ξύλιτης	0,570	845	410	40	4,88	13,48	90	1137	82	352

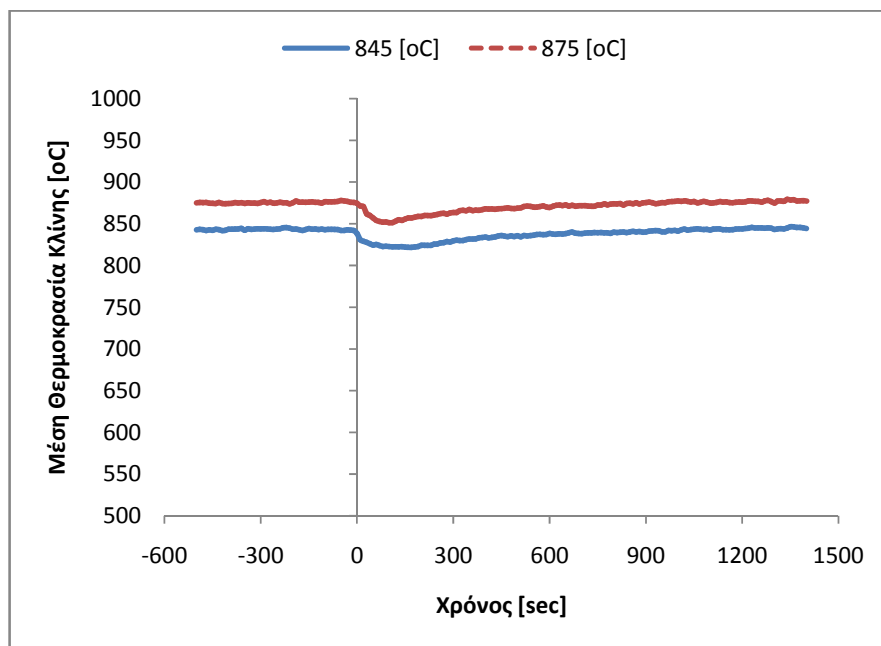
Πίνακας 4.2: Σύνολο πειραμάτων στην εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης

No.	Καύσιμο	Ταχύτητα Ρευστοποίησης U σε m/sec	U/U _{mf}	Κύριες Παράμετροι					
				T _b °C	Ασβεστόλιθος		Διάρκεια h	Παροχή Καυσίμου gr dry fuel/h	Παροχή Αέρα Nlt/min
					Ποσότητα gr	Μέγεθος μm			
1	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	845	-	-	2,0	206	50
2	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	875	-	-	2,0	206	50
3	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	845	-	-	2,0	165	40
4	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	-	-	2,0	165	40
5	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	845	40	650-800	5,0	206	50
6	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	875	40	650-800	5,0	206	50
7	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	845	40	650-800	5,0	165	40
8	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	40	650-800	5,0	165	40
9	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	845	40	650-800	2,5	206	50
10	Πολωνικός λιγνίτης	0,688	3,45	875	40	650-800	2,5	206	50
11	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	845	40	650-800	2,5	165	40
12	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	40	650-800	2,5	165	40
13	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	845	80	650-800	5,0	165	40
14	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	80	650-800	5,0	165	40
15	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	80	650-800	2,5	165	40
16	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	120	650-800	2,5	165	40
17	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	40	500-650	5,0	165	40
18	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	40	800-1000	5,0	165	40
19	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	80	500-650	2,5	165	40
20	Πολωνικός λιγνίτης	0,570	2,85	875	80	800-1000	2,5	165	40
21	Ελληνικός ξυλίτης	0,570	2,85	845	-	-	2,5	410	40
22	Ελληνικός ξυλίτης	0,570	2,85	845	40	650-800	2,5	410	40
23	Ελληνικός ξυλίτης	0,570	2,85	845	80	650-800	2,5	410	40
24	-	0,570	2,85	875	120	500-650	0,3	-	40
25	-	0,570	2,85	875	120	650-800	0,3	-	40
26	-	0,570	2,85	875	120	800-1000	0,3	-	40

4.1 Διερεύνηση Φαινομένου Ασβεστοποίησης

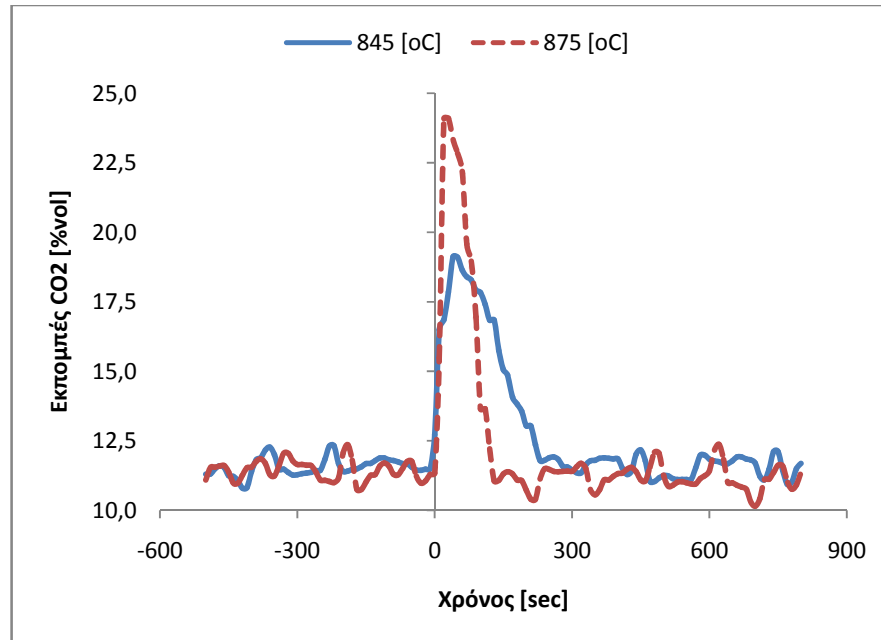
Ο ασβεστόλιθος τροφοδοτείται στη ρευστοποιημένη κλίνη μέσω συστήματος δύο βανών στο άνω μέρος της κλίνης. Κατά την τροφοδοσία του ασβεστόλιθου, η ρευστοποιημένη κλίνη βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Αμέσως μετά την εισαγωγή του ασβεστόλιθου, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ασβεστοποίησης, το οποίο συνεπάγεται εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 , βάσει της χημικής αντίδρασης $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, η οποία είναι εξαιρετικά ενδόθερμη.

Λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης ασβεστοποίησης και του γεγονότος ότι ο ασβεστόλιθος βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όταν εισάγεται στο σύστημα, η θερμοκρασία της κλίνης μειώνεται απότομα. Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει την απόκριση της μέσης θερμοκρασίας της κλίνης για το πείραμα 7 (845 °C) και το πείραμα 8 (875 °C).



Σχήμα 4.1: Θερμοκρασία της κλίνης. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθου κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_f=0,570 m/sec$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

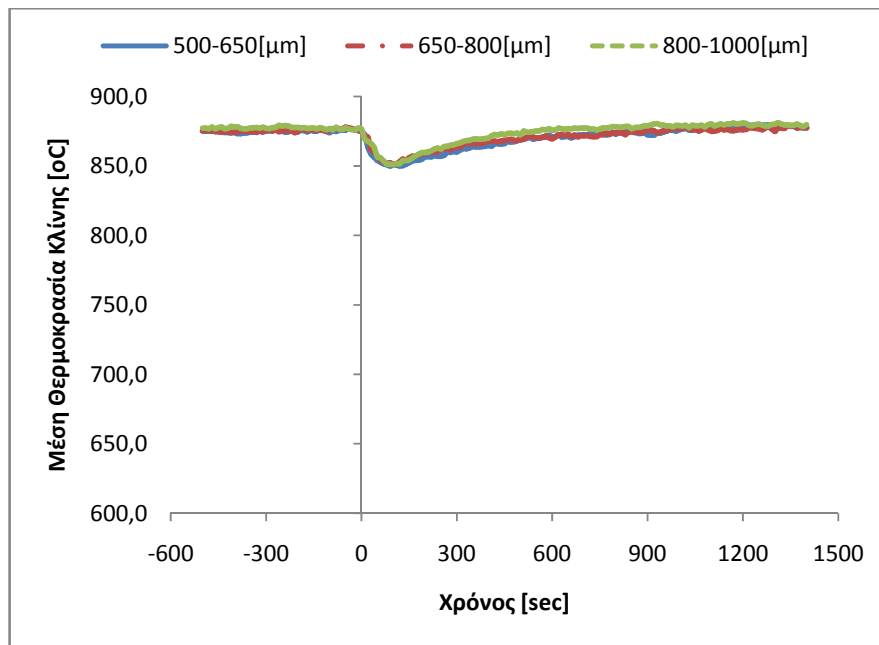
Για τα ίδια πειράματα, το Σχήμα 4.2 παρουσιάζει την επίδραση της ασβεστοποίησης στις εκπομπές CO₂ από την κλίνη. Είναι εμφανές ότι για την ίδια ποσότητα και κοκκομετρία ασβεστόλιθου, η εκπομπή CO₂ ευνοείται στην περίπτωση της υψηλής θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να ολοκληρώνεται σχεδόν στο μισό χρόνο.



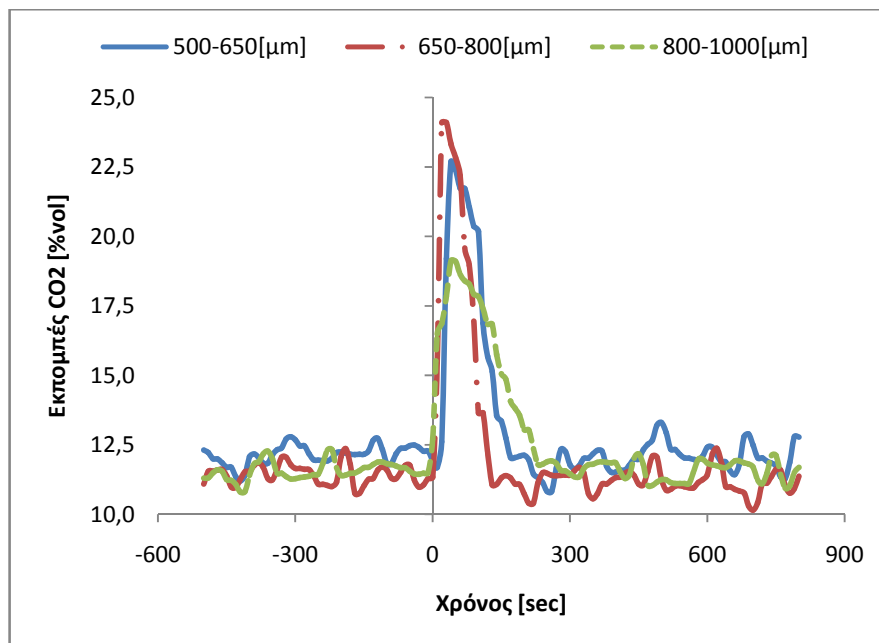
Σχήμα 4.2: Εκπομπές CO₂. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθου κοκκομετρίας 650-800 μm, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η απόκριση της μέσης θερμοκρασίας της ρευστοποιημένης κλίνης έπειτα από την προσθήκη ασβεστόλιθου. Τα τρία πειράματα αντιστοιχούν στις τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες ασβεστόλιθου, 500-650 μm (πείραμα 17), 650-800 μm (πείραμα 8) και 800-1000 μm (πείραμα 18). Είναι προφανές ότι η εξέλιξη της θερμοκρασίας της κλίνης είναι ανεξάρτητη της κοκκομετρίας του προστιθέμενου υλικού αποθείωσης.

Ακολούθως, το Σχήμα 4.4 παρουσιάζει τις εκπομπές CO₂ για τα παραπάνω πειράματα (17, 8 και 18). Διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της ασβεστοποίησης εξελίχθηκε πιο σύντομα για κοκκομετρία 650-800 μm (πείραμα 8), ενώ ακολουθεί η κοκκομετρία 500-650 μm (πείραμα 17) και τέλος, η κοκκομετρία 800-1000 μm (πείραμα 18).

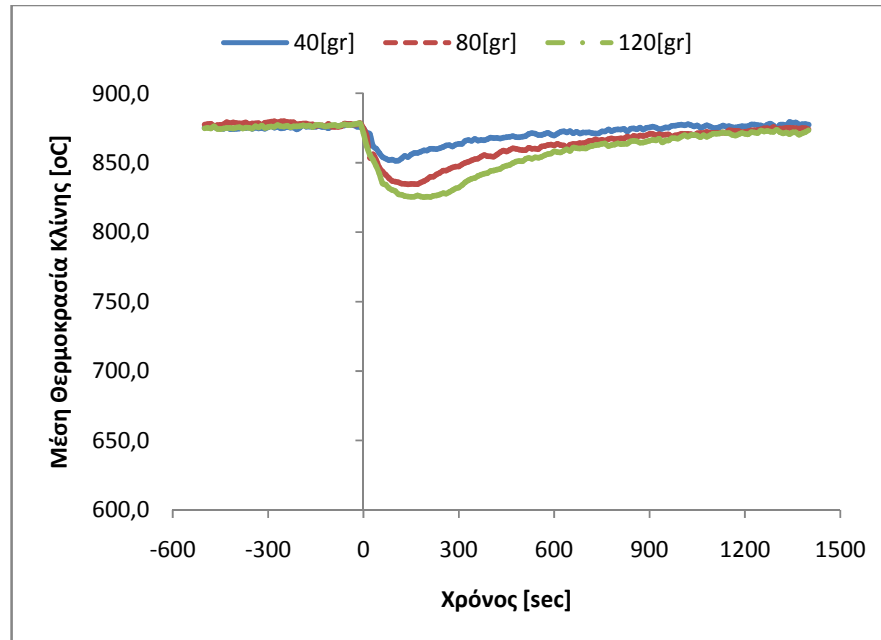


Σχήμα 4.3: Θερμοκρασία της κλίνης. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, μέση θερμοκρασία κλίνης 875 °C, 40 gr ασβεστόλιθου, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$



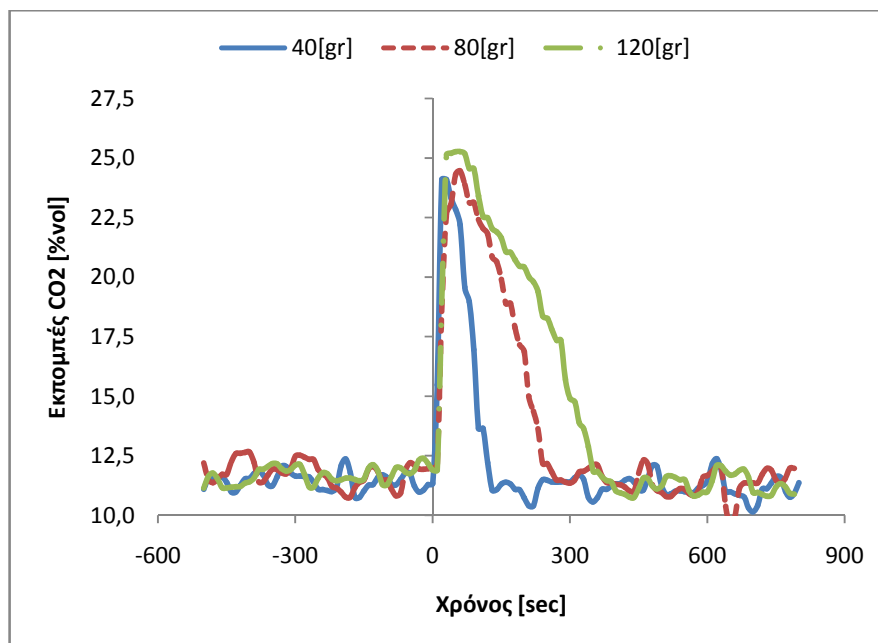
Σχήμα 4.4: Εκπομπές CO₂. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, μέση θερμοκρασία κλίνης 875 °C, 40 gr ασβεστόλιθου, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Τα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζουν τη μέση θερμοκρασία της κλίνης και τις εκπομπές CO₂, με παράμετρο την ποσότητα ασβεστόλιθου που προστίθεται στην κλίνη. Στο πείραμα 8 προστέθηκαν 40 gr ασβεστόλιθου, ενώ στα πειράματα 14 και 16 προστέθηκαν 80 gr και 120 gr αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5: Θερμοκρασίας της κλίνης. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, μέση θερμοκρασία κλίνης 875 °C, ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Στο Σχήμα 4.5, διαπιστώνεται ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστόλιθου εισάγεται στην κλίνη τόσο περισσότερο μειώνεται η θερμοκρασία αυτής και επιπλέον αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε η κλίνη να επανέλθει στην αρχική της θερμοκρασία. Στο Σχήμα 4.6 διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και στα τρία πειράματα είναι περίπου ίδια, όμως η διάρκεια της ασβεστοποίησης -όπως είναι αναμενόμενο- είναι μεγαλύτερη για περισσότερη ποσότητα ασβεστόλιθου.



