



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Μ.Δ.Ε.: «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»**

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ Έλεγχος από τη Θερμική Αξιοποίηση της  
Βιομάζας στο Βιομηχανικό Τομέα**



**ΜΕΘΥΜΑΚΗ ΙΦΙΓΕΝΕΙΑ**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια : ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ**

*Σεπτέμβριος 2007*

Στο Νίκο,  
την Κική και το Μανόλη  
Για τις ατέλειωτες συμβουλές, συζητήσεις και προγράμματα....

# Περιεχόμενα

	ΣΕΛ.
Ευχαριστίες	i
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	ii
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u></b>	<b>1</b>
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	2
1.2 ΚΑΥΣΗ	4
1.3 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	8
1.4 ΠΥΡΟΛΥΣΗ	11
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u></b>	<b>14</b>
2. ΑΕΡΙΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	15
2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ- ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	16
2.2.1 Το Φαινόμενο του θερμοκηπίου	16
2.2.2 Η Μείωση της ζώνης του Όζοντος	17
2.2.3 Το Φαινόμενο της όξινης βροχής	17
2.3 <u>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΚΥΡΙΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΕΠΙΡΡΟΗΣ ΤΟΥΣ</u>	18
2.3.1 Εκπομπές από την Τέλεια Καύση	19
Το Διοξείδιο του άνθρακα CO <sub>2</sub>	19
Τα Οξείδια του αζώτου NO <sub>x</sub>	19
Το Υποξείδιο του αζώτου N <sub>2</sub> O	21
Τα Οξείδια του θείου SO <sub>x</sub>	21
Το Υδροχλωρικό Οξύ HCl	22
Η Σωματιδιακή Ύλη	22
Τα Βαρέα Μέταλλα	23
2.3.2 Εκπομπές από την Ατελή Καύση	23
Το Μονοξείδιο του άνθρακα CO	23
Οι Πτητικές Οργανικές ουσίες NMVOC	24
Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες PAHs	24
Η Σωματιδιακή Ύλη	25
Οι Πολυχλωρο -Διοξίνες και Φουράνες PCDD/PCDF=PCDD/F	25
Η Αμμωνία NH <sub>3</sub>	26
Το Όζον O <sub>3</sub>	26
Το Μεθάνιο CH <sub>4</sub>	27
2.3.3 Εκπομπές από την Ξήρανση της Βιομάζας πριν τη Χρήση της	27
2.4 <u>ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ</u>	28

2.5	<u>ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΜΕΤΡΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ</u>	31
2.5.1	Τροποποίηση της σύνθεσης των καυσίμων	32
2.5.2	Τροποποίηση της περιεχόμενης υγρασίας των καυσίμων	33
2.5.3	Τροποποίηση του μεγέθους των σωματιδίων των καυσίμων	34
2.5.4	Επιλογή του τύπου του εξοπλισμού της καύσης	34
2.5.5	Βελτιωμένη κατασκευή του συνόλου της εφαρμογής	35
2.5.6	Βελτιστοποίηση του ελέγχου για το σύνολο της διαδικασίας καύσης	36
2.5.7	Σταδιακή καύση αέρα	38
2.5.8	Καύση με σταδιακή τροφοδοσία καυσίμων και επανακαύση	40
2.5.9	Καταλυτικοί Μετατροπείς	43
2.6	<u>ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΜΕΤΡΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ</u>	44
2.6.1	Τεχνολογίες περιορισμού και ελέγχου των μικροσωματιδίων	45
2.6.1.1	Θάλαμοι κατακάθισης	47
2.6.1.2	Κυκλώνες	47
2.6.1.3	Πολυκυκλώνες	48
2.6.1.4	Ηλεκτροστατικά φίλτρα	49
2.6.1.5	Υφασμάτινα Φίλτρα-Σακκόφιλτρα	50
2.6.1.6	Υγρές πλυντρίδες αερίων	54
2.6.1.7	Φίλτρα κλίνης με πλαίσιο	57
2.6.1.8	Διαχωριστής περιστρεφόμενων σωματιδίων	58
2.6.1.9	Ηλεκτροστατικές Συσκευές Καθίζησης	58
2.6.1.10	Διαχωριστές πυρήνα	60
2.6.1.11	Συμπεράσματα και σύγκριση των χρησιμοποιούμενων τεχνολογιών ελέγχου για την απομάκρυνση των μικροσωματιδίων	60
2.6.2	Τεχνολογίες Ελέγχου Των Οξειδίων Του Αζώτου NO <sub>x</sub>	61
2.6.2.1	Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή	63
2.6.2.2	Εκλεκτική Μη-Καταλυτική Αναγωγή	64
2.6.3	Τεχνολογίες ελέγχου των οξειδίων του θείου SO <sub>x</sub>	64
2.7	<u>ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ</u>	66
	<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u></b>	70
3	<b>ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ</b>	
3.1	<u>ΓΕΝΙΚΑ</u>	71
3.2	<u>ΓΕΝΙΚΑ- ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΙΣ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</u>	71
3.2.1	Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας κατά την καύση	71
3.2.1.1	Καυστήρες με εσχάρες	74
3.2.1.2	Καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης	76
3.2.1.3	Καυστήρες κονιοποιημένων καυσίμων	77
3.2.1.4	Είδη της Σχηματιζόμενης Τέφρας απο τις Θερμοχημικές Μεθόδους	78

3.2.2	Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας στην αεριοποίηση	80
3.2.3	Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας στην πυρόλυση	80
3.3	<u>ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ</u>	81
3.4	<u>ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ</u>	84
3.4.1	Συγκεντρώσεις των ανόργανων συστατικών των φυτών σε διάφορα είδη	84
3.4.1.1	Παρουσία και συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών των φυτών σε	85
3.4.1.2	Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε διάφορα είδη τέφρας	87
3.4.1.3	Οι συγκεντρώσεις του Si,Al,Fe,Mn και των ανθρακικών αλάτων στην τέφρα	89
3.4.1.4	Συγκεντρώσεις οργανικών ρυπαντών και οργανικών ενώσεων άνθρακα σε διάφορα είδη τέφρας	91
3.4.1.5	Τιμή του pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα της τέφρας από βιομάζα	92
3.4.1.6	Οι ιδιότητες εκχείλισης της τέφρας από βιομάζα	92
3.5	<u>ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ</u>	92
3.5.1	Προοπτικές και Παράμετροι Αξιοποίησης της Τέφρας από την καύση	93
3.5.2	Προοπτικές και Παράμετροι Αξιοποίησης της Τέφρας από την Αεριοποίηση	95
3.5.3	Παράμετροι Σχεδιασμού για την Αξιοποίηση της Τέφρας από την Καύση	97
3.5.3.1	Παράμετροι που αφορούν την τεχνολογία καύσης	97
3.5.3.2	Παράμετροι που αφορούν διαδικασίες κατάντι για προ-επεξεργασία της τέφρας και επαναχρησιμοποίησή της	98
	Απαιτήσεις που αφορούν την μετέπειτα τεχνολογική διαδικασία	99
	Απαιτήσεις που αφορούν τη διασπορά της τέφρας	100
3.6	<u>ΕΝΔΕΔΕΙΓΜΕΝΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΕΦΡΑΣ-ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΣΤΗΝ ΑΥΣΤΡΙΑ</u>	101
	<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u></b>	103
4	ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	
4.1	<u>ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ/ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ</u>	104
4.2	<u>ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</u>	104
4.2.1	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν από εκχυλίσες κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της πρώτης ύλης ξύλο)	104
4.2.2	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν από την προετοιμασία των καυσίμων	105
4.2.3	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση	106

4.2.4	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση, χωρίς καθαρισμό με καταλύτες	107
4.2.5	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση, με καθαρισμό με καταλύτες	108
4.2.6	Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την πυρόλυση	108
4.3	<u>ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ</u>	108
4.4	<u>ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u>	109
4.4.1	Περιεχόμενο σε Βαρέα Μέταλλα	109
4.5	<u>ΟΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u>	110
4.5.1	Συστήματα επεξεργασίας νερού για υψηλής μόλυνσης υγρά απόβλητα-Πλυντρίδες	112
4.5.2	Συστήματα επεξεργασίας νερού για χαμηλής μόλυνσης υγρά απόβλητα-Δροσισμός και Ψύξη	113
4.6	<u>ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ</u>	113
	<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u></b>	115
5.1	ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΕΠΙΛΟΓΟΣ	116
	<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u></b>	118

### **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή και τον κύκλο σπουδών μου Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος», θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια, κ. Δεσποίνα Βάμβουκα για την πολύτιμη βοήθειά της καθώς και την κατανόηση που έδειξε στις εκάστοτε αδυναμίες και ανάγκες μου, προκειμένου να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε μια σειρά από ανθρώπους για τη συμπαράστασή τους τα τελευταία τέσσερα χρόνια, προκειμένου να ολοκληρώσω τον κύκλο σπουδών του Μ.Δ.Ε.

Αρχικά στους φίλους μου και συναδέλφους μου στο Ηράκλειο, για την ανοχή τους.

Στη φίλη μου Γιάννα για την ουσιαστική βοήθειά της σε έναν βασικό τομέα της παρούσας διατριβής.

Στους γονείς μου Γιάννη και Κατερίνα, και στις αδερφές μου Μαρία και Γεωργία, που πάντα βρίσκονται κοντά μου και αθόρυβα αλλά επίμονα νιώθω τη στήριξή τους.