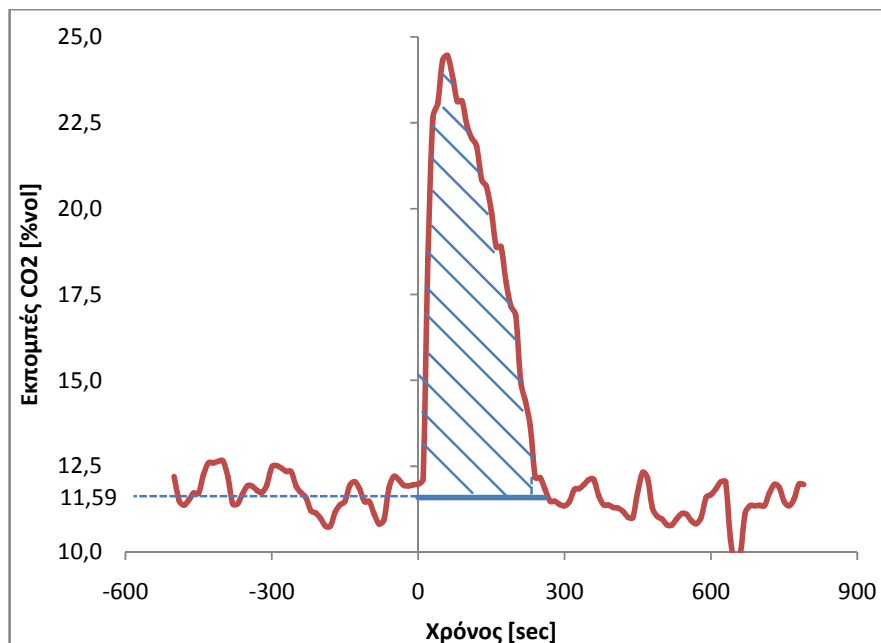
Σχήμα 4.6: Εκπομπές CO_2 . Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, μέση θερμοκρασία κλίνης $875\text{ }^\circ C$, ασβεστόλιθος κοκκομετρίας $650\text{-}800\text{ }\mu m$, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570\text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Στο πείραμα 14, όπου εισάγονται 80 gr ασβεστόλιθου, το χρονικό διάστημα που διαρκεί η ασβεστοποίηση είναι από 10 έως 250 sec. Η μέση τιμή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για το διάστημα πριν και μετά το φαινόμενο της ασβεστοποίησης υπολογίζεται ως $\overline{CO_2} = 11,59\text{ \% vol.}$. Στο Σχήμα 4.7, το γραμμοσκιασμένο χωρίο περιέχεται μεταξύ της καμπύλης των εκπομπών CO_2 και της ευθείας γραμμής $y=11,59\text{ \% vol.}$

Η χημική αντίδραση ασβεστοποίησης είναι η $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, 1 mol $CaCO_3$ αποδεσμεύει 1 mol CO_2 . Λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα που καταγράφονται και υπολογίζονται από το λογισμικό, όπως η ροή αέρα και αζώτου εντός της κλίνης και η περίσσεια οξυγόνου στα καυσαέρια, και κάνοντας χρήση της μεθόδου του τραπεζιού υπολογίζεται το εμβαδόν του χωρίου, το οποίο ουσιαστικά αντικατοπτρίζει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που οφείλονται στο φαινόμενο της ασβεστοποίησης.

Υπολογίζεται ότι στο πείραμα 14 εκπέμπονται περίπου 0,82 mol διοξειδίου του άνθρακα ή αντίστοιχα -λόγω στοιχειομετρίας- καταναλίσκονται 0,82 mol $CaCO_3$. Εφόσον, ο ασβεστόλιθος έχει μοριακό βάρος, $MB_{CaCO_3} = 100 \frac{gr}{mol}$, η ποσότητα που προστέθηκε υπολογίζεται 82 gr.

Παρατηρούμε ότι το σφάλμα είναι αρκετά μικρό, περίπου 2,5%. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επαληθευτεί η ποσότητα του ασβεστόλιθου που εισάγεται στην κλίνη σωματιδίων.



Σχήμα 4.7: Υπολογισμός του εμβαδού του χωρίου με τη μέθοδο του τραπέζιου για επαλήθευση της ποσότητας ασβεστόλιθου που χρησιμοποιείται στο πείραμα 14

4.2. Εκτίμηση της Δυνατότητας του Ασβεστόλιθου ως Αποθειωτικού Μέσου σε Διάφορες Συνθήκες με τον χρόνο

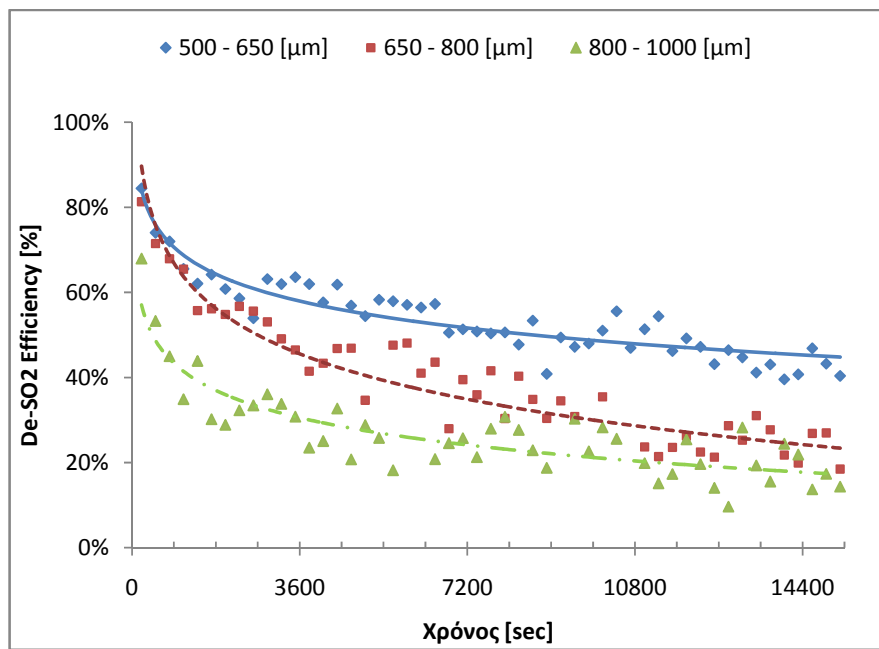
Η απόδοση της αποθείωσης στα πειράματα εκτιμάται για το χρονικό διάστημα έπειτα από την εισαγωγή του αποθειωτικού μέσου, δηλαδή του ασβεστόλιθου και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$De - SO_2 efficiency = 1 - \frac{[SO_2]}{[SO_2]_0} \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

Όπου $[SO_2]_0$ είναι οι εκπομπές διοξειδίου του θείου πριν την εισαγωγή ασβεστόλιθου στη ρευστοποιημένη κλίνη, εκφρασμένη σε ppmv και $[SO_2]$ είναι οι εκπομπές διοξειδίου του θείου για ένα χρονικό διάστημα t , επίσης εκφρασμένο σε ppmv.

4.2.1. Επίδραση Κοκκομετρίας Ασβεστόλιθου

Το Σχήμα 4.8 παρουσιάζει την ισχυρή επίδραση της κοκκομετρίας του αποθειωτικού μέσου στη δέσμευση του SO₂ των καυσαερίων.

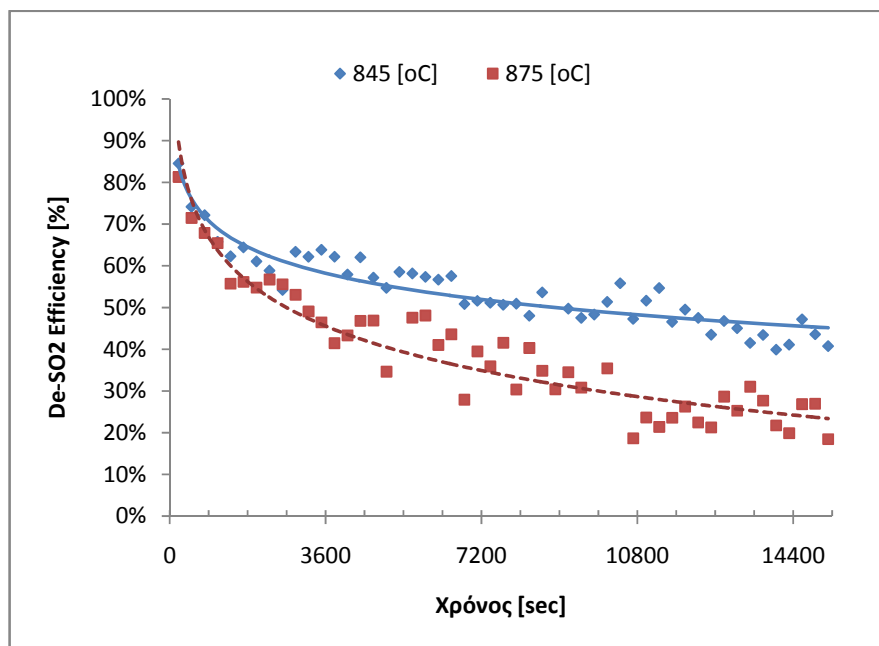


Σχήμα 4.8: Επίδραση κοκκομετρίας ασβεστόλιθου στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, μέση θερμοκρασία κλίνης 875 °C, 40 gr ασβεστόλιθος, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Η λεπτή κοκκομετρία, δηλαδή 500-650 μm (πείραμα 17) εμφανίζει βελτιωμένη απόδοση αποθείωσης, εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας των κόκκων ασβεστόλιθου. Η απόδοση της αποθείωσης στο πείραμα 8 με τη μεσαία κοκκομετρία ασβεστόλιθου αρχικά διαφέρει ελαφρώς ως προς την προαναφερθείσα, ενώ με την πάροδο του χρόνου η διαφορά αυτή αυξάνεται σημαντικά. Όσον αφορά στο χονδρόκοκκο υλικό (πείραμα 18), η απόδοση είναι αρκετά μειωμένη συγκριτικά με τις δύο προηγούμενες. Γενικά, η αποτελεσματικότητα του αποθειωτικού μέσου μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, διότι η διαθέσιμη επιφάνεια των κόκκων ασβεστόλιθου για δέσμευση του SO₂ φθίνει διαρκώς.

4.2.2. Επίδραση Θερμοκρασίας Κλίνης

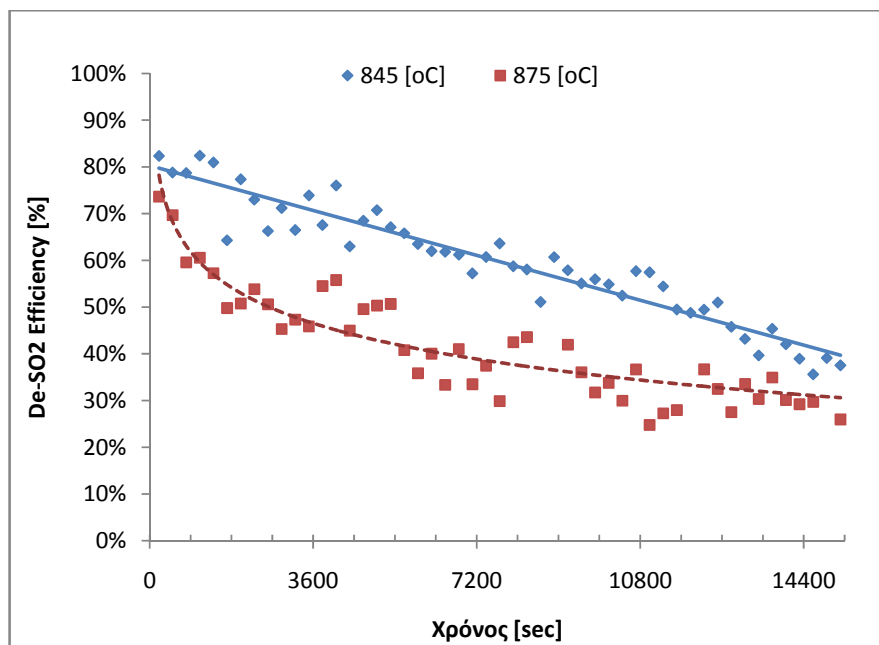
Τα πειράματα διεξάγονται σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 845 °C και στους 875 °C. Στη διάρκεια κάθε πειράματος, η θερμοκρασία της κλίνης μεταβάλλεται ελάχιστα (λιγότερο από ± 5 °C). Το μόνο χρονικό διάστημα που οι θερμοκρασίες διαφέρουν από τις παραπάνω τιμές ξεκινά ακριβώς μετά την προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη και διαρκεί για λίγα μόνο λεπτά, όπως εξηγήθηκε στην ενότητα 4.1. Συγκριτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.9 (πειράματα 7 και 8) και 4.10 (πειράματα 5 και 6) για τις δύο διαφορετικές ταχύτητες ρευστοποίησης.



Σχήμα 4.9: Επίδραση θερμοκρασίας κλίνης στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου.

Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm ,

ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570$ m/sec και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

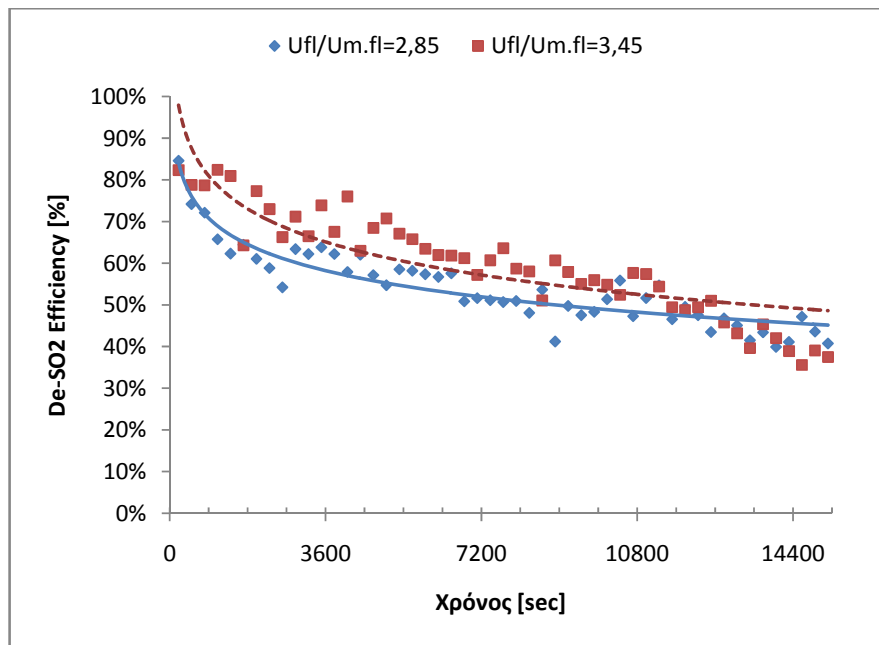


Σχήμα 4.10: Επίδραση θερμοκρασίας κλίνης στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,688 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

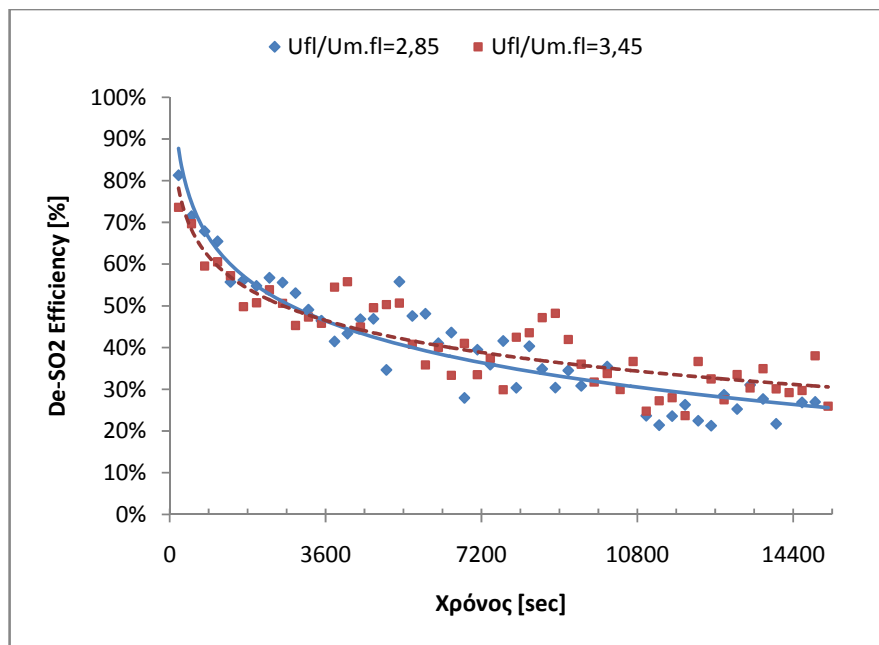
Και για τις δύο ταχύτητες ρευστοποίησης, οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη δέσμευση του διοξειδίου του θείου. Αυτό είναι σύμφωνο με την [28], αφού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο μηχανισμός δέσμευσης του SO_2 βασίζεται στην απευθείας κατακράτηση του διοξειδίου του θείου σε οξειδωτικές συνθήκες καθώς και στην κατακράτηση του SO_3 . Αντιθέτως, για τη θερμοκρασία των 875 °C ο μηχανισμός δέσμευσης βασίζεται κυρίως στην κατακράτηση του SO_3 , διότι η πίεση ισορροπίας του SO_3 σε θερμοκρασία άνω των 850 °C είναι εξαιρετικά χαμηλή, οπότε η απόδοση της αποθείωσης για τη μεγαλύτερη θερμοκρασία είναι περιορισμένη συγκριτικά με αυτήν σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

4.2.3. Επίδραση Ταχύτητας Ρευστοποίησης

Η επίδραση της ταχύτητας ρευστοποίησης στην απόδοση δέσμευσης του διοξειδίου του θείου παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα 4.11 (πείραμα 5 και 7) και 4.12 (πείραμα 6 και 8).



Σχήμα 4.11: Επίδραση ταχύτητας ρευστοποίησης στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , μέση θερμοκρασία κλίνης 845 °C και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

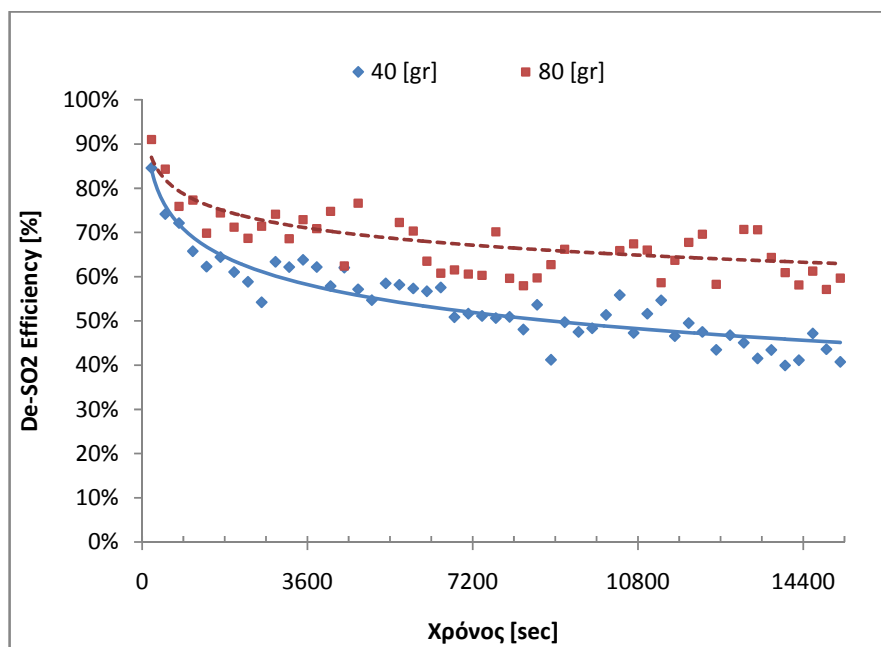


Σχήμα 4.12: Επίδραση ταχύτητας ρευστοποίησης στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 40 gr ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , μέση θερμοκρασία κλίνης 875 °C και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

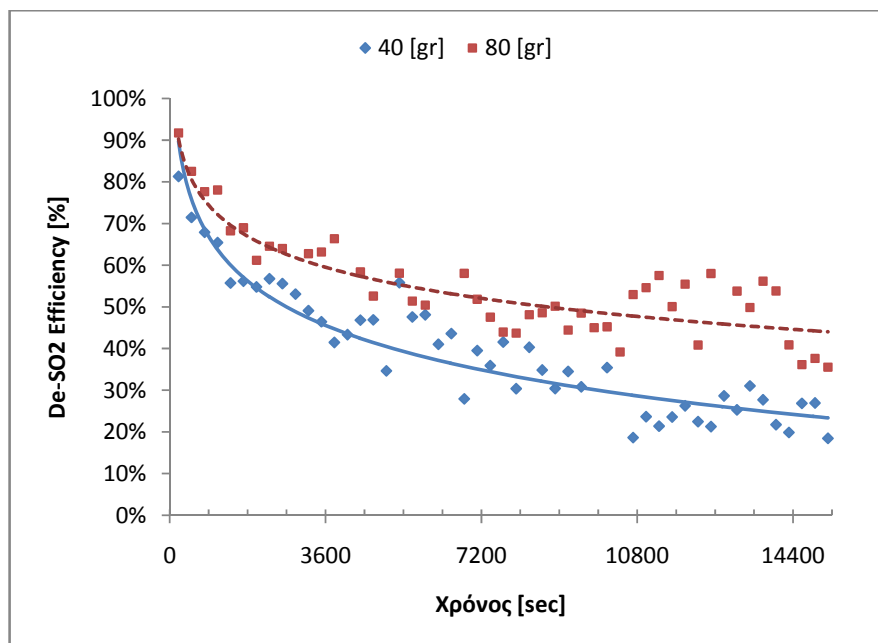
Παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις ότι η απόδοση της αποθείωσης βελτιώνεται με αύξηση της ταχύτητα ρευστοποίησης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην καλύτερη ανάμιξη των κόκκων του ασβεστόλιθου με το υλικό της κλίνης, οπότε οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας είναι υψηλότεροι και συνεπώς πραγματοποιείται πιο αποδοτική δέσμευση του θείου.

4.2.4. Επίδραση Ποσότητας Ασβεστόλιθου

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, δύο κυρίως ποσότητες ασβεστόλιθου, 40 gr και 80 gr, εισάγονται στη ρευστοποιημένη κλίνη που περιέχει ήδη 2000 gr αδρανούς υλικού. Πραγματοποιούνται πειράματα για διάφορες θερμοκρασίες κλίνης, είτε 845 °C είτε 875 °C. Στα επόμενα Σχήματα 4.13 και 4.14, φαίνεται ότι μεγαλύτερος λόγος ασβεστίου προς θείου, Ca/S , επιδρά θετικά στην απόδοση της αποθείωσης.



Σχήμα 4.13: Επίδραση ποσότητας ασβεστόλιθου στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 845 °C, ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{\text{fl}}=0,570 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$



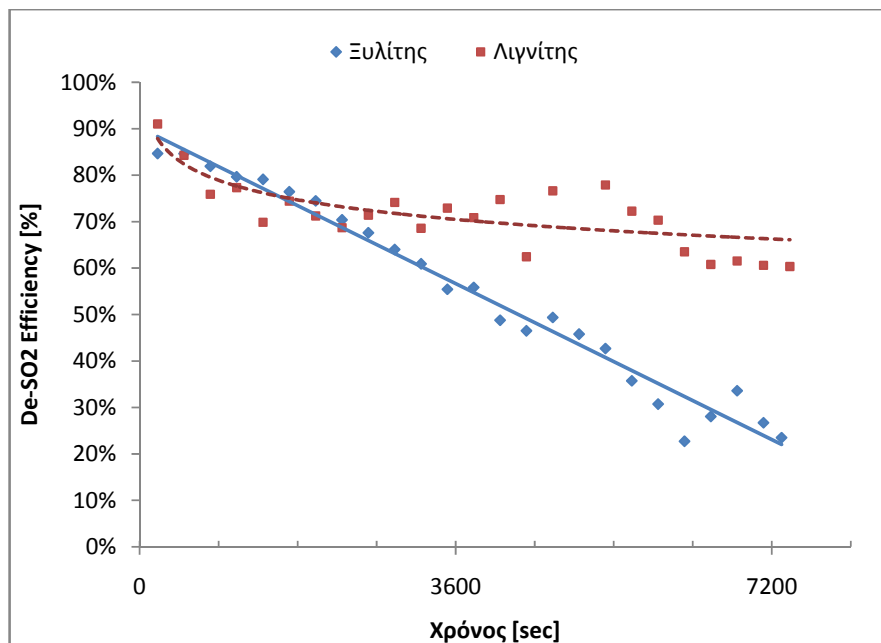
Σχήμα 4.14: Επίδραση ποσότητας ασβεστόλιθου στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: καύση πολωνικού λιγνίτη, 875 °C, ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{\text{fl}}=0,570 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Επιπρόσθετα, η αυξημένη ποσότητα ασβεστόλιθου βελτιώνει την ανάμιξη αυτού με το αδρανές υλικό. Αξίζει να αναφερθεί ότι στα πειράματα όπου χρησιμοποιούνται 80 gr ασβεστόλιθου, παρατηρείται μία ξεκάθαρη περιοδική μεταβολή της απόδοσης της αποθείωσης. Στα Σχήματα 4.13 και 4.14, ανάμεσα στο χρονικό διάστημα 7200 έως 8200 sec φαίνεται ότι μετά από μία απότομη μείωση ακολουθεί μία εμφανής αύξηση της απόδοσης De-SO₂ για τα πειράματα 13 και 14. Παρόμοια δείγματα για τις ίδιες περιόδους παρατηρούνται και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων 5, 17 και 18.

4.2.5. Επίδραση Κασίμου

Ο ελληνικός ξυλίτης διαφέρει σε πολλά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τον Πολωνικό λιγνίτη που χρησιμοποιείται στην πλειοψηφία των πειραμάτων. Για παράδειγμα, έχει υψηλότερο ποσοστό υγρασίας, τέφρας και θείου (βλ. Πίνακα 3.3). Τα πειράματα με τον ξυλίτη πραγματοποιούνται για να εκτιμηθεί η επίδραση του υψηλού ποσοστού τέφρας στην αναχαίτιση του μηχανισμού δέσμευσης SO₂, λόγω της φραγής των πόρων του ασβεστόλιθου [51]. Στο Σχήμα 4.15 είναι εμφανής η απόδοση της αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια

του πειράματος 23 με καύσιμο ξυλίτη συγκρινόμενη με το αντίστοιχο πείραμα 14 με καύσιμο Πολωνικό λιγνίτη.



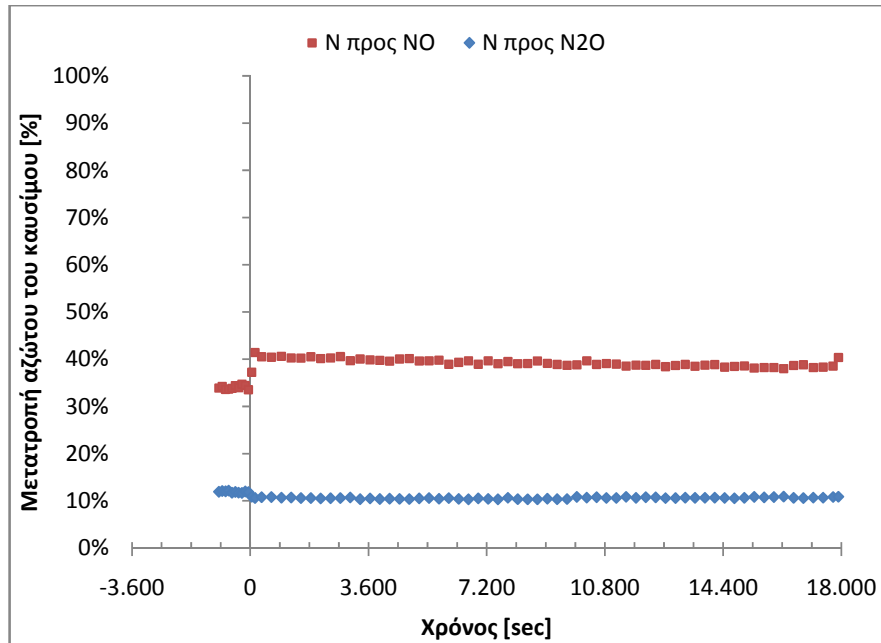
Σχήμα 4.15: Επίδραση καυσίμου στην απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου. Παράμετροι λειτουργίας: θερμοκρασία κλίνης 875 °C, 80 gr ασβεστόλιθου κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Στην περίπτωση του ξυλίτη, χρειάζονται μόλις 7200 sec μετά την προσθήκη του ασβεστόλιθου στην κλίνη, προκειμένου η απόδοση της αποθείωσης να περιοριστεί στο 20% μόνο. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην υψηλή περιεκτικότητά του σε θείο, περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του λιγνίτη, η οποία οδηγεί σε σημαντικά αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του ασβεστίου. Μία ακόμα αιτία είναι η συσσωμάτωση της τέφρας του ξυλίτη με τον ασβεστόλιθο και η επερχόμενη φραγή των πόρων του τελευταίου.