Στο σύντροφό μου Νίκο, για όλη την πρακτική και ψυχολογική βοήθεια –αλλά ακόμα και για την πίεση- κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

**Και τέλος, πολλά ευχαριστώ, στην Κική και στο Μανόλη για όλα όσα έχουν κάνει.....**

Ηράκλειο, Σεπτέμβριος 2007

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ένα από τα πιο κρίσιμα και ενδιαφέροντα ζητήματα των καιρών μας είναι η αντιμετώπιση των κρίσιμων συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον. Στα πλαίσια αυτά έχουν γίνει πολλές διακρατικές σύνοδοι και συμφωνίες, προκειμένου να αντιστραφεί η πορεία που έχει λάβει στις μέρες μας η περιβαλλοντική καταστροφή. Ανάμεσα στα άλλα, η Ευρωπαϊκή Ένωση, έχει θέσει σα στόχο στα κράτη μέλη της, την αντικατάσταση των πηγών ενέργειας που μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνται με ανανεώσιμες πηγές (Α.Π.Ε). Τμήμα των ανανεώσιμων πηγών αποτελεί και η βιοενέργεια, και ιδιαίτερα αυτή που προέρχεται από βιομάζα. Παρόλα αυτά οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν τη βιομάζα σαν πρώτη ύλη, δεν είναι άμοιρες ευθυνών όσον αφορά τη μόλυνση του περιβάλλοντος, καθώς και οι ίδιες παράγουν αέρια, στερεά και υγρά απόβλητα.

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή θα εξεταστούν οι μέθοδοι ελέγχου για μια όσο γίνεται περιβαλλοντικά αποδεκτή χρήση της βιομάζας.

Στο Κεφάλαιο 1, γίνεται μια εισαγωγή στις θερμοχημικές μεθόδους, καθώς αυτές είναι οι κύριες τεχνολογίες παραγωγής στη βιομηχανία.

Στο Κεφάλαιο 2, θα γίνει εκτενής περιγραφή των αέριων εκπομπών από τη βιομηχανική χρήση της βιομάζας. Θα εξεταστούν οι ρύποι που προκύπτουν από αυτές και οι επιπτώσεις τους σε ατομικό, τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο. Θα παρουσιαστούν δεδομένα από εγκαταστάσεις χρήσης της βιομάζας. Τέλος ο βασικός κορμός του κεφαλαίου θα περιλαμβάνει τις μεθόδους ελέγχου των κύριων ατμοσφαιρικών ρύπων, ήτοι των μικροσωματιδίων, των αζωτούχων οξέων και των θειικών οξέων. Στο τέλος του κεφαλαίου θα παρουσιαστούν τα θεσμοθετημένα όρια εκπομπών από εγκαταστάσεις χρήσης βιομάζας στη βιομηχανία

Στο Κεφάλαιο 3, θα περιγραφούν λεπτομερώς τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τη χρήση της βιομάζας, δηλαδή η σχηματιζόμενη τέφρα. Θα εξεταστούν οι μηχανισμοί γέννησης για τις διάφορες θερμοχημικές μεθόδους και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της. Έπειτα θα εξεταστούν οι παράμετροι και οι προοπτικές για την κατάλληλη διαχείριση της τέφρας. Τέλος θα γίνει αναφορά στα όρια και στους περιορισμούς που ισχύουν στην Αυστρία για τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίηση και διάθεσή της.

Στο Κεφάλαιο 4, θα εξεταστούν τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τέτοιες εγκαταστάσεις



χρησιμοποίησης της βιομάζας. Θα αναλυθούν τα συστατικά των υγρών αποβλήτων, και οι μέθοδοι καθαρισμού τους, προκειμένου να μπορούν εύκολα να εναποτεθούν πίσω στο περιβάλλον.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 επισημαίνονται οι βασικές κατευθυντήριες γραμμές και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η βιομάζα είναι το παλαιότερο από τα καύσιμα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος κατά τη διάρκεια ύπαρξης του στον πλανήτη. Η χρήση της βιομάζας ποικίλει και ειδικότερα στην εποχή μας θεωρείται ένας περιβαλλοντικά καθαρός αλλά και επαρκής τρόπος για την παραγωγή ενέργειας- θερμικής ή ηλεκτρικής. Η βιομάζα μπορεί να έχει πολλές μορφές, και μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε ένα στερεό, υγρό ή αέριο καύσιμο. Συνήθως κόβεται σε μεγάλα ή μικρά κομμάτια, αλλά προκειμένου να αποθηκευθεί και να χρησιμοποιηθεί μπορεί να μετατραπεί και σε συσσωματώματα. Η βιομάζα μπορεί να υποστεί καύση, πυρόλυση ή αεριοποίηση για να μετατραπεί σε υγρά ή αέρια καύσιμα.

Πίνακας 1.1: Οι βασικές πρώτες ύλες βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα [15]

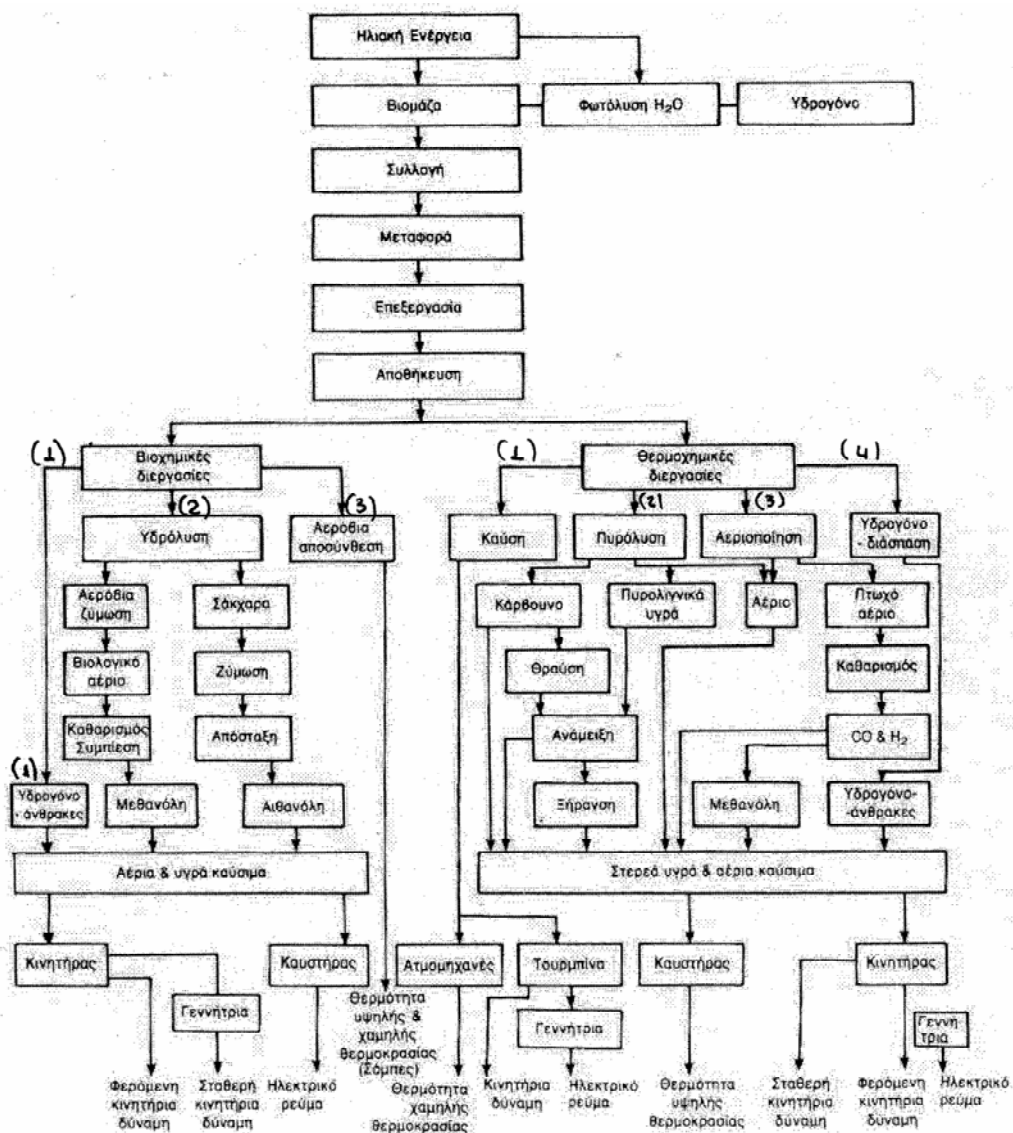
Αγροτικά προϊόντα	Δασικά προϊόντα	Περιφερειακά και Αστικά απόβλητα	Ενεργειακές Καλλιέργειες
Υπολλείμματα από τη συγκομιδή	Υπολλείμματα από τη συγκομιδή	Τοπικά και βιομηχανικά	Ξύλο
Δημητρικά άχυρα Σπόροι ελιάς, λινόσπορος ελαοκράμβη  Λινάρι Μίσχοι καλαμποκιού	Υπολλείμματα δασικής ξυλείας	Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) Καύσιμα από απορίμματα  Ξυλεία καταδαφίσεων και κατασκευαστική ξυλεία Απόβλητα  Τεμάχια από ελαστικά Παλέτες άχρηστες	Γιτά Λεύκα  Ποικιλία Λεύκας-καβάκι
Υπολλείμματα από την επεξεργασία	Απόβλητα από την πρωτοβάθμια επεξεργασία	Αστικά απόβλητα από φυτά	Άλλες καλλιέργειες
Φλοιοί ρυζιού ζαροκαλαμίσκων  Υπολλείμματα ελιάς  Υπολλείμματα από φοίνικα Υπολλείμματα από εσπεριδοειδή	Πριονίδια Φλοιοί Δέντρων  Αποκομμένα περισσέυματα	Φύλα Γρασιδι και υπολλείμμα από θάμνους	Γρασιδι ταχείας ανάπτυξης  Μισχανθος
Απόβλητα από ζώα	Απόβλητα από τη Δ/θμια επεξεργασία		
Απόβλητα από πουλερικά Λίπη Κόκκαλα	Πριονίδια Αποκομμένα περισσέυματα		