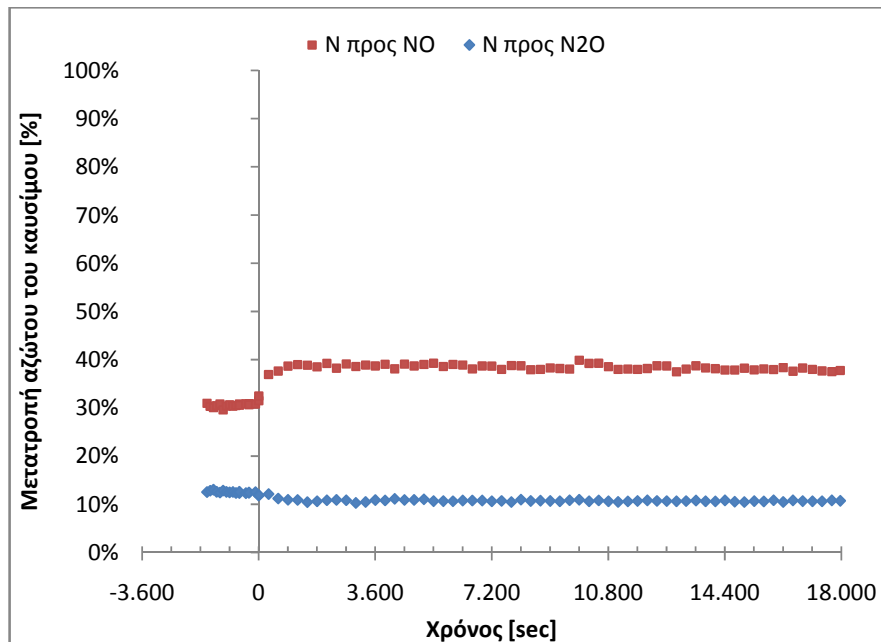
4.3. Επίδραση Ασβεστόλιθου στις Εκπομπές N_2O και NO

Εκτός από την επίδραση του ασβεστόλιθου στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου, έμφαση δίνεται επίσης και στην επίδρασή του στη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και σε μονοξείδιο του αζώτου (NO). Τα αποτελέσματα των

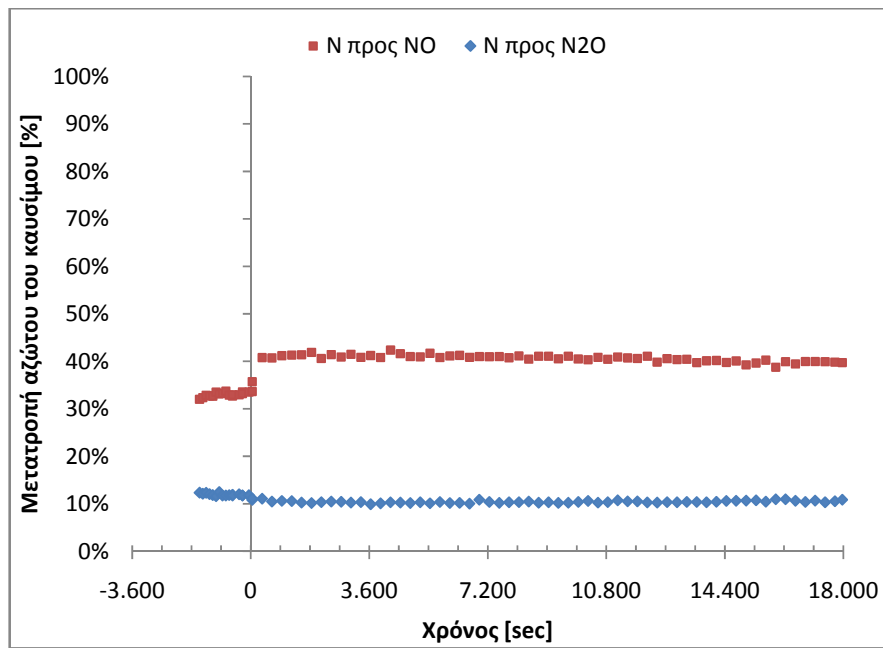
πειραμάτων 8, 13, 14, 18, 15 και 20, όπου γίνεται τροφοδοσία Πολωνικού λιγνίτη, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 4.20 και 4.21, αντίστοιχα.



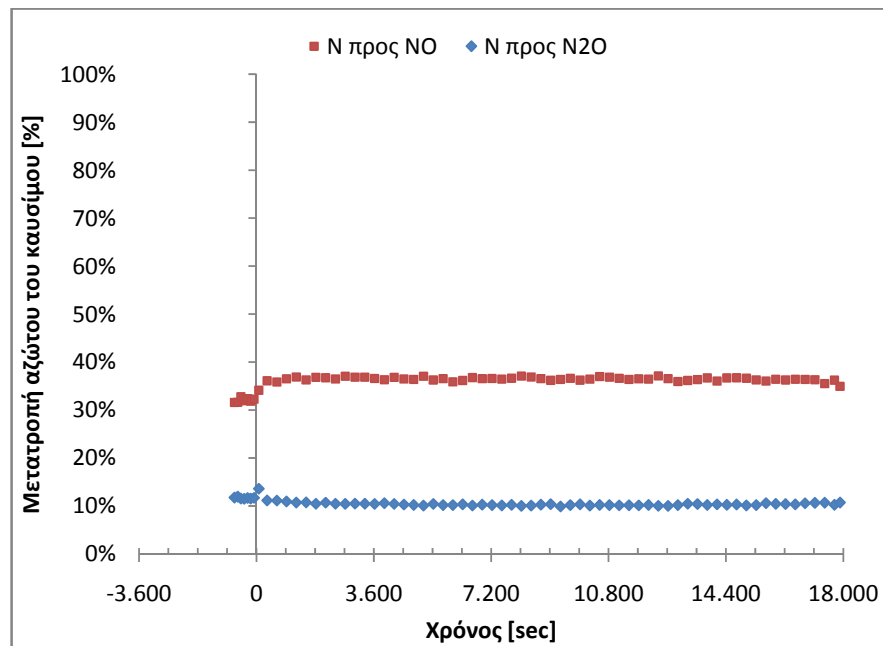
Σχήμα 4.16: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 8)



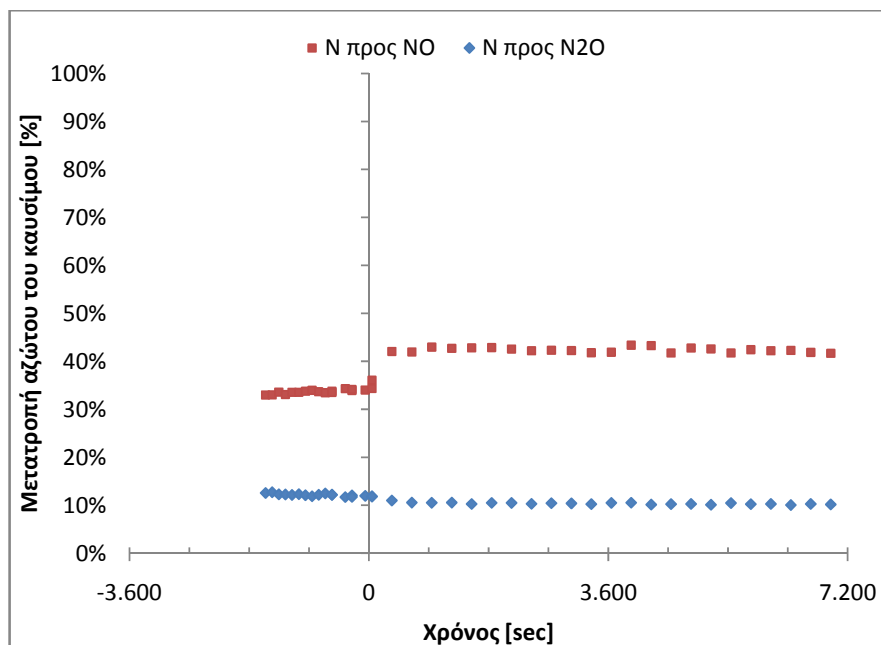
Σχήμα 4.17: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 13)



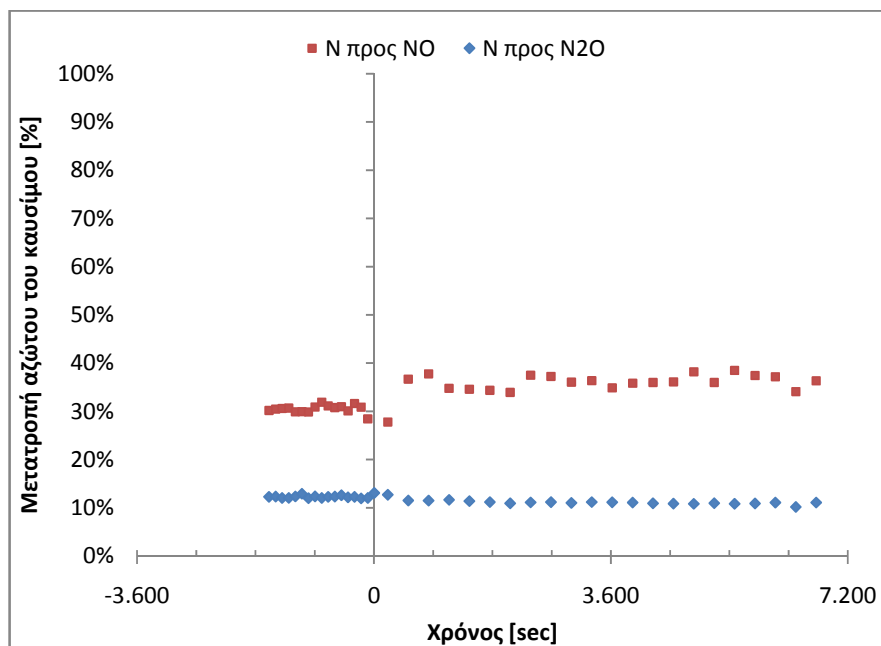
Σχήμα 4.18: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 14)



Σχήμα 4.19: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 18)



Σχήμα 4.20: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 15)



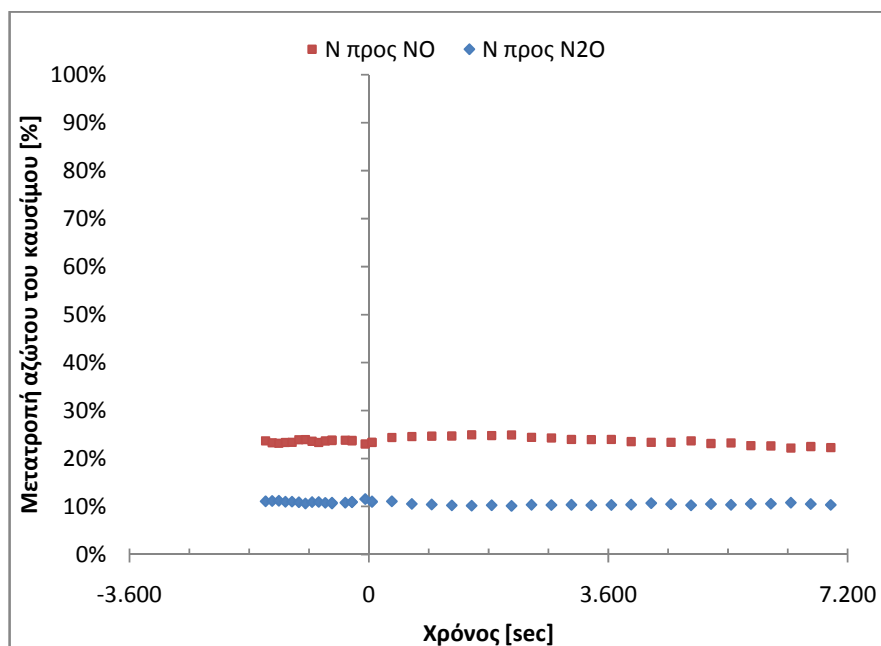
Σχήμα 4.21: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 20)

Στα προηγούμενα διαγράμματα, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το CaO έχει καταλυτική μεν επίδραση στην προώθηση της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου σε NO, περιορισμένη δε επίδραση ως προς τη μείωση των εκπομπών N₂O [42], [48], [49].

Το Σχήμα 4.22 παρουσιάζει τη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου προς NO και N₂O για το πείραμα 23, όπου το καύσιμο ήταν ξυλίτης. Συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση του ξυλίτη, η προσθήκη του ασβεστόλιθου δεν οδηγεί σε κάποια ιδιαίτερη αύξηση των εκπομπών NO από την κλίνη, ενώ ταυτόχρονα οι εκπομπές N₂O παραμένουν σχεδόν σταθερές. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και άλλοι ερευνητές [51]. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους:

α) διότι η τέφρα του ξυλίτη δημιουργεί συσσωματώσεις στην επιφάνεια του κόκκου ασβεστόλιθου και συνεπώς η καταλυτική επίδραση του ασβεστόλιθου στη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε NO και N₂O είναι ασθενής,

β) διότι ο χημικός μηχανισμός παραγωγής NO, σε ρευστοποιημένη κλίνη που χρησιμοποιεί ξυλίτη ως καύσιμο, υπολείπεται του βήματος σχηματισμού NO το οποίο καταλύεται από CaO.