Όλες οι μορφές βιομάζας, μπορούν με τη σειρά να καούν για να αυξήσουν τη θερμοκρασία (όπως το ζεστό νερό ή ο ατμός), ή να παράγουν ηλεκτρισμό, ή και τα δυο, σε εγκαταστάσεις συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού. Κάποια είδη βιομάζας περιέχουν μεγάλα ποσοστά υγρασίας για να μπορέσουν να καούν επιτυχώς, γι' αυτό και πρέπει να χρησιμοποιηθούν βιολογικές διεργασίες μετατροπής. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι

βασικότερες πρώτες ύλες βιομάζας που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι τα καύσιμα βιομάζας παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία , με αποτέλεσμα το κάθε ένα από αυτά να έχει διαφορετικές φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Το κύριο χαρακτηριστικό για τον καθορισμό της μεθόδου επεξεργασίας καθε μιας από αυτές τις πρώτες ύλες είναι η περιεχόμενη υγρασία. Ανάλογα αν το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας επιλέγεται να ακολουθηθεί μία από τις **θερμοχημικές** ή μία από τις **βιοχημικές μεθόδους** επεξεργασίας. Στην παρούσα εργασία θα εξεταστούν αποκλειστικά οι θερμοχημικές μέθοδοι, ήτοι η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας μπορούν να φανουν σχηματικά και από το Σχήμα 1.1, μαζί και τα προϊόντα που προκύπτουν από τις μεθόδους που κάθε φορά εφαρμόζονται.



Σχήμα 1.1: Οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας και τα παραγόμενα προϊόντα [12]

Όσον αφορά την αεριοποίηση της βιομάζας, το βασικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε εγκαταστάσεις μικρής σχετικά ισχύος, έως και 100MWth στις οποίες χρησιμοποιείται βιομάζα σε συνδυασμό με άλλες πρώτες ύλες. Παρόλα αυτά ένας μικρός αριθμός από τέτοιες εγκαταστάσεις λειτουργούν τα τελευταία είκοσι χρόνια, για το λόγο αυτό η υπάρχουσα εμπειρία από εγκαταστάσεις αεριοποίησης είναι περιορισμένη. Επίσης τα συστήματα πυρόλυσης στον τομέα της βιομηχανίας βρίσκονται σε φάση εξέλιξης. Αντιθέτως η καύση είναι αδιαμφισβήτητη η επικρατέστερη από όλες τις θερμοχημικές μεθόδους τόσο στη βιομηχανία όσο και σε κάθε άλλου είδους χρήση – οικιακή ή σε τοπικό επίπεδο. Για το λόγο αυτό και θα γίνεται συχνά αναφορά στα συστήματα καύσεως κάθε είδους. Παρακάτω θα γίνει μια σύντομη περιγραφή κάθε μίας από τις θερμοχημικές μεθόδους, αρχίζοντας από την καύση.

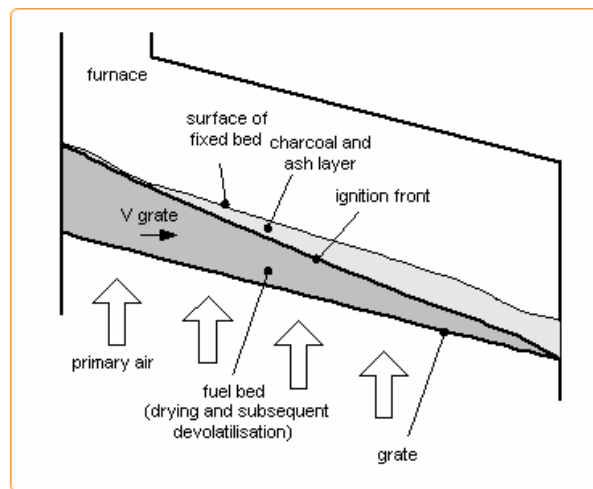
## **1.2 ΚΑΥΣΗ [D]**

Η άμεση καύση είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια- τόσο σε θερμότητα όσο και σε ισχύ- και παγκοσμίως είναι αυτή η μέθοδος που παρέχει πάνω από 90% της ενέργειας που παράγεται από βιομάζα. Επιπλέον είναι καθόλα κατανοητή, σχετικά άμεση και ξεκάθαρη διεργασία, εμπορικά διαθέσιμη και μπορεί να θεωρηθεί σε μια κατοχυρωμένη και δοκιμασμένη τεχνολογία. Σε σύγκριση με τις άλλες δύο θερμοχημικές μεθόδους δηλαδή με την αεριοποίηση και την πυρόλυση, είναι η απλούστερη και η πιο εξελιγμένη, και τα συστήματα καύσεως βιομάζας μπορούν εύκολα να αναβαθμιστούν με την υπάρχουσα υποδομή. Οι μοντέρνες βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσεως βιομάζας είναι εξοπλισμένες με συστήματα ελέγχου πλήρως αυτοματοποιημένης λειτουργίας, γι' αυτό και έχουν περιορίσει τις ανάγκες τους για χειροκίνητη τροφοδοσία καυσίμων, οπότε αυτόματα μειώνονται και τα κόστη σε ανθρώπινο δυναμικό, καθώς επίσης συνισφέρουν και στην παραγωγή χαμηλότερων εκπομπών. Οι επιμέρους τεχνολογίες καύσης που σήμερα χρησιμοποιούνται είναι με τη σειρά οι εξής:

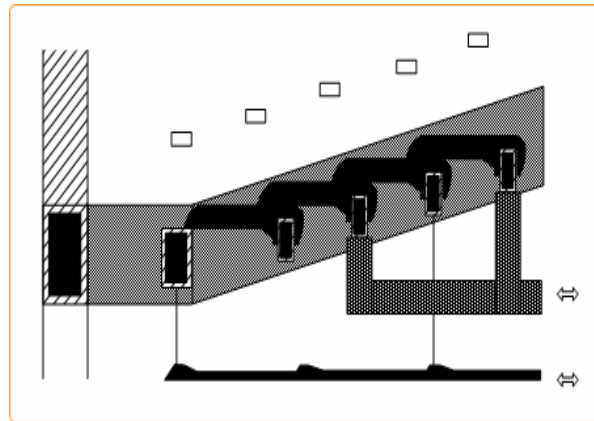
- **Συστήματα καύσης σταθερής κλίνης (fixed-bed combustion)**

Τα συστήματα καύσεως σταθερής κλίνης περιλαμβάνουν κλιβάνους με εσχάρες και εστίες με πρωτεύοντα αέρα. Πρωτεύον αέρας εισέρχεται μέσω μιας σταθερής κλίνης, μέσα στην οποία λαμβάνουν χώρα η ξήρανση, η αεριοποίηση και η καύση του εξανθρακώματος. Τα καύσιμα αέρια που παράγονται καίγονται αφότου προστεθεί δευτερεύων αέρας, συνήθως σε μία ζώνη καύσης διαφορετική από την κλίνη του καυσίμου. Οι κλίβανοι με εσχάρες είναι κατάλληλοι για καύσιμα βιομάζας με μεγάλο περιεχόμενο υγρασίας, διαφορετικού

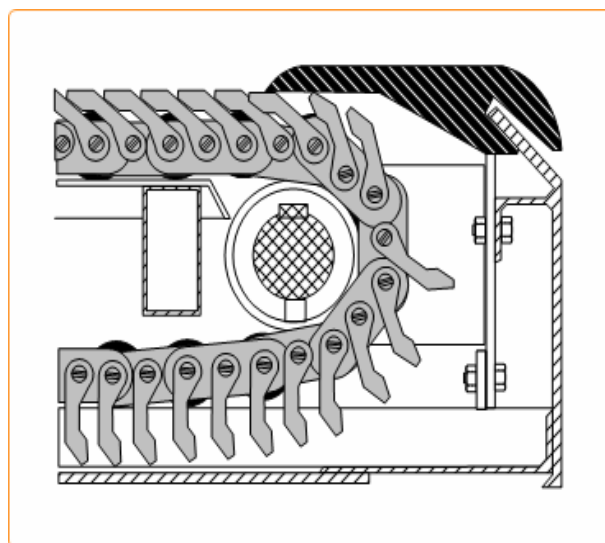
μεγέθους σωματίδια (με ένα κάτω όριο όσον αφορά την ποσότητα των λεπτών σωματιδίων στο μείγμα των καυσίμων), και υψηλού περιεχομένου σε τέφρα. Μείγματα καυσίμων από ξύλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλά η παρούσα τεχνολογία δεν επιτρέπει μείγματα καυσίμων ξύλου και άχρου, σιτηρών και γρασιδιού, εξ' αιτίας της διαφορετικής τους συμπεριφοράς κατά τη διάρκεια της καύσης, του χαμηλού περιεχομένου σε υγρασία, και χαμηλού σημείου τήξεως της τέφρας. Μια καλή και καλά ελεγχόμενη εσχάρα είναι σχεδιασμένη για να εγγυηθεί μια ομογενή κατανομή του καυσίμου και της τέφρας πάνω από την επιφάνεια της εσχάρας. Η ανομοιογενής τροφοδοσία αέρα μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερα ποσά υπάμενης τέφρας, και ίσως αυξήσει την περίσσεια οξυγόνου που είναι απαραίτητο για πλήρη καύση. Επιπροσθαίτως η μεταφορά του καυσίμου πάνω στη εσχάρα πρέπει να είναι όσο πιο ήπια και ομογενής γίνεται προκειμένου να διατηρηθεί η κλίνη με τις σπίθες ήρεμη και ομογενής, να αποφευχθεί ο σχηματισμός κενών και να αποφευχθεί ο διαχωρισμός με καθίζηση της υπάμενης τέφρας και των άκαυστων σωματιδίων όσο το δυνατόν περισσότερο. Υπάρχουν διαθέσιμες πολλές τεχνολογίες με εστίες/με λέβητες με εσχάρες,



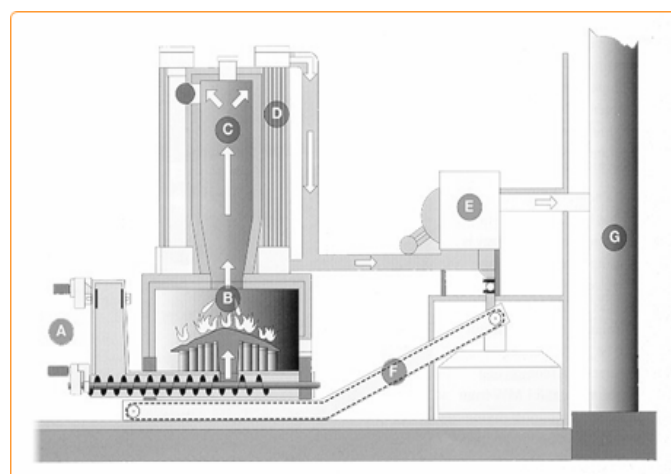
*Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση των μεταφερόμενων εσχάρων [D]*



Σχήμα 1.3: Σχηματική απεικόνιση εσχαρών παλινδρόμησης [D]



Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση των περιστρεφόμενων εσχαρών [D]



Σχήμα 1.5: Σχηματική απεικόνιση των παλόμενων εσχαρών [D]

όπως οι σταθερές εσχάρες, οι μεταφερόμενες εσχάρες (Σχ. 1.2) οι εσχάρες παλινδρόμησης (Σχ. 1.3), οι περιστρεφόμενες εσχάρες (Σχ. 1.4), και οι παλόμενες εσχάρες (Σχ. 1.5). Όλες αυτές οι τεχνολογίες έχουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ανάλογα με τις ιδιότητες των καυσίμων, και για το λόγο αυτό μια προσεκτική επιλογή και ένας σωστός σχεδιασμός είναι απαραίτητα.

- **Συστήματα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidised Bed Combustion)**

Μέσα σε μια εστία ρευστοποιημένης κλίνης, το καύσιμο από βιομάζα καίγεται με αυτοαναδύομενη αιώρηση μέσα στην οποία ο αέρας της καύσης εισάγεται από κάτω. Μια ρευστοποιημένη κλίνη αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο με διάτρητο δίσκο στον πυθμένα με μια κλίνη αιώρησης από ένα ζεστό, αδρανές και κοκκώδες υλικό. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά των κλινών είναι το πυρίτιο  $\text{SiO}_2$  και ο δολομίτης. Το υλικό της κλίνης αντιπροσωπεύει το 90-98% του μείγματος του καυσίμου και του υλικού της κλίνης. Ο πρωτεύων αέρας καύσης εισάγεται στην εστία από χαμηλά μέσω του δίσκου κατανομής αέρα και ρευστοποιεί την κλίνη με τρόπο ώστε να καταστεί μια αναβράζουσα μάζα από σωματίδια και φουσαλίδες. Η έντονη μεταφορά θερμότητας και ανάμειξης διασφαλίζει καλές συνθήκες για μια τέλεια καύση με χαμηλές απαιτήσεις σε περίσσεια αέρα. Η θερμοκρασία καύσης πρέπει να διατηρείται χαμηλή (συνήθως μεταξύ των 800-900°C) προκειμένου να αποφευχθεί η καθίζηση τέφρας στην κλίνη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με εσωτερικές επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας, με ανακυκλοφορία των απαερίων ή με έγχυση νερού σε εγκαταστάσεις καύσεως σταθερής κλίνης. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 100-200°C υψηλότερα από αυτές των μονάδων ρευστοποιημένης κλίνης. Εξ' αιτίας της καλής ανάμειξης που επιτυγχάνεται, οι εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης μπορούν να ανταπεξέλθουν και να προσαρμοστούν εύκολα με διάφορα είδη μειγμάτων καυσίμων (π.χ. μπορούν να καούν μείγματα ξύλου και αχύρων) αλλά έχουν περιορισμένες ικανότητες στο μέγεθος των καυσίμων και στις προσμίξεις που περιέχει το καύσιμο. Για το λόγο αυτό συστήματα προεπεξεργασίας των καυσίμων που καλύπτουν τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και το διαχωρισμό των μετάλλων είναι απαραίτητα για εξασφαλισμένη λειτουργία. Ανάλογα με την ταχύτητα ρευστοποίησης μπορούμε να διακρίνουμε

- α) τις κλίνες ρευστοποίησης με φουσαλίδες – Bubbling fluidized Bed (**BFB**)
- β) τις κλίνες ρευστοποίησης με ανακυκλοφορία – Circulating fluidized Bed (**CFB**)



- **Καύση πολύ λεπτών-σωματιδίων σκόνης (dust combustion)**

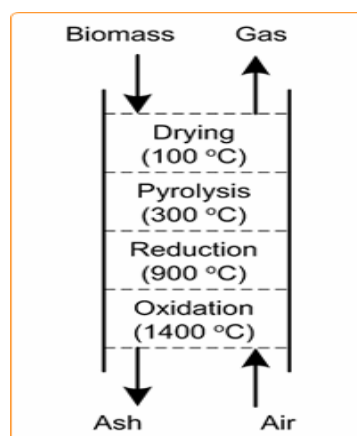
Αυτό το είδος της καύσης είναι κατάλληλο για τα καύσιμα που διατίθενται σε μικρά κομμάτια (μέσης διαμέτρου 2 mm). Καύσιμα όπως τα πριονίδια και τα πλανίδια ξύλου εισάγονται πνευματικά στην εστία, ενώ ο αέρας μεταφοράς χρησιμοποιείται σαν πρωτεύων αέρας. Η ποιότητα του καυσίμου σε αυτό το είδος καύσης πρέπει να είναι συνεχόμενη και σταθερή, το μέγεθος των σωματιδίων των καυσίμων να κυμαίνεται από 10-20mm και η περιεχόμενη υγρασία του καυσίμου να μην υπερβαίνει το 20%κ.β. Εξ' αιτίας της αεριοποίησης των μικρών και λεπτών σωματιδίων βιομάζας, που έχει μορφή έκρηξης, η τροφοδοσία των καυσίμων είναι απαραίτητο να ελέγχεται πολύ προσεκτικά, και το λόγο αυτό συνιστά μια τεχνολογία κλειδί στο συνολικό σύστημα. Τα μείγματα αερίων-καυσίμων εισέρχονται εφαιπτομενικά στο δοχείο της εστίας προκειμένου να εφαρμόσουν μια κυκλική ροή (συνήθως έναν στρόβιλο ροής). Η περιστροφική κίνηση μπορεί να υποστηριχθεί από ανακύκλωση των απαερίων στο θάλαμο καύσεως. Εξ' αιτίας της υψηλής πυκνότητας της ενέργειας στα τοιχώματα της καμίνου και της υψηλής θερμοκρασίας καύσεως, το δοχείο πρέπει να ψύχεται με νερό. Η αεριοποίηση του καυσίμου και η καύση του εξανθρακώματος, λαμβάνουν χώρα την ίδια στιγμή εξ' αιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων. Η καύση λαμβάνει χώρα ενώ το καύσιμο βρίσκεται σε αιώρηση, και η καύση του αερίου επιτυγχάνεται μετά την προσθήκη δευτερεύοντα αέρα. Για το λόγο αυτό, μπορεί να επιτευχθούν γρήγορες αλλαγές και ένας επαρκής έλεγχος των φορτίων.