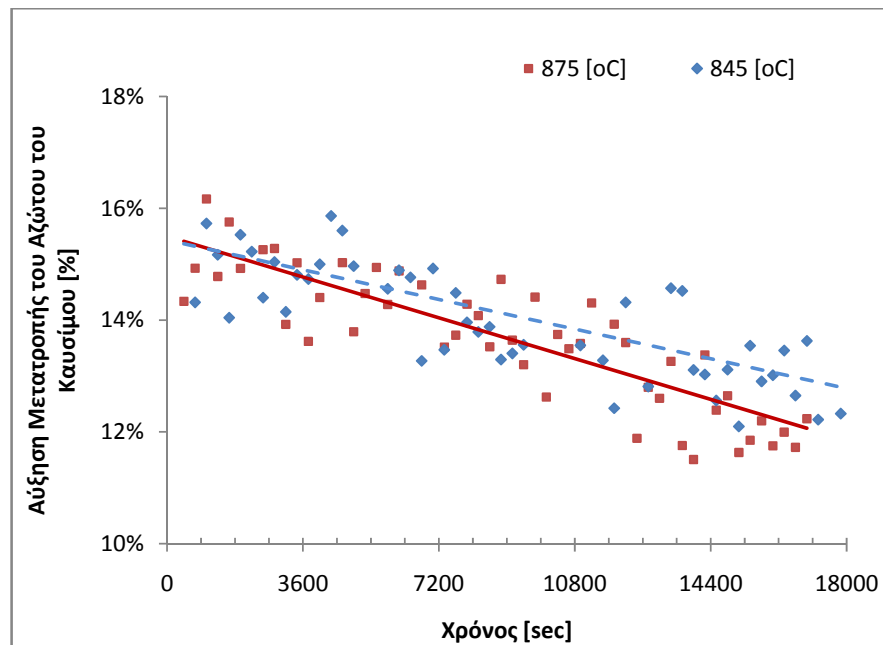


Σχήμα 4.22: Μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές (πείραμα 23)

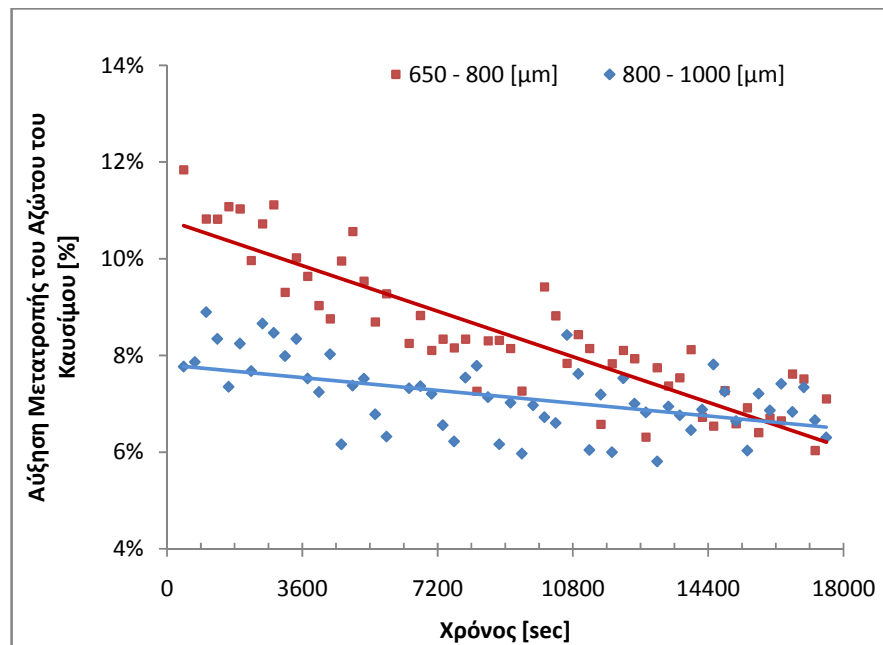
Στα Σχήματα 4.23 και 4.24 παρουσιάζεται η ποσοστιαία αύξηση της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου μετά την προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη σε σχέση με τις εκπομπές πριν από αυτήν. Η αύξηση της μετατροπής υπολογίζεται ως:

$$\text{αύξηση μετατροπής N καυσίμου} = 1 - \frac{\{N \text{ προς NO } [\%] + N \text{ προς N}_2\text{O } [\%]\}_{\text{μετά}}}{\{N \text{ προς NO } [\%] + N \text{ προς N}_2\text{O } [\%]\}_{\text{πριν}}}$$

Το πρώτο διάγραμμα εξετάζει ως παράμετρο την θερμοκρασία της κλίνης ενώ το δεύτερο την κοκκομετρία του ασβεστόλιθου.



Σχήμα 4.23: Επίδραση της θερμοκρασίας της κλίνης στην αύξηση της μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές. Παράμετροι λειτουργίας: πολωνικός λιγνίτης, 80 gr ασβεστόλιθος κοκκομετρίας 650-800 μm , ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$



Σχήμα 4.24: Επίδραση της κοκκομετρίας του ασβεστόλιθου στην μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε αέριες αζωτούχες εκπομπές. Παράμετροι λειτουργίας: καύση πολωνικού λιγνίτη, 40 gr ασβεστόλιθος, θερμοκρασία κλίνης 875 $^{\circ}\text{C}$, ταχύτητα ρευστοποίησης $U_{fl}=0,570 \text{ m/sec}$ και λόγος αέρα $\lambda \approx 1,40$

Η μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε NO και N₂O μετά την προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη αυξάνεται σημαντικά. Ειδικότερα για το χρονικό διάστημα αμέσως μετά την εισαγωγή του ασβεστολιθικού προσθέτου, η αύξηση πλησιάζει το 16%, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.23. Η ισχύς αυτού του φαινομένου ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς επέρχεται κορεσμός του CaO με θείο. Η καταλυτική δράση του ασβεστόλιθου φαίνεται να επηρεάζεται σε αρκετά περιορισμένο βαθμό από τη θερμοκρασία της κλίνης (βλ. Σχήμα 4.23). Περίπου 7200 sec μετά την προσθήκη ασβεστόλιθου στην κλίνη, παρατηρείται απόκλιση μεταξύ της αύξησης της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου σε κλίνη με μέση θερμοκρασία 845 °C και αυτής για κλίνη με μέση θερμοκρασία 875 °C.

Η επίδραση της κοκκομετρίας είναι σημαντική για την αύξηση της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου σε αζωτούχες εκπομπές, σύμφωνα με το Σχήμα 4.24. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι το λεπτόκοκκο ασβεστολιθικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα 8 -σε αντίθεση με το χονδρόκοκκο του πειράματος 18- διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια και επιδρά θετικά στην αύξηση της μετατροπής του αζώτου του καυσίμου. Πάραυτα, ο κορεσμός της επιφάνειας των λεπτών κόκκων ασβεστόλιθου με θείο φθίνει σύντομα και τελικά οι ευθείες συγκλίνουν.

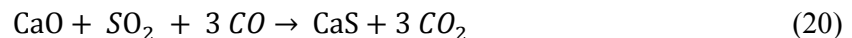
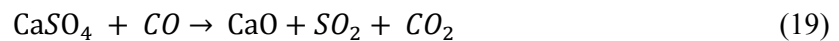
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

SO₂ - ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

5. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ SO₂ - ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Σύμφωνα με πειραματικές παρατηρήσεις, ακόμα και όταν η ρευστοποιημένη κλίνη λειτουργεί συνολικά σε οξειδωτικές συνθήκες, είναι πιθανή η ύπαρξη τοπικών ζωνών με αναγωγικές συνθήκες, εξαιτίας της γρήγορης απελευθέρωσης και καύσης των πτητικών [28]. Όσον αφορά στη λειτουργία ρευστοποιημένης κλίνης υπό ατμοσφαιρική πίεση, ο ακόλουθος μηχανισμός χημικών αντιδράσεων για τη δέσμευση του θείου διατυπώνεται από τους Hansen, Dam-Johansen και Ostergaard [35], ο οποίος μηχανισμός περιγράφεται εκτενώς στην Ενότητα 2.5.1.

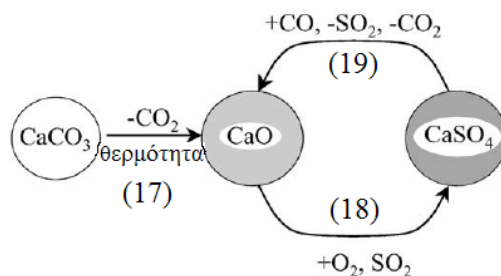


5.1. Παραδοχές Μοντέλου

Αναπτύχθηκε μοντέλο της αντίδρασης του SO₂ με τον ασβεστόλιθο, το οποίο λαμβάνει υπόψιν τη διάχυση στο εσωτερικό ενός κόκκου ασβεστόλιθου και τις αντιδράσεις των αέριων αντιδρώντων (SO₂, CO και O₂). Το μοντέλο ισχύει για την αρχική μεταβολή των κόκκων και για σύντομο χρονικό διάστημα σε σχέση με τη διάρκεια της αποθείωσης. Επομένως, το μοντέλο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να υπολογίσει τον τελικό βαθμό μετατροπής του ασβεστίου σε κάθε κόκκο. Η μοντελοποίηση βασίζεται στις ακόλουθες παραδοχές [52]:

- Η αντίδραση (17) είναι πολύ πιο γρήγορη από τις ακόλουθες αντιδράσεις (18-20 και 22) σε τυπικές συνθήκες καύσης σε ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη. Άρα, θεωρείται ότι η ασβεστοποίηση λαμβάνει χώρα ακαριαία με την εισαγωγή του ασβεστόλιθου μέσα στην κλίνη.

- Ο κόκκος ασβεστόλιθου θεωρείται σφαίρα ακτίνας R και είναι ισότροπη. Επιλέγεται σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων, το οποίο ξεκινά από το κέντρο του κόκκου.
- Μόνο ήπιες αναγωγικές συνθήκες λαμβάνονται υπόψιν. Ο μηχανισμός των παραπάνω χημικών αντιδράσεων περιορίζεται στις αντιδράσεις (18) και (19), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.
- Το σωματίδιο ασβεστόλιθου εκτίθεται σε σταθερές συγκεντρώσεις SO_2 , O_2 και CO .
- Θερμικά φαινόμενα σχετικά με την πραγματοποίηση των αντιδράσεων (18) και (19) αμελούνται. Η θερμοκρασία του κόκκου θεωρείται σταθερή και ομοιόμορφη.
- Το οξυγόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα είναι δυνατόν να συνυπάρχουν μέσα στην πορώδη δομή του κόκκου, χωρίς να πραγματοποιείται οξείδωση του CO .
- Η ποσότητα του ασβεστίου στο σωματίδιο παραμένει σταθερή. Αμελείται απώλεια ασβεστίου λόγω τριβών μεταξύ των κόκκων.
- Η ενεργός διάχυση, D_e , στο εσωτερικό του σωματιδίου θεωρείται σταθερή και για τα τρία αέρια αντιδρώντα.
- Η μεταβολή του πορώδους του σωματιδίου λόγω της μετατροπής του CaO θεωρείται αμελητέα. Έτσι, το πορώδες υποτίθεται ομοιόμορφο και σταθερό κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αυτή η παραδοχή του μοντέλου δεν επιτρέπει τον υπολογισμό του τελικού ποσοστού μετατροπής του ασβεστίου στο σωματίδιο.



Σχήμα 5.1: Μηχανισμός χημικών αντιδράσεων μοντέλου [52]

5.2. Εξισώσεις και Δεδομένα Μοντέλου

Η εξίσωση (5.1) που ακολουθεί ισχύει για $i=\text{CO}$, SO_2 , O_2 και εκφράζει τη διατήρηση αυτών των στοιχείων:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right) - \rho_{Ca}^0 r_i \quad \text{Εξίσωση (5.1)}$$

$$\text{όπου } r_{SO_2} = r_{18} - r_{19} \quad r_{O_2} = \frac{1}{2} r_{18} \quad r_{CO} = r_{19}$$

$$\frac{\partial \chi_{CaO}}{\partial t} = r_{18} - r_{19} \quad \text{Εξίσωση (5.2)}$$

όπου ε το κλάσμα κενού του κόκκου, C_i η συγκέντρωση του i αερίου, D_e η ενεργός διάχυση, r η απόσταση από το κέντρο του κόκκου, ρ_{Ca}^0 η φαινόμενη μοριακή πυκνότητα του ασβεστίου στο σωματίδιο και r_{18} , r_{19} ο ρυθμός των αντιδράσεων (18) και (19), αντίστοιχα, και χ_{CaO} ο βαθμός μετατροπής του CaO.

Οι εξισώσεις των ρυθμών των αντιδράσεων (18) και (19) εκφράστηκαν σύμφωνα με τις μελέτες των Kojima, Take, Kunii και Furusawa [53] καθώς και των Diaz-Bossio, Squier και Pulsifier [54], αντίστοιχα, και παρουσιάζονται σε γραμμικοποιημένη μορφή στον Πίνακα 5.1 [52].

Πίνακας 5.1: Γραμμικοποιημένες εξισώσεις ρυθμών αντιδράσεων (18) και (19) [52], [53], [54]

Χημική Αντίδραση	Ρυθμός Αντίδρασης
(18)	$r_{18} = k_{11} a' \frac{T}{P} C_{SO_2}$
	$k_{11} = 0,99 \text{ s}^{-1}$
	$a' = 0,0212 \frac{\text{atm m}^3}{\text{K kgmol}}$
(19)	$r_{19} = K_2 C_{CO}$
	$K_2 = 0,441 \frac{\text{m}^3}{\text{s kgmol}}$

Οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες του μοντέλου λαμβάνονται ως εξής:

$$\text{Για } t = 0 \text{ και } \forall r: C_i = 0 \quad \text{Εξίσωση (5.3)}$$

$$\text{Για } t = 0 \text{ και } \forall r: \chi_{CaO} = 0 \quad \text{Εξίσωση (5.4)}$$

$$\text{Για } r = 0 \text{ και } \forall t: \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{Εξίσωση (5.5)}$$

$$\text{Για } r = R \text{ και } \forall t: C_i = C_i^s \quad \text{Εξίσωση (5.6)}$$

όπου C_i^s είναι η συγκέντρωση του i αερίου στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου.

Οι τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στις παραπάνω εξισώσεις είναι οι ακόλουθες:

- Το κλάσμα κενού του κόκκου $\varepsilon=0,37$.
- Η ενεργός διάχυση $D_e=1,32 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ενεργός διάχυση συνυπολογίζει τη μοριακή διάχυση και τη διάχυση Knudsen [52].
- Η ακτίνα του κόκκου $R=150 \text{ }\mu\text{m}$.
- Η φαινόμενη μοριακή πυκνότητα του ασβεστίου στο σωματίδιο ίση με $\rho_{Ca}^0 = 25 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$.
- Η θερμοκρασία του κόκκου $T=1133 \text{ K}$.
- Η πίεση της κλίνης $P=1 \text{ atm}$.
- Οι συγκεντρώσεις των αερίων στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου $C_{SO_2}^S = 0,00003 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$,
 $C_{O_2}^S = 0,0008 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$ και $C_{CO}^S = 0,00008 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$.

5.3. Υπολογιστική Μέθοδος Μοντελοποίησης

Το σύνολο των μερικών διαφορικών εξισώσεων (5.1) και (5.2) μετατρέπεται σε ένα σύστημα εξισώσεων πεπερασμένων διαφορών πεπλεγμένης μορφής. Η τάξη ακρίβειας για την χρονική παράγωγο είναι πρώτου βαθμού, ενώ η τάξη ακρίβειας για τις χωρικές παραγώγους είναι δευτέρου βαθμού. Δηλαδή, η χρονική παράγωγος και οι χωρικές παράγωγοι (πρώτη και δεύτερη) μετατρέπονται στις πεπερασμένες διαφορές ως εξής [55]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i(j, n+1) - C_i(j, n)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{C_i(j+1, n+1) - C_i(j-1, n+1)}{2 \cdot \Delta r}$$

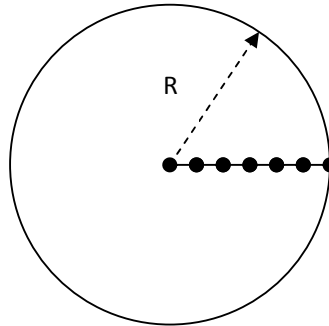
$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} = \frac{C_i(j+1, n+1) - 2 \cdot C_i(j, n+1) + C_i(j-1, n+1)}{(\Delta r)^2}$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, ο δείκτης i αναφέρεται στην αέρια συνιστώσα SO_2 , CO και O_2 , ο δείκτης j αναφέρεται στην χωρική διαμέριση της ακτίνας του κόκκου, ενώ ο δείκτης n αναφέρεται στη χρονική διαμέριση του φαινομένου. Το χωρικό βήμα στην προσομοίωση λαμβάνεται σταθερό και ίσο με $\Delta r=25\mu\text{m}$, οπότε η ακτίνα του κόκκου διαμερίζεται σε επτά

κόμβους, δηλαδή $j=1,2,\dots,7$, όπως παρουσιάζει το Σχήμα 5.2. Το χρονικό βήμα όμως δεν είναι σταθερό αλλά μεταβλητό. Το χρονικό πλέγμα δημιουργείται ως εξής:

$$\Delta t = \begin{cases} 10^{-4} \text{ sec} & \text{για } n = 1,2,3, \dots, 50 \\ 5 \cdot 10^{-3} \text{ sec} & \text{για } n = 51,52, \dots, 70 \\ 10^{-1} \text{ sec} & \text{για } n = 71,72, \dots, 80 \\ 1 \text{ sec} & \text{για } n = 81,82, \dots, 100 \end{cases}$$

Η επιλογή μεταβλητού πλέγματος οφείλεται αφενός στον ακριβή υπολογισμό των μεγεθών όταν οι μεταβολές είναι πολύ ραγδαίες, οπότε το χρονικό πλέγμα πρέπει να είναι πυκνό (άρα μικρό Δt στην αρχή του φαινομένου) και αφετέρου στην απαίτηση μικρού υπολογιστικού κόστους εφόσον οι μεταβολές των μεγεθών είναι πολύ μικρές (άρα μεγαλύτερο Δt στην συνέχεια του φαινομένου). Συνολικά, το χρονικό πλέγμα καλύπτει 21,105 δευτερόλεπτα.