### **1.3 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ [D]**

Όπως ακριβώς η άμεση καύση, η αεριοποίηση είναι μιας υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής, αλλά το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα σε αυτήν την περίπτωση είναι η παραγωγή ενός καυσίμου αερίου, αντί την παραγωγή θερμότητας. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας μερικής καύσεως των υλικών βιομάζας μια καλά οριοθετημένη παροχή οξυγόνου ή αέρα, συνήθως σε ένα περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών της τάξεως των 1200-1400°C. Το προϊόν της αεριοποίησης μπορεί, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, να χρησιμοποιηθεί άμεσα για χρήσεις όπως η θέρμανση ή οι μαγειρικές ανάγκες, ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δευτερεύουσες τεχνολογίες μετατροπής, όπως τουρμπίνες αερίων και μηχανών για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή μηχανική εργασία. Η παραγωγή ηλεκτρισμού από την αεριοποίηση είναι μια πιο σύνθετη διαδικασία, από τη χρήση της άμεσης επεξεργασίας του κύκλου ατμού, γι' αυτό και οι εγκαταστάσεις παραγωγής ισχύος έχουν μεγαλύτερα κόστη

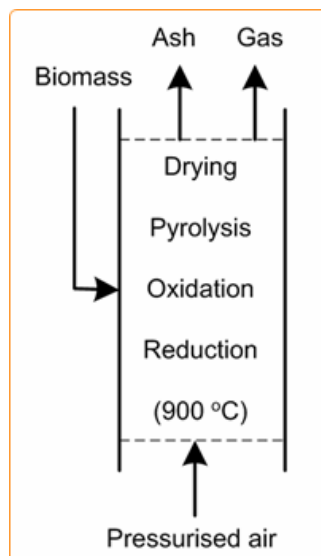
επένδυσης. Παρόλα αυτά το πλεονέκτημα της αεριοποίησης είναι ότι μπορεί να επιτύχει αρκετά μεγαλύτερες αποδόσεις. Συγκεκριμένα οι μικρές και μεσαίες εγκαταστάσεις καύσεως για παραγωγή ισχύος έχουν μια μέση απόδοση 15-20%, ενώ οι αντίστοιχες τους με αεριοποίηση έχουν 35%, με πιθανότητα να φτάσουν έως και 45-50%. Σαν περαιτέρω προσπάθεια αύξησης της απόδοσης η τουρμπίνα του αερίου, μπορεί να αναβαθμιστεί με μία τουρμπίνα ατμού, οπότε και προκύπτει το επανομαζόμενο Ολοκληρωμένο Σύστημα Αεριοποίησης Βιομάζας Συνδιαστικού Κύκλου (Biomass Integrated Gasification Combined Cycle - **BIGCC**). Είναι σημαντικό να έχει κανείς κατά νου, ότι υψηλότερες αποδόσεις σημαίνουν επίσης και χαμηλότερες αέριες εκπομπές. Οι βασικοί τύποι σχεδίων αεριοποιητών είναι οι παρακάτω:

**Με αντirroή ή ανοδική ροή (updraft or counter current).** Σε αυτού του είδους τον αεριοποιητή, ο αέρας εγχύεται από τον πυθμένα και η βιομάζα εισάγεται και πέφτει κάτω υπό την επίδραση της βαρύτητας, όπως αεριοποιείται. Η αρχή της λειτουργίας αυτού του τύπου του αεριοποιητή είναι ότι το υλικό της βιομάζας υπόκειται αρχικά τη φάση της ξήρανσης που επακολουθείται από την πυρόλυση και αναγωγική φάση και τελικά την καύση του μη αεριοποιημένου στερού κλάσματος. Η σχετικά υψηλή απόδοση σε ενέργεια αυτού του τύπου του αεριοποιητή είναι αποτέλεσμα της επαρκούς ανταλλαγής θερμότητας σε αντιροή ανάμεσα στα ανερχόμενα αέρια και στη κατερχόμενη βιομάζα. Το βασικό μειονέκτημα του είναι η υψηλή συγκέντρωση πίσσας και ελαίων στο παραλόμενο αέριο, το οποίο πρέπει να υποστεί επαρκές φιλτράρισμα και καθαρισμό εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού ή μηχανικής ισχύος σε κινητήρες ή τουρμπίνες ατμών. Η επεξεργασία καθαρισμού μειώνει τη γενικότερη απόδοση και έχει σαν αποτέλεσμα σε σαφώς μεγαλύτερα κόστη επένδυσης και για το λόγο αυτό η χρήση αυτών των αεριοποιητών έχει περιοριστεί στην παραγωγή άμεσης θέρμανσης, όπου και δεν απαιτείται καθαρισμός των αερίων (Σχ. 1.6).



**Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας σε έναν αεριοποιητή ανοδικής ροής [D]**

Με καθοδική ροή (downdraft or co-current) Η αρχή λειτουργίας αυτού του είδους των αεριοποιητών είναι ότι το παραγόμενο αέριο εξάγεται από χαμηλά, μέσω της ζώνης καύσης. Η τροφοδοσία της βιομάζας και ο αέρας που απαιτείται ρέουν στην ίδια κατεύθυνση, γι' αυτό και ο όρος ομοροή (co-current). Συγκριτικά με το είδος του αεριοποιητή που περιγράψαμε παραπάνω, αυτός παράγει σημαντικά καθαρότερο αέριο με λιγότερη πίσσα. Ο λόγος είναι ότι οι πίσσες των αεριοποιητών, που δεν είναι τίποτε άλλο από προϊόντα αποσύνθεσης βαρέων υδρογονανθράκων, είναι προϊόντα που παράγονται από τη φάση της πυρόλυσης, και πρέπει να διέλθουν από την οξειδωτική ζώνη υψηλής θερμοκρασίας, όπου και μετατρέπονται σε απλούς υδρογονάνθρακες. Η βασική απαίτηση αυτής της διαδικασίας είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, αλλά με τα καύσιμα της βιομάζας που περιέχουν διαφοροποιούμενο περιεχόμενο υγρασίας και άλλα ποικίλα χαρακτηριστικά, αυτή η διαδικασία δεν είναι πάντα εύκολο να επιτευχθεί. Έτσι το παραγόμενο αέριο απαιτεί σαφώς λιγότερο καθάρισμα, αλλά μιας και εξέρχεται από τον αεριοποιητή σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητο να ψυχθεί, πριν χρησιμοποιηθεί σε κινητές ή τουρμπίνες (Σχ. 1.7).



Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας αεριοποιητή με καθοδική ροή [D]

Ρευστοποιημένη Κλίνη (με φουσαλίδες, ανακύκλωσης ή υπό πίεση) Είναι συνηθισμένη τεχνική σε μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ισχύος μεγέθους από μερικά έως μερικές εκατοντάδες MW. Η αρχή λειτουργίας της είναι όμοια με αυτήν των ρευστοποιημένων κλινών των συστημάτων καύσης.

#### **1.4 ΠΥΡΟΛΥΣΗ [D]**

Πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση που λαμβάνει χώρα απουσία οξυγόνου, και είναι επίσης το πρώτο στάδιο στη διαδικασία καύσης και αεριοποίησης όπου ακολουθείται από ολική ή μερική οξείδωση των πρωτοβάθμιων προϊόντων. Ο στόχος της πυρόλυσης είναι η παραγωγή ενός υγρού καυσίμου, επανομαζόμενο βιοέλαιο ή έλαιο της πυρόλυσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο θέρμανσης ή παραγωγή ισχύος. Το παραγόμενο έλαιο συντίθεται από ένα πολύ σύνθετο μείγμα οξυγονωμένων υδρογονανθράκων, και όπως το ακατέργαστο ορυκτό πετρέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διύλιση για την παραγωγή μιας σειράς χημικών, καυσίμων και εδαφοβελτιωτικών. Το κύριο πλεονέκτημα της διαδικασίας της πυρόλυσης είναι ότι σε σχέση με την καύση και την αεριοποίηση, το υγρό καύσιμο είναι ευκολότερο να μεταφερθεί από τα στερεά ή αέρια καύσιμα που παράγονται με τις δύο άλλες μεθόδους. Για το λόγο αυτό, και μια εγκατάσταση πυρόλυσης δεν είναι απαραίτητο να είναι τοποθετημένη κοντά στο τελικό σημείο χρήσης του βιοελαίου, αλλά μπορεί αντ' αυτού να είναι εγκατεστημένη κοντά στην περιοχή παραγωγής βιομάζας, οπότε κάτι τέτοιο θα έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθούν αισθητά τα κόστη μεταφοράς των καυσίμων. Τα υψηλά κόστη μεταφοράς είναι ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες για την κατασκευή μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας από βιομάζα, τα οποία έχουν μεγαλύτερες αποδόσεις και μικρότερες εκπομπές ρύπων από ότι οι μικρής κλίμακας μονάδες. Η αντίδραση της πυρόλυσης είναι σχετικά σύνθετη. Τα προϊόντα δεν ευρίσκονται σε ισορροπία κατά την αντίδραση και επίσης είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι ιδιότητές τους. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της επεξεργασίας, την περίοδο της θέρμανσης, τις περιβάλλουσες συνθήκες, την παρουσία οξυγόνου, νερού ή άλλων αερίων, καθώς και τη φύση των πρώτων υλών. Σε γενικές γραμμές χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας και μακρόχρονες περίοδοι θέρμανσης έχουν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή εξανθρακώματος, ενώ χαμηλές θερμοκρασίες και μεγαλύτερες περίοδοι θέρμανσης αυξάνουν τη μετατροπή της βιομάζας σε αέριο, και συντηρητικές θερμοκρασίες με βραχείς περιόδους θέρμανσης είναι οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή υγρών. Η τεχνολογία της πυρόλυσης, συγκριτικά με αυτήν της καύσης και της αεριοποίησης είναι σε πρώιμο στάδιο εξέλιξης, και για το λόγο αυτό τα κόστη για την περαιτέρω ανάπτυξη είναι ακόμη υψηλά και όχι επαρκώς κατοχυρωμένα, αλλά αυτό σίγουρα σημαίνει ότι υπάρχει σοβαρός στόχος προς τη μείωσή τους. Οι υπάρχουσες νέες τάσεις επικεντρώνονται στην επανομαζόμενη σήμερα ταχεία πυρόλυση. Στο σχήμα 1.8 απεικονίζεται ένας αντιδραστήρας ταχείας πυρόλυσης.



*Σχήμα 1.8: Αντιδραστήρας ταχείας πυρόλυσης που μετατρέπει άμεσα τα υπολείμματα ξύλου σε σύνθετο βιοέλαιο [D]*

Η ταχεία πυρόλυση είναι μια διεργασία υψηλής θερμοκρασίας, στην οποία η βιομάζα θερμαίνεται πολύ γρήγορα απουσία οξυγόνου, και σαν αποτέλεσμα έχουμε τη διάσπαση για την παραγωγή ατμών, αερολυμάτων και κάποιου εξανθρακώματος. Μετά την ψύξη και τη συμπύκνωση, παράγεται υγρό καύσιμο, το οποίο έχει θερμαντική αξία περίπου τη μισή από το συμβατικό πετρέλαιο.

Τα βασικά στοιχεία της διαδικασίας είναι τα παρακάτω :

- Πολύ υψηλά ποσοστά μεταφοράς μεγάλης θερμότητας, που απαιτούν μια ήπια επιεδάφια τροφοδοσία
- Προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία αντίδρασης της πυρόλυσης, με μικρούς χρόνους παραμονής των ατμών
- Άμεση ψύξη των ατμών της πυρόλυσης για την παραγωγή του βιοελαίου

Συγκριτικά με την κλασσική μέθοδο της πυρόλυσης για την παραγωγή εξανθρακώματος, η άμεση πυρόλυση είναι μια εξελιγμένη διαδικασία, η οποία πρέπει προσεκτικά να ελέγχεται προκειμένου να δώσει μεγάλες ποσότητες υγρού καυσίμου.

Ανακαφαλαιώνοντας οι βασικές θερμοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας είναι η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση. Όσον αφορά την αεριοποίηση η εμπειρία που υπάρχει όσον αφορά τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι σχετικά περιορισμένη. Αντίστοιχη είναι και η εμπειρία που έχουμε για τα βιομηχανικά συστήματα πυρόλυσης, τα οποία βρίσκονται σε φάση εξέλιξης στις μέρες μας. Αντίθετα με τις δύο αυτές διεργασίες, η καύση είναι παλαιότερη από όλες τις μεθόδους αξιοποίησης της βιομάζας. Η εμπειρία και η γνώση πάνω στους μηχανισμούς της καύσης είναι μακράν μεγαλύτερη από ότι για τις άλλες δύο μεθόδους. Περίπου το 90% από την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα παράγεται με

## Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

τεχνολογίες καύσης, όπως ήδη έχει αναφερθεί. Για το λόγο αυτό και θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις εκπομπές και στις τεχνολογίες ελέγχου που προέρχονται από αυτήν.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

## **2 ΑΕΡΙΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ**

### **2.1 ΓΕΝΙΚΑ [6]**

Οι βασικότερες εκπομπές από τη χρήση της βιομάζας είναι αέριες. Ανάλογα με τα συστατικά των εκπομπών επηρεάζεται κάθε φορά τόσο το τοπικό και περιφερειακό περιβάλλον όσο και το παγκόσμιο. Το τοπικό περιβάλλον επηρεάζεται κυρίως με τις εκπομπές μικροσωματιδίων, που προκαλούνται από την ατελή καύση. Το περιφερειακό περιβάλλον με όξινες κατακρημνίσεις που προκαλούνται από τις εκπομπές NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub>, ενώ το παγκόσμιο με τις άμεσες ή έμμεσες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου καθώς και μέσω της εξάντλησης της ζώνης του όζοντος.

Το πλήθος και το είδος των ρυπαντών από τα διαφορετικά είδη της βιομάζας εξαρτάται κυρίως

- α) από τη μέθοδο επεξεργασίας που χρησιμοποιείται (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση)
- β) από τις ιδιότητες των καυσίμων,
- γ) από την επιμέρους τεχνολογία της μεθόδου που χρησιμοποιείται και τις επικρατούσες συνθήκες και τέλος,
- δ) από τα πρωτεύοντα και δευτερεύοντα μέτρα μείωσης που κάθε φορά χρησιμοποιούνται.

Τα καύσιμα από βιομάζα έχουν μεγάλη ποικιλία. Κατά συνέπεια, περιέχουν μεγάλη ποικιλία συστατικών, έχουν διαφορετικές πυκνότητες, διαφορετικές περιεκτικότητες σε υγρασία και διαφορετικές θερμοχημικές συμπεριφορές. Γι' αυτό το λόγο έχουν εξελιχθεί και αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες θερμοχημικών διεργασιών (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση), οι οποίες μπορούν να καλύψουν τις ανάγκες από μονάδες μικρής κλίμακας, έως τις ανάγκες ολόκληρων εργοστασίων ηλεκτροπαραγωγής. Εξ' αιτίας αυτού, θα πρέπει και οι τεχνολογίες ελέγχου των καυσαερίων που προκύπτουν, να επιλέγονται με προσοχή, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη κάθε φορά τεχνολογία, με βασικό περιοριστικό παράγοντα κάθε φορά την οικονομία.

Γενικά, οι τεχνολογίες ελέγχου των εκπομπών από την καύση οποιουδήποτε ορυκτού καυσίμου μπορούν να εφαρμοστούν και για τη χρήση της βιομάζας ως καύσιμο. Επίσης, δε θα πρέπει να παραβλέψουμε το γεγονός ότι η εφαρμογή πιο αυστηρών ορίων στις εκπομπές θα οδηγήσει και στην εξέλιξη των ίδιων των τεχνολογιών ελέγχου. Όλες οι εφαρμογές βιομάζας χαίρουν μιας βελτιστοποιημένης πλέον διαδικασίας καύσης, η οποία μειώνει τις εκπομπές που προκύπτουν από την ατελή καύση. Όμως, για περαιτέρω μείωση των εκπομπών, ή για τη μείωση των εκπομπών από την τέλεια καύση πρέπει να υπάρξουν και δευτερεύοντα μέτρα. Τα μέτρα αυτά δεν είναι οικονομικώς συμφέροντα για μικρής κλίμακας εργοστάσια καύσης, και για το λόγο αυτό οι υπάρχοντες κανονισμοί που τα



αφορούν δεν είναι τόσο αυστηροί, όσο για παράδειγμα είναι για τις μεγάλες μονάδες ηλεκτροπαραγωγής.

Πιο συγκεκριμένα, για καύση καυσίμων από καθαρή βιομάζα, η νομοθεσία αναφέρεται στην ατελή καύση και πιο συγκεκριμένα σε ορισμένα μικροσωματίδια, καθώς και το μονοξείδιο του άνθρακα CO. Σε κάποιες περιπτώσεις τηρούνται κανονισμοί και για εκπομπές οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>, οι οποίες μπορούν να περιοριστούν με τις βασικές τεχνολογίες ελέγχου, αν και μερικές φορές μπορούν να εφαρμοστούν και δευτερεύουσες τεχνολογίες. Όσον αφορά τις εκπομπές οξειδίων του θείου, αυτές δεν είναι σημαντικές, μιας και το ξύλο δεν περιέχει μεγάλες ποσότητες θείου, αν και σε εφαρμογές καύσης με μίσχανθο οι εκπομπές διοξειδίου του θείου είναι σημαντικές και γι'αυτό το λόγο πρέπει να εφαρμοστούν κάποιες τεχνολογίες ελέγχου και περιορισμού αυτών των εκπομπών.

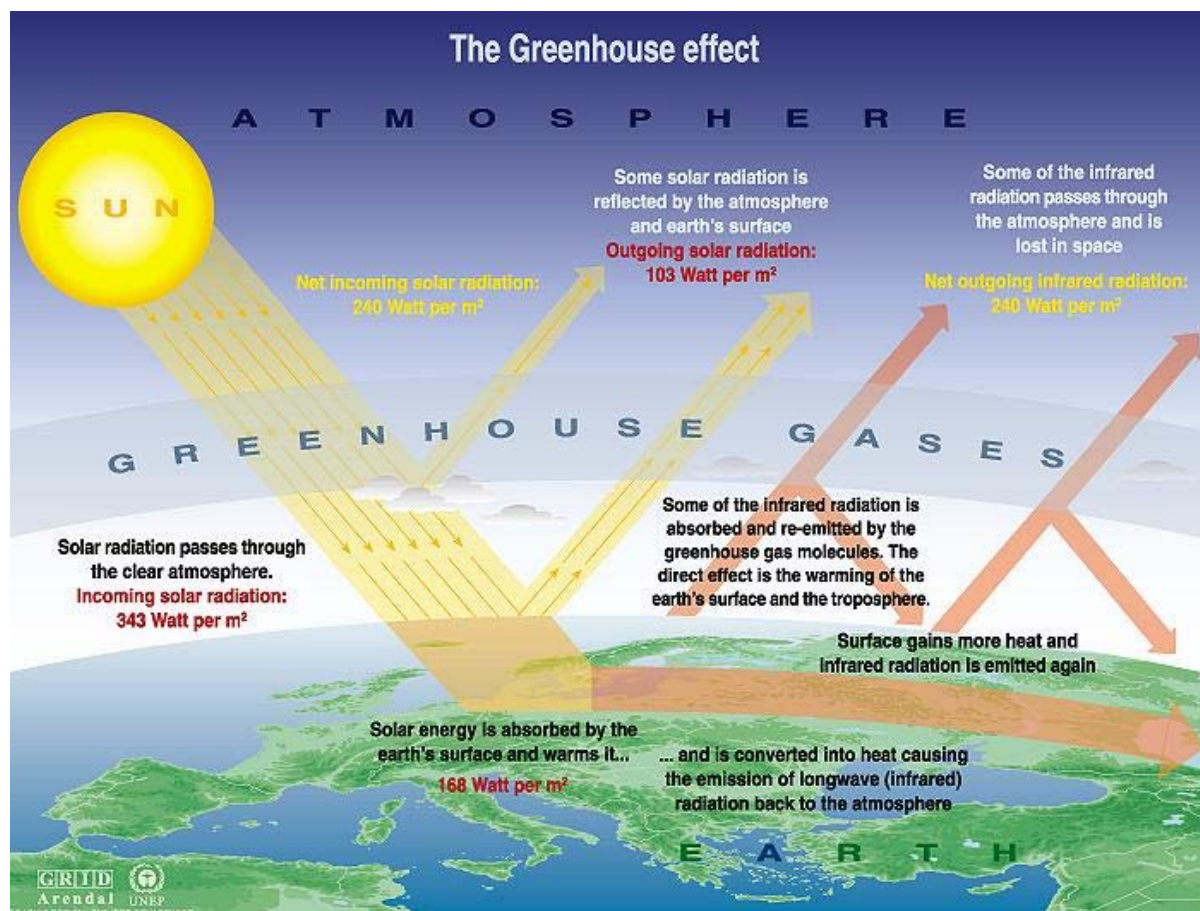
Όπως προαναφέραμε, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τις αέριες εκπομπές από τη χρήση της βιομάζας σαν καύσιμο. Θα εξετάσουμε τα είδη των αέριων ρυπαντών και τις επιπτώσεις που αυτοί έχουν στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Έπειτα θα αναφερθούμε στα μέτρα μείωσης και ελέγχου αυτών των ρυπαντών, τα πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια. Τέλος θα εξετάσουμε κάποια δεδομένα από τη χρήση της βιομάζας σαν καύσιμο στο βιομηχανικό τομέα, και θα παρουσιάσουμε τα όρια των εκπομπών αυτών σε διάφορες χώρες μέλη της IEA (International Environmental Agency). Γενικά η καθιέρωση ορίων ρύπανσης είναι μια δυναμική διαδικασία ακόμα και σήμερα, και τα όρια κάθε φορά καθορίζονται ανάλογα με τη διαθέσιμη κάθε φορά τεχνολογία και πάντα λαμβάνοντας υπ'όψιν τον οικονομικό παράγοντα .