Σχήμα 5.2: Χωρική διαμέριση κόκκου ακτίνας R

Βάσει των παραπάνω και αφού ληφθούν υπόψιν οι τιμές των παραμέτρων προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις για κάθε αέρια συνιστώσα.

Μονοξειδίο του άνθρακα:

Εξίσωση (5.7)

$$\left(2112 + \frac{0,0528}{r_j} \right) \cdot C_{CO_{j+1,n+1}} + A(\Delta t) \cdot C_{CO_{j,n+1}} + \left(2112 - \frac{0,0528}{r_j} \right) \cdot C_{CO_{j-1,n+1}} \\ = B(\Delta t) \cdot C_{CO_{j,n}}$$

Διοξείδιο του θείου:

Εξίσωση (5.8)

$$\left(2112 + \frac{0,0528}{r_j} \right) \cdot C_{SO2_{j+1,n+1}} + A(\Delta t) \cdot C_{SO2_{j,n+1}} + \left(2112 - \frac{0,0528}{r_j} \right) \cdot C_{SO2_{j-1,n+1}} \\ = C(\Delta t) \cdot C_{SO2_{j,n}} + 11,025 \cdot C_{CO_{j,n}}$$

Οξυγόνο:

Εξίσωση (5.9)

$$\left(2112 + \frac{0,0528}{r_j}\right) \cdot C_{O_2_{j+1,n+1}} + A(\Delta t) \cdot C_{O_2_{j,n+1}} + \left(2112 - \frac{0,0528}{r_j}\right) \cdot C_{O_2_{j-1,n+1}}$$

$$= D(\Delta t) \cdot C_{O_2_{j,n}}$$

Βαθμός μετατροπής CaO:

Εξίσωση (5.10)

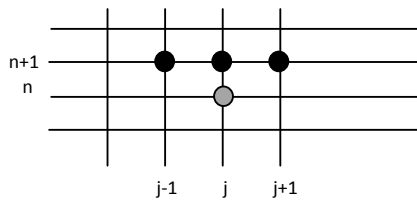
$$\chi_{CaO_{j,n+1}} = \chi_{CaO_{j,n}} + E(\Delta t) \cdot C_{SO_2_{j,n}} + F(\Delta t) \cdot C_{CO_{j,n}}$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, οι μεταβλητές A, B, C, D, E και F εξαρτώνται από την επιλογή του χρονικού βήματος και οι τιμές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Τιμές μεταβλητών εξαρτώμενων από το Δt

Δt sec	A(Δt)	B(Δt)	C(Δt)	D(Δt)	E(Δt)	F(Δt)
0,0001	-7924	-3688,975	-3105,5	-3402,75	0,00238	-4,41·10 ⁻⁵
0,005	-4298	-62,975	520,5	223,25	0,1189	-0,002205
0,1	-4227,7	7,325	590,8	293,55	2,378	-0,0441
1	-4224,37	10,655	594,13	296,88	23,78	-0,441

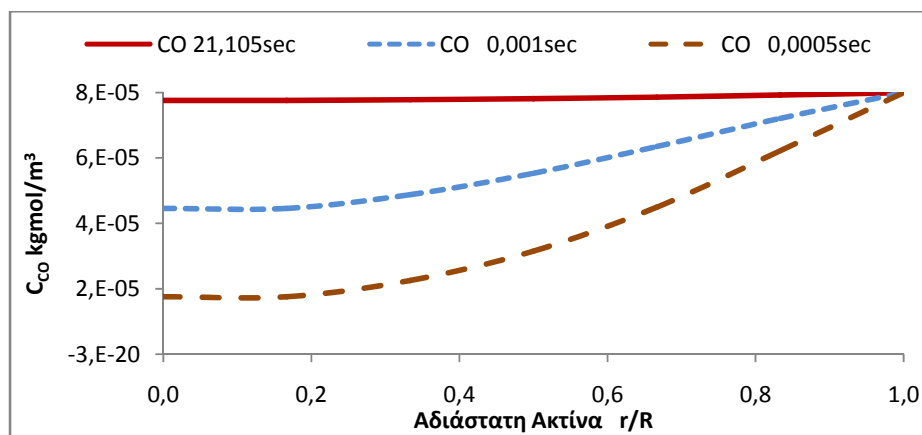
Η υπολογιστική κυψέλη που χρησιμοποιείται για την επίλυση των εξισώσεων (5.7) έως (5.9) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3. Στον κατακόρυφο άξονα του πλέγματος είναι ο χρόνος και στον οριζόντιο είναι ο χώρος. Οι μαύρες κουκίδες είναι οι άγνωστες ποσότητες στο αριστερό μέλος των εξισώσεων, ενώ η γκρι κουκίδα είναι η γνωστή ποσότητα στο δεξί μέλος της κάθε εξίσωσης.



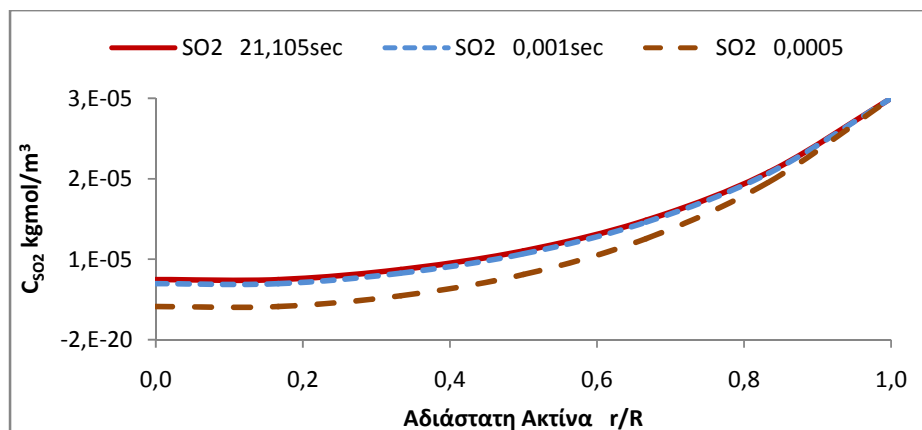
Σχήμα 5.3: Υπολογιστική κυψέλη εξισώσεων

5.4. Αποτελέσματα Προσομοίωσης

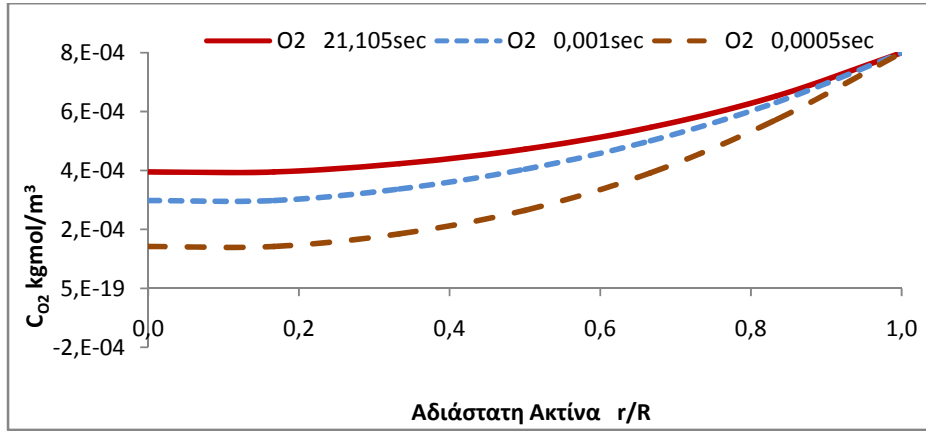
Η προσομοίωση στοχεύει να περιγράψει την αντίδραση του διοξειδίου του θείου με τον ασβεστόλιθο και να εκτιμήσει τον βαθμό μετατροπής του CaO κάτω από τις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης. Το σύνολο των εξισώσεων (5.7) έως (5.10) επιλύθηκε για το χωροχρονικό πλέγμα που περιγράφεται παραπάνω. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αναφέρονται σε όρους συγκέντρωσης των αερίων CO (Σχήμα 5.4), SO₂ (Σχήμα 5.5) και O₂ (Σχήμα 5.6) συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας του κόκκου ασβεστόλιθου για τρεις χρονικές στιγμές: τα 0,0005, τα 0,001 και τα 21,105 sec. Επιπλέον, στα Σχήματα 5.7 και 5.8 παρουσιάζονται ο βαθμός μετατροπής χ_{CaO} συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας του κόκκου για τις ίδιες χρονικές στιγμές και ο συνολικός βαθμός μετατροπής X_{CaO} συναρτήσει του χρόνου, αντίστοιχα.



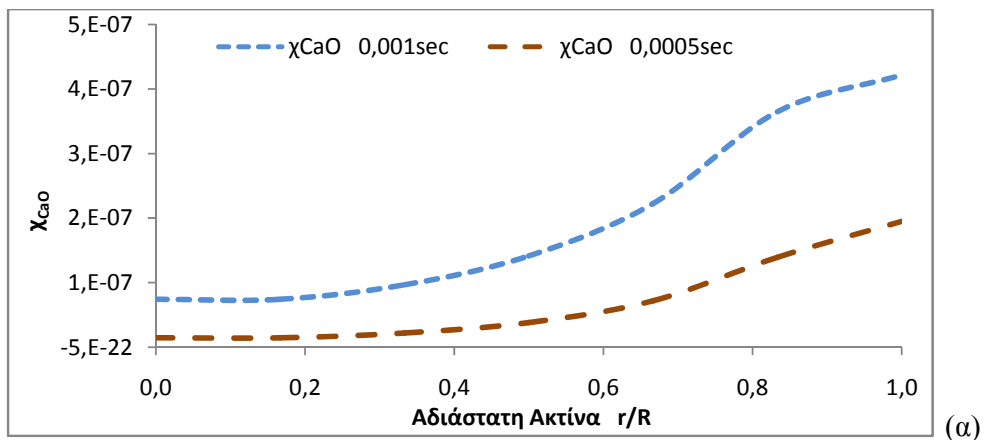
Σχήμα 5.4: Συγκέντρωση CO συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας



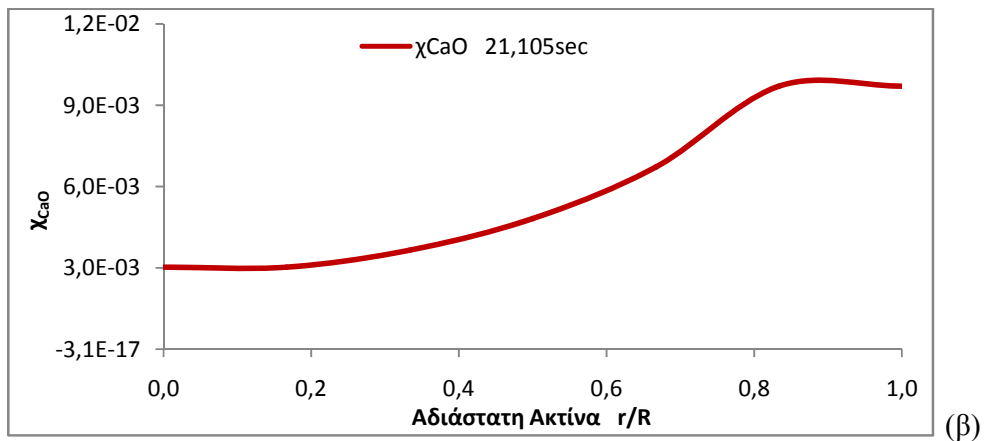
Σχήμα 5.5: Συγκέντρωση SO₂ συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας



Σχήμα 5.6: Συγκέντρωση O_2 συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας

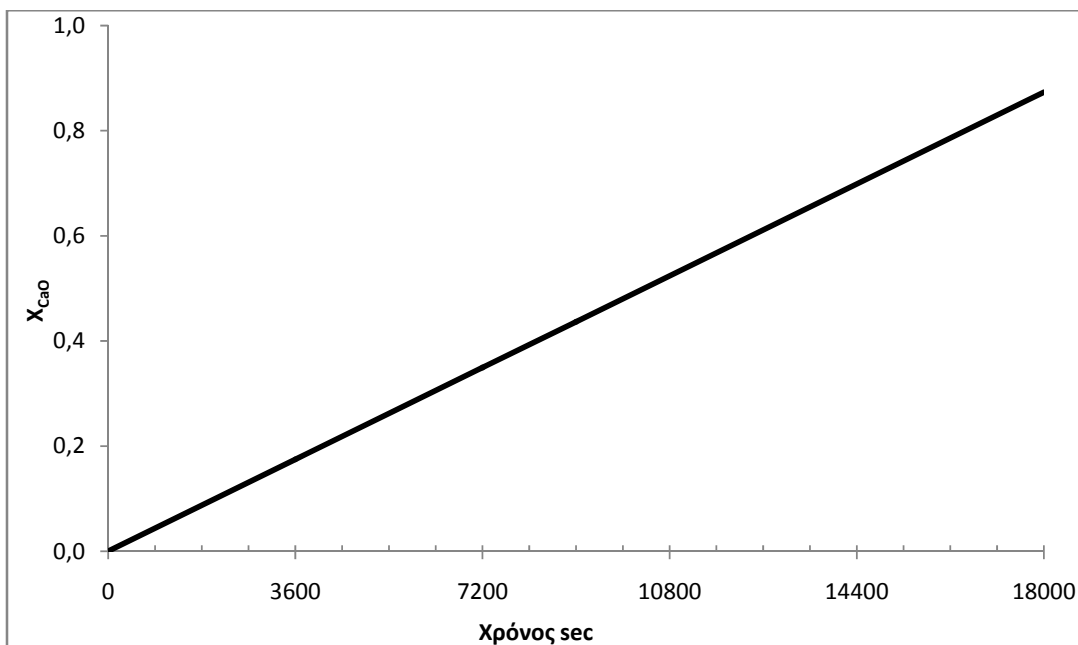


(α)



(β)

Σχήμα 5.7 (α) και (β): Βαθμός μετατροπής χ_{CaO} συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας



Σχήμα 5.8: Συνολικός βαθμός μετατροπής X_{CaO} συναρτήσει του χρόνου

Στο Σχήμα 5.4, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του CO συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας του κόκκου μεταβάλλεται ραγδαία στην αρχή του φαινομένου αλλά μετά την πάροδο των 21 sec της προσομοίωσης η συγκέντρωσή του είναι σχεδόν ομοιόμορφη σε όλο το σωματίδιο. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της συγκέντρωσης του CO είναι ότι με την πάροδο του χρόνου εξισώνεται με την συγκέντρωση του CO στην επιφάνεια του κόκκου. Στο Σχήμα 5.5, διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του SO₂ αυξάνεται κατά την ακτινική διεύθυνση του κόκκου και ότι εξαρτάται ελάχιστα από τον χρόνο.