## **2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΠΙΠΕΔΟ-ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ [6]**

### **2.2.1 Το Φαινόμενο του θερμοκηπίου**

Το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου διατηρεί τη μέση θερμοκρασία της γης περίπου στους 15°C. Χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η μέση θερμοκρασία της γης θα ήταν περίπου -18°C. Στο σχήμα 2.1 απεικονίζεται σχηματικά η δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ανθρωπογεντικές πηγές των αερίων του θερμοκηπίου θεωρούνται ότι συμβάλλουν σε μια αύξηση αυτού του φαινομένου, προκαλώντας στη μέση θερμοκρασία της γης μια μικρή αύξηση. Από το 1750 έως το 1994, η αύξηση της συγκέντρωσης των τριών σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου - CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O- αυξήθηκε κατά 30%, 145%, 15% αντίστοιχα συντελώντας στην επιδείνωση του φαινομένου. Παρόλα αυτά, τα μικροσωματίδια, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, συμβάλλουν σε ένα βαθμό σε ένα αντίστροφο φαινόμενο του

θερμοκηπίου που προκαλείται από το σχηματισμό αερολυμάτων.



Σχήμα 2.1: Αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου [Α]

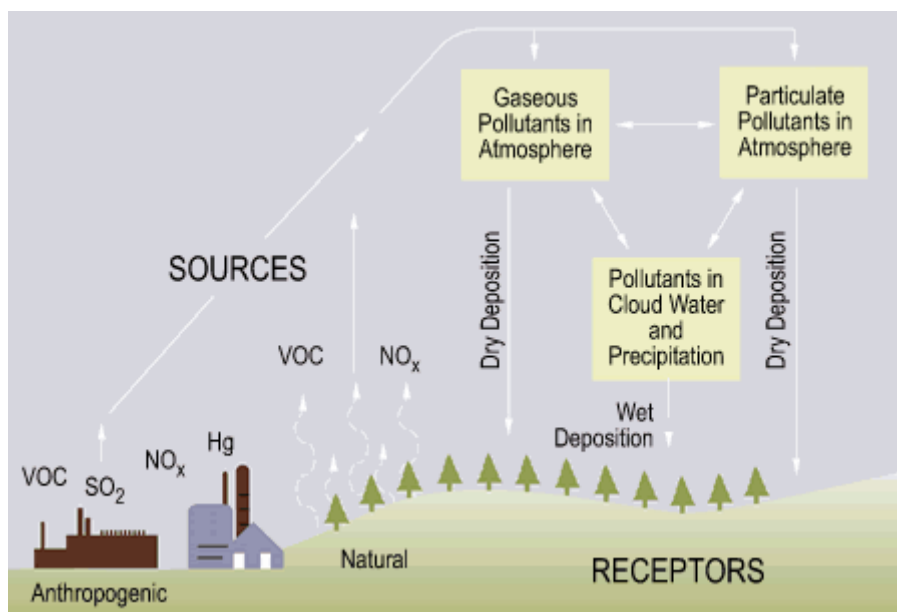
### 2.2.2 Η Μείωση της ζώνης του Οζοντος

Η ζώνη του όζοντος στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στην στρατόσφαιρα, 10-40 km πάνω από την επιφάνεια του εδάφους. Το όζον απορροφά την ακτινοβολία UV από τον ήλιο και εμποδίζει τη βλαβερή ακτινοβολία να φτάσει στην επιφάνεια της γης. Το όζον στην στρατόσφαιρα μπορεί να μειωθεί αντιδρώντας με μονοξείδιο του αζώτου NO, το οποίο μπορεί να σχηματιστεί από το N<sub>2</sub>O σε μια αντίδραση πρώτου σταδίου. Το όζον όμως του επιπέδου του εδάφους είναι ένας ρυπαντής, και αέριο του θερμοκηπίου.

### 2.2.3 Το Φαινόμενο της όξινης βροχής

Η όξινη βροχή είναι ένας ευρύς όρος που αναφέρεται στο μείγμα υγρών και ξηρών κατακρημνίσεων από την ατμόσφαιρα που περιέχει υψηλότερες ποσότητες από τις φυσιολογικές σε αζωτούχα και θειούχα οξέα. Οι προπομποί της δημιουργίας της όξινης βροχής είναι αποτέλεσμα τόσο φυσικών αιτιών -όπως τα ηφαίστεια- όσο και ανθρωπογενών αιτιών -όπως οι εκπομπές διοξειδίου του θείου και αζωτούχων οξέων- από τις εγκαταστάσεις

καύσης. Την όξινη βροχή λαμβάνει χώρα όταν τα αέρια αντιδρούν στην ατμόσφαιρα με το νερό, το οξυγόνο, και άλλα χημικά στοιχεία για να σχηματίσουν τα όξινα συστατικά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Το αποτέλεσμα είναι ένα ήπιο διάλυμα από θειούχα και αζωτούχα οξέα. Καθώς το διοξείδιο το θείου και τα αζωτούχα οξέα εκλύονται από τις εγκαστάσεις παραγωγής ισχύος ή από άλλες πηγές, οι επικρατούντες άνεμοι μεταφέρουν αυτά τα συστατικά εκατοντάδες μίλια μακριά, πέρα από σύνορα χωρών..



*Σχήμα 2.2: Ο σχηματισμός της όξινης βροχής στην ατμόσφαιρα [B]*

### **2.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΚΥΡΙΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΕΠΙΡΡΟΗΣ ΤΟΥΣ**

Η πιο διαδεδομένη από όλες τις θερμοχημικές μεθόδους επεξεργασίας της βιομάζας, είναι παγκοσμίως, η καύση. Ιδιαίτερα η καύση στερεών καυσίμων. Γενικά δεν υπάρχουν μεγάλες περιβαλλοντικές αβεβαιότητες επί της καύσεως. Επίσης πολλά από τα συστατικά των εκπομπών από την καύση, είναι όμοια με τα συστατικά που προκύπτουν από τις άλλες θερμοχημικές μεθόδους διεργασίας. Για το λόγο αυτό, παρακάτω, θα γίνει εκτενής ανάλυση στις αέριες εκπομπές που προκύπτουν από την καύση –τέλεια και ατελή καύση-, μιας και τα περισσότερα από τα αέρια αυτά προκύπτουν τόσο από την αεριοποίηση όσο και από την πυρόλυση. Επίσης θα γίνει αναφορά στις αέριες εκπομπές που προκύπτουν από την προετοιμασία των καυσίμων πριν υποβληθούν σε οποιαδήποτε θερμοχημική επεξεργασία, δηλαδή κατά το στάδιο της ξήρανσης των καυσίμων.

### **2.3.1 Εκπομπές από την τέλεια καύση [6]**

#### **Το Διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>**

Είναι από τα βασικότερα προϊόντα της καύσης της βιομάζας, από οποιοδήποτε είδος βιομάζας κι αν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, και προέρχεται από τον άνθρακα που περιέχουν όλα τα καύσιμα βιομάζας. Όσον αφορά το κλίμα, είναι ένα άμεσο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο όμως προερχόμενο από τις συγκεκριμένες διεργασίες θεωρείται ότι έχει ουδέτερη συμμετοχή σε αυτό το φαινόμενο.

Από τη φύση της η βιομάζα δεν αποτελεί τίποτα παραπάνω από μια δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας, και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά όπως παρακάτω:



Έτσι λοιπόν κατά τις διαδικασίες μετατροπής της βιομάζας, η βιομάζα απελευθερώνει την ενέργειά της, συνήθως υπό μορφή θερμότητας, και ο άνθρακας επανοξειδώνεται σε CO<sub>2</sub>, οπότε αντικαθίσταται ο άνθρακας που δεσμεύτηκε όταν αναπτυσσόταν το φυτό. Συνεπώς ποιοτικά μπορούμε να πούμε ότι η ενεργειακή χρήση της βιομάζας είναι το αντίστροφο της φωτοσύνθεσης.