Η συγκέντρωση του O₂ παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6, όπου γίνεται αντιληπτή η εξάρτηση της συγκέντρωσής του από την απόσταση από το κέντρο του κόκκου καθώς επίσης και από τον χρόνο. Στα Σχήματα 5.7(α) και 5.7(β) παρουσιάζεται ο βαθμός μετατροπής του CaO για τις διάφορες χρονικές στιγμές συναρτήσει της αδιάστατης ακτίνας του κόκκου. Γενικά, παρατηρείται στα προφίλ ότι ο βαθμός μετατροπής του CaO αυξάνει κατά την ακτίνα του σωματιδίου. Επιπλέον, ο βαθμός μετατροπής του CaO αυξάνει και με την πάροδο του χρόνου. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο Σχήμα 5.7(β) διαπιστώνεται μία στενή περιοχή προς την περιφέρεια του κόκκου ($r/R > 0,90$) όπου ο χ_{CaO} μειώνεται ελαφρά με την ακτίνα του κόκκου.

Ο συνολικός βαθμός μετατροπής του CaO, X_{CaO} , υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$X_{CaO} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \chi_{CaO}(r) r^2 dr \quad \text{Εξίσωση (5.11)}$$

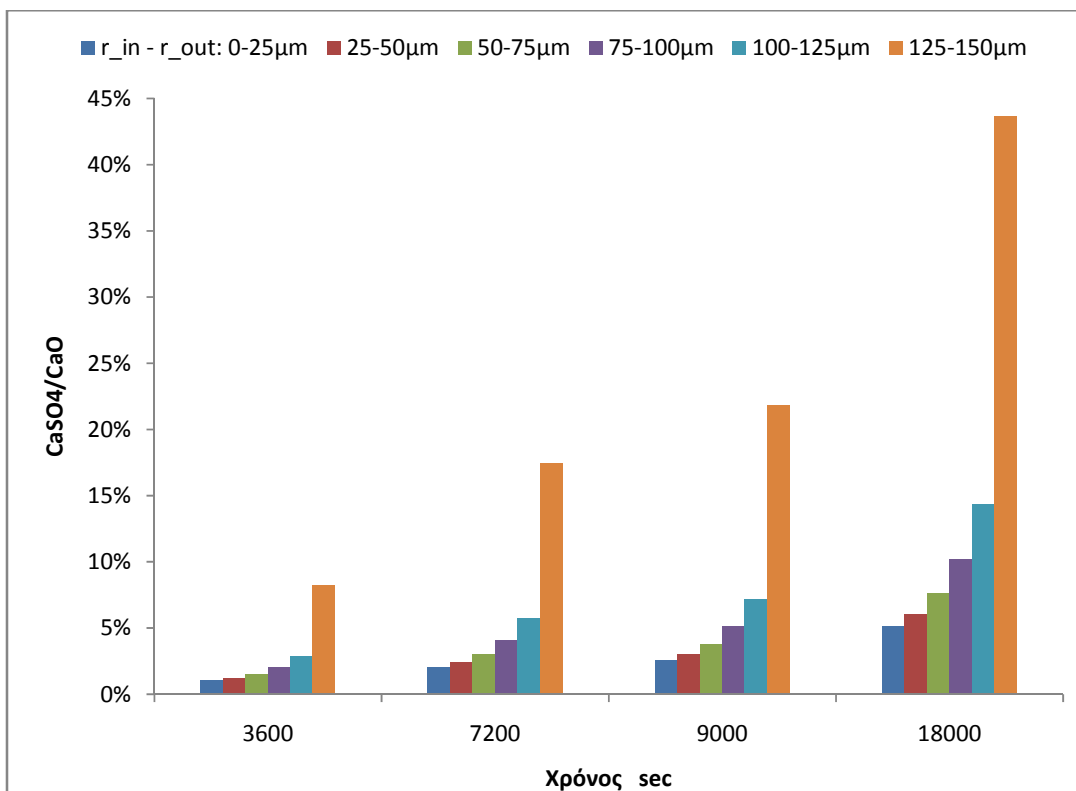
Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται ο συνολικός βαθμός μετατροπής X_{CaO} του σωματιδίου συναρτήσει του χρόνου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, οι συγκεντρώσεις των αερίων μέσα στον κόκκο δεν μεταβάλλονται μετά την πάροδο μερικών δευτερολέπτων, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι ο κόκκος βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση. Επομένως, ο συνολικός βαθμός μετατροπής X_{CaO} μπορεί να υπολογιστεί βάσει αυτών των συγκεντρώσεων για πειράματα διάρκειας 2,5 ωρών (9000 sec) και 5 ωρών (18000 sec). Διαπιστώνεται ότι ο X_{CaO} αυξάνεται ανάλογα με τη διάρκεια του πειράματος. Έτσι, εκτιμάται ότι σε πείραμα διάρκειας 2,5 ωρών ο συνολικός βαθμός μετατροπής X_{CaO} αγγίζει το 44% ενώ σε πείραμα διάρκειας 5 ωρών φτάνει το 87%.

Λαμβάνοντας υπόψιν το μοριακό βάρος του CaO, $MB_{CaO}=56,1$ kg/kmol και την πυκνότητα του CaO, $\rho_{CaO}=3350$ kg/m³, υπολογίζεται η μοριακή πυκνότητα του CaO ως $\rho_{CaO,molar}=59,71$ kmol/m³. Δημιουργώντας όγκους αναφοράς σύμφωνα με το χωρικό πλέγμα που χρησιμοποιείται για την υπολογιστική προσομοίωση, προκύπτει η ποσότητα του CaO σε κάθε έναν όγκο αναφοράς, Πίνακας 5.3.

Πίνακας 5.3: Όγκοι αναφοράς και αντίστοιχη ποσότητα CaO

r εσωτερική μm	r εξωτερική μm	Όγκος αναφοράς [m ³]	$\rho_{CaO,molar}$ kmol/m ³	CaO όγκου αναφοράς kmol
0	25	6,54E-14	59,71	3,91E-12
25	50	4,58E-13		2,74E-11
50	75	1,24E-12		7,43E-11
75	100	2,42E-12		1,45E-10
100	125	3,99E-12		2,38E-10
125	150	5,96E-12		3,56E-10

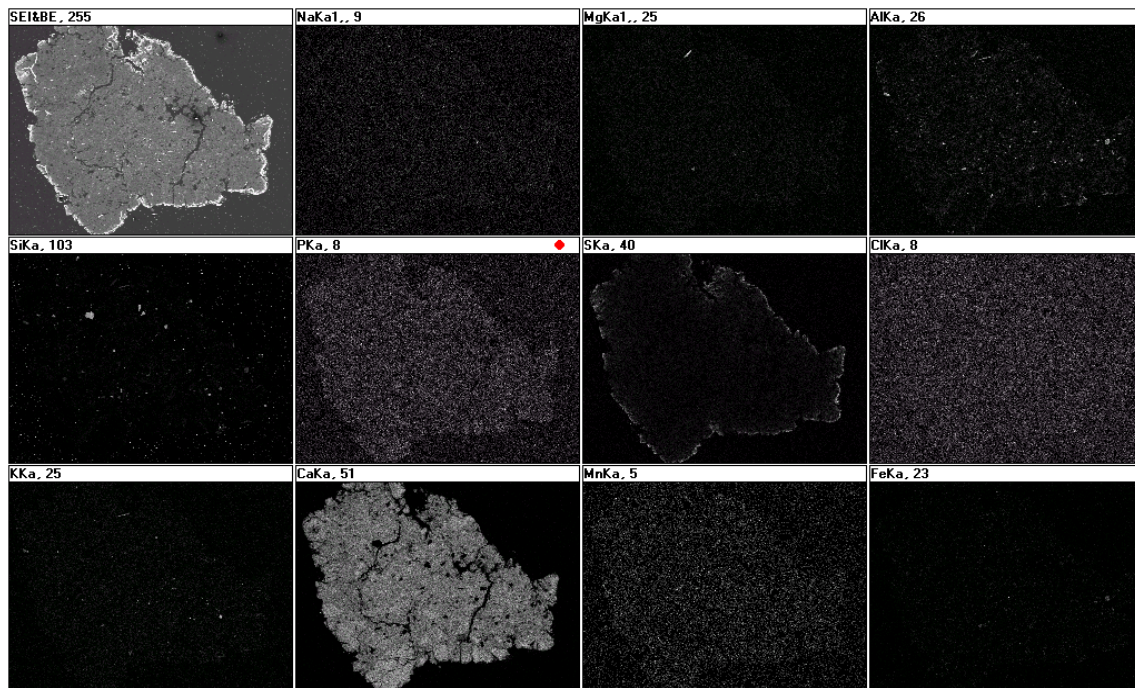
Θεωρώντας πάλι σταθερό ρυθμό αντίδρασης και τιμές συγκεντρώσεων μέσα στον κόκκο, υπολογίζεται η συγκέντρωση του CaSO₄ ως προς το CaO του κόκκου για πειράματα διάρκειας 2,5 και 5 ωρών για τον κάθε όγκο αναφοράς του κόκκου, Σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Συγκέντρωση CaSO_4 ως προς CaO ως προς το χρόνο για κάθε όγκο αναφοράς του σωματιδίου

Στο Σχήμα 5.9, είναι εμφανές ότι το μεγαλύτερο μέρος του CaSO_4 δημιουργείται στον εξωτερικό φλοιό του κόκκου ασβεστόλιθου, ενώ προς το εσωτερικό του η ποσότητα είναι αρκετά μικρότερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δημιουργείται μία επικάλυψη CaSO_4 στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου, φράζοντας με αυτόν τον τρόπο την πορώδη δομή του. Έτσι, δυσχεραίνεται η περαιτέρω διάχυση του SO_2 στο εσωτερικό του κόκκου. Επιπλέον, παρατηρούμε στο Σχήμα 5.9 ότι η συγκέντρωση του CaSO_4 είναι μικρή στην αρχή του φαινομένου και σταδιακά αυξάνεται. Η σύγκριση του Σχήματος 5.9 με στοιχεία από ανάλυση κόκκου ασβεστόλιθου σε SEM (Σχήμα 5.10) καταδεικνύει την σύμπτωση των υπολογισμών της προσομοίωσης με τις μετρήσεις της μεθόδου SEM. Όπως παρατηρείται και στην ανάλυση SEM, ο κόκκος περιβάλλεται από ένα στρώμα CaSO_4 ενώ στο εσωτερικό του η ποσότητα CaSO_4 είναι σημαντικά μικρότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο κόκκος που παρουσιάζεται στην ανάλυση SEM έχει λάβει μέρος σε πειραματική διαδικασία διάρκειας 5 ωρών, ενώ στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται αποτελέσματα της υπολογιστικής προσομοίωσης και για χρονικό διάστημα 5 ωρών, αφού θεωρηθούν δεδομένοι οι ρυθμοί των αντιδράσεων. Προσεγγιστικά, εκτιμάται ότι η 100% μετατροπή του εξωτερικού φλοιού του κόκκου από CaO σε CaSO_4 λαμβάνει χώρα σε

περίπου 22000 δευτερόλεπτα, δηλαδή περίπου 6 ώρες. Αυτό βέβαια στην πράξη μπορεί να διαφέρει, καθώς το μοντέλο που αναπτύχθηκε βασίζεται σε ορισμένες παραδοχές.



Σχήμα 5.10: Ανάλυση κόκκου ασβεστόλιθου σε SEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6. ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην πειραματική εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων του Εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Θερμικών Εγκαταστάσεων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων βάσει διαφορετικών λειτουργικών παραμέτρων και εξετάστηκε η επίδραση αυτών στη δυνατότητα δέσμευσης του θείου των καυσαερίων από τους κόκκους ασβεστόλιθου που εισάγονται στην κλίνη.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η κοκκομετρία και η ποσότητα του ασβεστόλιθου, η θερμοκρασία της κλίνης, η ταχύτητα ρευστοποίησης και φυσικά το είδος του καυσίμου. Για τη σειρά των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη καυσίμου, πολωνικός λιγνίτης και ελληνικός ξυλίτης, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους στη χημική σύσταση και θερμογόνο ικανότητα. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε συνδυασμούς τιμών των ανωτέρω παραμέτρων και εξετάζεται κατ' αυτόν τον τρόπο η δυνατότητα αποθείωσης των καυσαερίων της κλίνης αλλά και η επίδραση της αποθείωσης στις εκπομπές αζωτούχων εκπομπών, N_2O και NO_x . Ο Πίνακας 6.1 συνοψίζει την επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων στην αξιοποίηση του ασβεστόλιθου ως αποθειωτικού μέσου για τα καυσαέρια της ρευστοποιημένης κλίνης.

Πίνακας 6.1: Επίδραση παραμέτρων στην αξιοποίηση του ασβεστόλιθου για υψηλή απόδοση δέσμευσης του θείου από τα καυσαέρια

	Απόδοση δέσμευσης θείου με χρήση ασβεστόλιθου ως αποθειωτικό μέσο
Κοκκομετρία ασβεστόλιθου	De-SO ₂ απόδοση ↑ για λεπτότερη κοκκομετρία
Ποσότητα ασβεστόλιθου	De-SO ₂ απόδοση ↑ για μεγαλύτερη ποσότητα
Θερμοκρασία αντιδραστήρα	De-SO ₂ απόδοση ↑ για χαμηλότερη θερμοκρασία
Ταχύτητα ρευστοποίησης	De-SO ₂ απόδοση ↑ για υψηλότερη ταχύτητα ρευστοποίησης
Καύσιμο	De-SO ₂ απόδοση ↑ για λιγνίτη

Από την ανάλυση που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4 της παρούσας διπλωματικής εργασίας προκύπτει ότι η λεπτότερη κοκκομετρία του ασβεστόλιθου, δηλαδή τα 500-650 μm, παρουσιάζει βελτιωμένη απόδοση δέσμευσης του θείου των καυσαερίων κυρίως λόγω της σημαντικότερα μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας. Η διαφορά είναι ακόμα πιο εμφανής στην

περίπτωση του χονδρόκοκκου υλικού, οπότε η αξιοποίηση του ασβεστόλιθου είναι αρκετά μειωμένη σε σχέση με τις άλλες δύο διαθέσιμες κοκκομετρίες.

Επιπλέον, η ποσότητα ασβεστόλιθου που εισάγεται στην κλίνη προφανώς παίζει σπουδαίο ρόλο στη δέσμευση του θείου στα καυσαέρια. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα που εισάγεται τόσο πιο αποδοτική είναι η διαδικασία της αποθείωσης. Στα πειράματα στην εγκατάσταση του Εργαστηρίου, η ποσότητα ασβεστόλιθου κυμάνθηκε από 40 έως 120 gr.

Ακόμα, η δέσμευση του θείου εντός της ρευστοποιημένης κλίνης προωθείται στις χαμηλές θερμοκρασίες της κλίνης, γεγονός το οποίο συμφωνεί με άλλους ερευνητές [28]. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι ο μηχανισμός δέσμευσης του θείου βασίζεται στην απευθείας κατακράτηση του διοξειδίου του θείου σε οξειδωτικές συνθήκες καθώς και στην κατακράτηση του SO_3 .

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων δείχνει ότι η ταχύτητα ρευστοποίησης έχει επίσης σπουδαία συνεισφορά στη δέσμευση του θείου καθώς όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο αποδοτική η αποθείωση. Όσον αφορά στο είδος του καυσίμου, η καύση του ξυλίτη οδηγεί σε σημαντικά υψηλότερο ρυθμό κατανάλωσης -άρα, απενεργοποίησης της αποθειωτικής δράσης- του ασβεστόλιθου. Αυτό οφείλεται κυρίως στο υψηλό ποσοστό τέφρας του ξυλίτη, καθώς η τέφρα του δημιουργεί συσσωματώσεις με τους κόκκους ασβεστόλιθου, συνεπώς φράσσεται η πορώδης δομή του CaO και επηρεάζεται αρνητικά η δέσμευση του θείου. Αυτό μάλιστα συμβαίνει σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα από την προσθήκη του ασβεστόλιθου στην κλίνη.

Πέραν από τη δέσμευση του θείου, η παρουσία ασβεστόλιθου στη ρευστοποιημένη κλίνη οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του αζώτου (NO) ενώ ταυτόχρονα οι εκπομπές υποξειδίου του αζώτου (N_2O) μειώνονται. Η καταλυτική δράση του CaO στην οξείδωση των αζωτούχων πτητικών του καυσίμου, όπως η αμμωνία (NH_3) και το υδροκυάνιο (HCN), προς NO οδηγεί στην αύξηση των εκπομπών αυτών.

Η καταλυτική επίδραση του CaO στη διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου καθώς και η βαθμιαία μεταβολή από την ομογενή οξείδωση του HCN των πτητικών του καυσίμου στην καταλυτική οξείδωσή του από τον ασβεστόλιθο θεωρούνται καθοριστικοί παράγοντες για την αναγωγή των εκπομπών N_2O .

Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζεται ένα μοντέλο για την προσομοίωση της αντίδρασης του SO_2 με τον ασβεστόλιθο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αναδεικνύουν την εξέλιξη του φαινομένου της διάχυσης των αερίων CO , SO_2 και O_2 μέσα σε έναν κόκκο ασβεστόλιθου καθώς επίσης εκτιμούν τον βαθμό μετατροπής του CaO , χ_{CaO} , αλλά και τον συνολικό βαθμό μετατροπής του CaO , X_{CaO} . Όσον αφορά τη διάχυση των αερίων στο εσωτερικό του κόκκου, η συγκέντρωση του CO μετά από κάποιο χρονικό διάστημα είναι σχεδόν ομοιόμορφη σε όλη την έκταση του κόκκου, σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις των SO_2 και O_2 οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστη τιμή στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου και μικρότερες τιμές στο εσωτερικό του. Ο βαθμός μετατροπής του CaO αυξάνει με την πάροδο του χρόνου, παρουσιάζει όμως μία μικρή μείωση σε μία στενή περιοχή προς την περιφέρεια του κόκκου (για $r/R > 0,90$). Ο συνολικός βαθμός μετατροπής του CaO , X_{CaO} , παρουσιάζει μία σταθερή αύξηση με την πάροδο του χρόνου, σε συμφωνία με τη μελέτη των D. Barletta et al. [52].

Βιβλιογραφία

- [1] N. Koukouzas, E. Kakaras and P. Grammelis: «The Lignite Electricity-Generating Sector in Greece: Current Status and Future Prospects» Int. J. Energy Res., 2004; 28:785-798
- [2] Α. Μπούσιος: «Η Αγορά Ενέργειας στην Ελλάδα», κεφάλαιο 5, ICAP/Δήλος
- [3] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
<http://www.dei.gr/ecportal.asp?id=2610&nt=101&lang=1&fig=2612>
- [4] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
<http://www.dei.gr/ecPage.asp?id=890&nt=19&lang=1>
- [5] C. Papanicolaou, T. Kotis, A. Foskolos, F. Goodarzi: «Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives», International Journal of Coal Geology, Vol. 58, p. 147-169, 2004
- [6] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
<http://www.dei.gr/ecportal.asp?id=920&nt=18&lang=1>
- [7] European Environment Agency, European Pollutant Emission Register
http://eper.ec.europa.eu/eper/Find_facility.asp?all=true&PollutantId=0&ActivityId=0&Year=2004&CountryCode=GR&EmissionSelectionWaterIndirect=on&EmissionSelectionWaterDirect=on&EmissionSelectionAir=on
- [8] European Environment Agency
http://themes.eea.europa.eu/Sectors_and_activities/energy/indicators/EN08%2C2007.04
- [9] ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ, Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, Δ/νση Ε.Α.Π.Θ.: «Ανάπτυξη υποστηρικτικών εργαλείων για τον προσδιορισμό και την αντιμετώπιση της ρύπανσης από σταθερές πηγές, σύμφωνα με τις απαιτήσεις της Κοινοτικής Νομοθεσίας», 2006
- [10] F. Botha: «Overview of the Fluidized Bed Combustion Process and Material», Illinois Clean Coal Institute
- [11] J. Werther: «Fluidized Bed Reactor», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2000
- [12] R.H. Perry, D.W. Green: «Perry's Chemical Engineers' Handbook», 7th Edition, 1997 McGraw-Hill
- [13] A.A. Avidan, D.F. King, T.M. Knowlton, M. Pell: «Fluidization», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2000
- [14] R.S. Sarma, V. Pisupati, A.W. Scaroni: «Combustion Science and Technology», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2000
- [15] Στ. Σπυράκης: «Πειραματική διερεύνηση καύσης γαιανθράκων σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης με στόχο τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου», Μεταπτυχιακή Εργασία, 2004
- [16] S.H. Chiang, J.T. Cobb Jr.: «Coal Conversion Processes, Cleaning and Desulfurization», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2000
- [17] Wikipedia
http://en.wikipedia.org/wiki/Fluidized_bed_combustion
- [18] Wikipedia
http://en.wikipedia.org/wiki/Fluidized_bed_reactor

- [19] Π. Βουρλιώτης: «Πειραματική διερεύνηση καύσης στερεών καυσίμων σε ρευστοποιημένη κλίνη», Διδακτορική Διατριβή, 1999
- [20] W. Nowak: «Clean Coal Fluidized-Bed Technology in Poland», Elsevier Fuel and Energy Abstracts, Volume 45, Issue 1, January 2004
- [21] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας
<http://www.tee.gr/online/epikaira/1999/2064/pg106.shtml>
- [22] A. Mantzakos: «Fundamental Mechanisms of Coal Pyrolysis and Char Combustion», Ph.D., Rice University, Houston, Texas, 1992
- [23] L.D. Smoot, P.O. Hedman, P.J. Smith: «Pulverized Coal Combustion Research at Brigham Young University», Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 10, p. 359-441, 1984
- [24] A. Williams, M. Pourkashanian, J.M. Jones: «Combustion of Pulverized Coal and Biomass», Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 27, p. 587-610, 2001
- [25] R.I. Backreedy, R. Habib, J.M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams: «An Extended Coal Combustion Model», Fuel, Vol. 78, p. 1745-1754, 1999
- [26] H. Lu, L. Werrett, M. Vickers, T. Gunderson, L.L. Baxter: «Effects of Particle Shape and Size on Biomass Reactivity», Sandia National Laboratories, 2005
- [27] S.V. Makarytchev, K.F. Cen, Z.Y. Luo, X.T. Li: «High-Temperature Sulphur Removal Under Fluidized Bed Combustion Conditions - A Chemical Interpretation», Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 9, p. 1401-1407, 1995
- [28] J. Talukdar, P. Basu, J.H. Greenblatt: «Reduction of Calcium Sulfate in a Coal-Fired Circulating Fluidized Bed Furnace», Fuel, Vol. 75, No. 9, p. 1115-1123, 1996
- [29] N. Spitz: «Coal Combustion», Environmental Engineering, Ben-Gurion University, 2004
- [30] M.A. Wojtowicz, J.R. Pels, J.A. Moulijn: «Combustion of coal as a source of N₂O emission», Fuel Processing Technology, Vol. 34, p. 1-71, 1993
- [31] Wikipedia
<http://en.wikipedia.org/wiki/Limestone>
- [32] T. Oates: «Lime and Limestone», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2000
- [33] E. Kakaras, K. Panopoulos, L. Fryda, P. Vourliotis, S. Spyraakis: «Advanced CFB for Clean and Efficient Coal Power», Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel Coal RTD, National Technical University of Athens (NTUA), Laboratory of steam boilers & Thermal Plants (LSBTP), 2007
- [34] Wikipedia
<http://en.wikipedia.org/wiki/Calcination>
- [35] P.F.B. Hansen, K. Dam-Johansen, K. Ostergaard: «High-Temperature Reaction Between Sulfur Dioxide and Limestone - v. the Effect of Periodically Changing Oxidizing and Reducing Conditions», Chemical Engineering Science, Vol. 48, No. 7, p. 1325-1341, 1993
- [36] A. Lyngfelt, B. Leckner, Chemical Engineering Journal, 1993, Vol. 48, p. 1131
- [37] A. Lyngfelt, B. Leckner, J. Inst. Energy 1989, Vol. 62, p. 62
- [38] J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, In 'Twentieth Symposium (International) on Combustion', The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, p. 1347-1355
- [39] G. Moss, In 'Fluidized Combustion', Symposium Series No. 1, Institute of Fuel, London, 1975, p. D2-11D2-9

- [40] S. Kiiil, S.K. Bhatia, K. Dam-Johansen: «Modelling of Catalytic Oxidation of NH₃ and Reduction of NO on Limestone During Sulphur Capture», Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 4, p. 587-601, 1996
- [41] S. Schaefer, B. Bonn: «Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidized combustion. Part 1: Homogeneous Reactions», Fuel, Vol. 79, p. 1239-1246, 2000
- [42] E. Sasaoka, N. Sada, K. Hara, A. Uddin, Y. Sakata: «Catalytic Activity of Lime for N₂O Decomposition under Coal Combustion Conditions», American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res., 38, p. 1335-1340, 1999
- [43] W. Lin, J.E. Johnsson, K. Dam-Johansen, C.M. van den Bleek: «Interaction Between Emissions of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides in Fluidized Bed Combustion», Fuel, Vol. 73, No. 7, p. 1202-1208, 1994
- [44] L.A.C. Tarelho, M.A.A. Matos, F.J.M.A. Pereira : «Influence Of Limestone Addition On The Behaviour Of NO And N₂O During Fluidised Bed Coal Combustion», Fuel, Vol. 85, 7-8, p. 967-977, 2006
- [45] F. Miccio, G. Loeffler, V.J. Wargadalam, F. Winter: «The influence of SO₂ Level and Operating Conditions on NO_x and N₂O emissions during Fluidised Bed Combustion of Coals», Fuel, Vol. 80, p. 1555-1566, 2001
- [46] P.F.B. Hansen, K. Dan-Johansen, J.E. Johnsson, T. Hulgaard: «Catalytic Reduction of NO and N₂O on Limestone during Sulfur Capture under Fluidized Bed Combustion Conditions», Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 9-11, p. 2419-2424, 1992
- [47] S. Sakuno, T. Shimizu, N. Misawa, H. Ueda, H. Sasatsu, H. Gotou: «NO_x Emission from a 71 MWel Pressurized Fluidized Bed Combustor», Fuel, Vol. 81, p. 373-379, 2002
- [48] T. Shimizu, Y. Tachiyama, A. Kuroda, M. Inagaki: «Effect of SO₂ Removal by Limestone on NO_x and N₂O Emissions from a Bubbling Fluidized Bed Combustor», Fuel, Vol. 71, p. 841-844, July 1992
- [49] W. Lin, J. Bu, R. Korbee, K. Svodoba, C.M. van den Bleek: «Modelling SO₂ and N₂O Emissions in Fluidized Bed Combustion of Coal», Fuel, Vol. 72, p. 299-304, March 1993
- [50] O. Levenspiel, D. Kunii: «Fluids Engine», 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, 1991
- [51] T. Shimizu, T. Fujikawa, M. Tonsho, M. Inagaki: «Effect of Batch Feeding of Limestone on NO_x and SO₂ Emissions during Petroleum Coke Combustion in Bubbling Fluidisation Bed Conditions», Energy & Fuel 2001, 15, 1220-1224
- [52] D. Barletta, A. Marzocchella, P. Salatino: «Modelling the SO₂-limestone Reaction under Periodically Changing Oxidizing/Reducing Conditions: the Influence of Cycle Time on Reaction Rate», Chemical Engineering Science 2002, Vol. 57, p. 631-641
- [53] T. Kojima, K. Take, D. Kunii, T. Furusawa: «Sulphur dioxide retention by calcined limestone under oxygen lean conditions», Journal of Chemical Engineering of Japan, 18, p. 432-438, 1985
- [54] L.M. Diaz-Bossio, S.E. Squier, A.H. Pulsifier: «Reductive decomposition of calcium sulfate utilizing carbon monoxide and hydrogen», Chemical Engineering Science 1985, Vol. 40, p. 319-324
- [55] Γ. Μπεργελές: «Υπολογιστική Ρευστομηχανική», Εκδ. Συμμεών, 2000

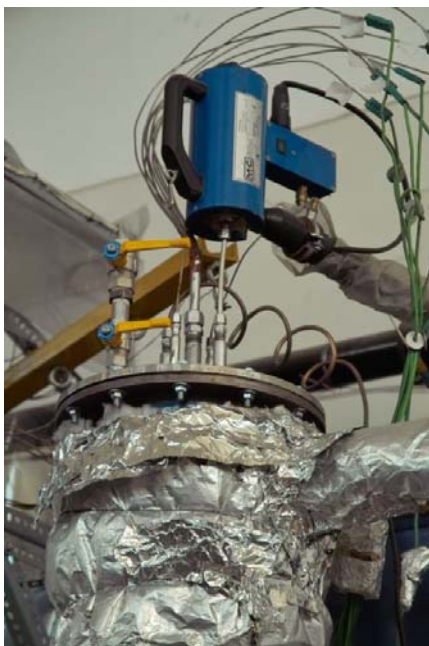
Παράρτημα



(α)



(β)

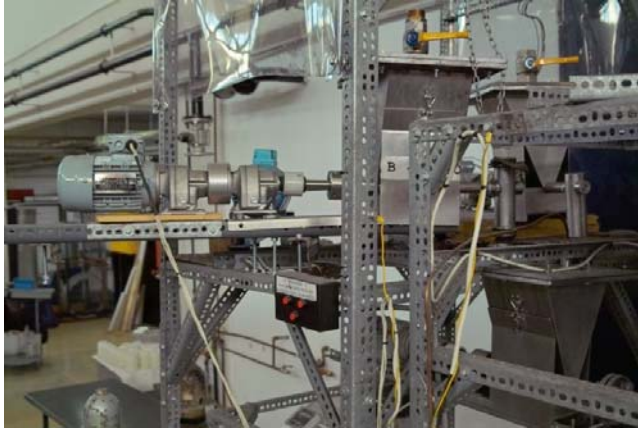


(γ)



(δ)

Φωτογραφίες: (α) εργαστηριακή εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων, (β) κυκλώνες εγκατάστασης, (γ) κεραμικό φίλτρο και σύστημα 2 βανών για την εισαγωγή ασβεστόλιθου, (δ) βάνα απομάκρυνσης αδρανούς υλικού κλίνης.



(ε)



(στ)

Φωτογραφίες: (ε) Σύστημα σιλο - κινητήρα - κοχλία για την παροχή καυσίμου στην κλίνη, (στ) ειδική συσκευή κοσκίνισης, για διαχωρισμό των κλασμάτων καυσίμου, ασβεστόλιθου και αδρανούς υλικού.