Για το λόγο αυτό και το CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά την επεξεργασία της βιομάζας, παρόλο που είναι ένα αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου, δεν θεωρείται επιβλαβές γιατί είναι αυτό που έχει δεσμευθεί από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια σχηματισμού της βιομάζας. Αυτό το γεγονός καθιστά και τη βιομάζα σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

#### **Τα Οξείδια του αζώτου NO<sub>x</sub>**

Είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καύσιμου, τόσο από την καύση της αέριας φάσης αερίου όσο και από την καύση του εξανθρακώματος. Επιπλέον οξείδια του αζώτου NO<sub>x</sub> μπορούν να παραχθούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες και στον αέρα. Το βασικό οξείδιο του αζώτου που σχηματίζεται είναι το μονοξείδιο NO, το οποίο μετατρέπεται σε NO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Τρεις είναι οι πιθανοί μηχανισμοί για το σχηματισμό του NO<sub>x</sub>

- α) Ο μηχανισμός του καύσιμου NO<sub>x</sub>
- β) Ο θερμικός μηχανισμός NO<sub>x</sub>
- γ) Ο άμεσος μηχανισμός NO<sub>x</sub>

α) Ο μηχανισμός του καύσιμου NOx [25,26,27]

Το άζωτο που περιέχουν τα καύσιμα μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου NO (>90%) και διοξείδιο του αζώτου NO<sub>2</sub> (<10%), μέσω μιας σειράς στοιχειωδών βημάτων αντιδράσεων, που καλούνται “Μηχανισμός δημιουργίας NOx από τα καύσιμα”. Βασικά πρωτοβάθμια συστατικά που περιέχουν άζωτο είναι η αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN. Όμως σημαντικές ποσότητες NO και N<sub>2</sub> μπορούν να βρεθούν και στο αέριο της πυρόλυσης. Εάν υπάρχει επαρκή ποσότητα οξυγόνου O<sub>2</sub>, η αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN θα μετατραπούν σε μονοξείδιο του αζώτου NO, μέσω διαφορετικών πορειών αντίδρασης. Όμως σε περιπτώσεις που έχουμε μεγάλες ποσότητες καυσίμων, το μονοξείδιο του αζώτου NO θα αντιδράσει με την αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN, σχηματίζοντας μοριακό άζωτο N<sub>2</sub>. Αυτό που περιγράψαμε μόλις, χρησιμοποιείται σαν πρωτοβάθμια τεχνολογία ελέγχου των NOx. Βελτιστοποιώντας την πρωτοβάθμια αναλογία περίσσειας αέρα λ, τη θερμοκρασία, και τον χρόνο παραμονής, επιτυγχάνεται μια μέγιστη μετατροπή της αμμωνίας NH<sub>3</sub> και του υδροκυανίου HCN σε μοριακό άζωτο N<sub>2</sub>.

β) Ο θερμικός μηχανισμός NOx [28,29]

Το άζωτο του αέρα, αρχίζει να αντιδρά με τις ρίζες του οξυγόνου, και σχηματίζει NO σε θερμοκρασίες πάνω από 1300°C. Η ποσότητα του NO που σχηματίζεται αυξάνεται, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης οξυγόνου και του χρόνου παραμονής. Όμως στις εφαρμογές καύσης βιομάζας, οι θερμοκρασίες καύσης είναι χαμηλότερες των 1300°C. Το θερμικό NOx είναι “ένα πρόβλημα” που δημιουργείται μετά τη φλόγα της καύσης, δηλαδή ο μεγαλύτερος σχηματισμός του θερμικού NOx λαμβάνει χώρα στα αέρια μετά την κυρίως καύση, λόγω της εξάρτησής του από τη συγκέντρωση οξυγόνου O<sub>2</sub> και από το χρόνο παραμονής.

γ) Ο άμεσος μηχανισμός NOx [25,30]

Το άζωτο στην ατμόσφαιρα μπορεί επίσης να αντιδράσει με το μεθάνιο CH<sub>4</sub>, σχηματίζοντας κυρίως υδροκυάνιο HCN, το οποίο έπειτα ακολουθεί τις αντιδράσεις μηχανισμού σχηματισμού NOx από το άζωτο που βρίσκεται στα καύσιμα. Ο μηχανισμός του άμεσου NOx, είναι πιο γρήγορος από τον τελευταίο, και εξαρτάται πολύ λιγότερο από τη θερμοκρασία. Όμως είναι σημαντικός μόνο σε συνθήκες, πλούσιες σε καύσιμο, και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, από τη συγκέντρωση υδρογονανθράκων. Αυτός ο μηχανισμός, είναι σημαντικός σε εφαρμογές καύσης ορυκτών καυσίμων, αλλά όχι για εφαρμογές βιομάζας.

Οι εκπομπές του NO<sub>x</sub> που προέρχονται από το καύσιμο αυξάνονται ανάλογα με το περιεχόμενο άζωτο του καυσίμου, την περίσσεια αέρα, και την θερμοκρασία καύσης πάνω από ένα σημείο, όπου όλα τα ενδιάμεσα σχηματιζόμενα μετατρέπονται ή σε NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, ή N<sub>2</sub>. Το κλάσμα του αζώτου του καυσίμου που μετατρέπεται σε NO<sub>x</sub> μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου αζώτου στο καύσιμο. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> μπορούν να μειωθούν με τα πρωτεύοντα αλλά και τα δευτερεύοντα μέτρα μείωσης για τους ρύπους.

Τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>), είναι έμμεσα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου, μέσω του σχηματισμού του όζοντος. Προκαλούν το αντίστροφο αποτέλεσμα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, μέσω του σχηματισμού αερολυμάτων. Επίσης, βοηθούν στο σχηματισμός όξινης βροχής. Προκαλούν βλάβες στην χλωρίδα, δημιουργούν νέφος, καθώς και διάβρωση διάφορων υλικών. Όσον αφορά τον ανθρώπινο οργανισμό, έχουν δυσάρεστα αποτελέσματα στο αναπνευστικό σύστημα. Τέλος το διοξείδιο του αζώτου NO<sub>2</sub> θεωρείται σαν τοξική ουσία [71, 72, 73, 74, 35, 75, 76, 42].

#### Το Υποξείδιο του αζώτου N<sub>2</sub>O

Το υποξείδιο του αζώτου προέρχεται σε μικρές ποσότητες από όλα τα καύσιμα που περιέχουν άζωτο. Δημιουργείται από την πλήρη οξείδωση του καυσίμου αζώτου. Τα επίπεδα υποξειδίου του αζώτου που έχουν μετρηθεί είναι εξαιρετικά χαμηλά. Παρόλα αυτά, το N<sub>2</sub>O επηρεάζει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, εξαιτίας του υψηλού Δείκτη GWP (Δυναμικό Παγκόσμιας Θέρμανσης-Global Warming Potential) και την ελάττωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα. Οι εκπομπές υποξειδίου του αζώτου N<sub>2</sub>O μπορούν να μειωθούν με τα πρωτεύοντα αλλά και τα δευτερεύοντα μέτρα μείωσης για τους ρύπους.

Το υποξείδιο του αζώτου είναι άμεσο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, έχει έμμεσα αρνητικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία και ειδικότερα στο αναπνευστικό σύστημα, αφού προκαλεί ελάττωση του όζοντος της στρατόσφαιρας [77, 73, 78, 42].

#### Τα Οξείδια του θείου SO<sub>x</sub>

Είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του θείου του καυσίμου. Κυρίως σχηματίζεται SO<sub>2</sub> (σε ποσοστό 95%), και ίσως και SO<sub>3</sub> σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (σε ποσοστό 5%). Το θείο από το καύσιμο δε θα μετατραπεί όλο σε SO<sub>x</sub>, μεγάλο μέρος του υγρού θείου παραμένει στην τέφρα ή εκλύεται σαν άλας ή σαν υδρόθειο H<sub>2</sub>S σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μετρήσεις που έχουν γίνει σε εγκαταστάσεις τηλεθέρμανσης στη Δανία, που χρησιμοποιούσαν άχυρο σαν καύσιμο, έδειξαν ότι 57-65% του θείου απελευθερώθηκε στα αερίδια, ενώ το εναπομείναν κατακρατήθηκε στην τέφρα. Οι εκπομπές οξειδίων του θείου

SOx μπορούν να μειωθούν με τα πρωτεύοντα αλλά και με τα δευτερεύοντα μέτρα μείωσης για τους ρύπους.

Γενικά δεν είναι από τα βασικά προϊόντα της καύσης, αλλά σχηματίζεται πάντα σε μικρές ποσότητες, όταν η πρώτη ύλη περιέχει θείο. Στο περιβάλλον προκαλεί φαινόμενα όπως αυτό που ονομάζουμε αντίστροφο φαινόμενο του θερμοκηπίου μέσω του σχηματισμού αερολυμάτων, καθώς επίσης είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό της όξινης βροχής και τη δημιουργία καυσαερίων και νέφους. Με την εμφάνισή του μπορούν να προκληθούν και βλάβες στην χλωρίδα, καθώς και διάβρωση ορισμένων υλικών. Τέλος, έχει επιπτώσεις στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, και ειδικότερα δημιουργεί επιπλοκές στις περιπτώσεις ασθενών με άσθμα [73, 79, 80, 81, 82, .

### Το Υδροχλωρικό Οξύ HCl

Μέρος του χλωρίου που περιέχεται στα καύσιμα εκλύεται σαν υδροχλωρικό οξύ. Θεωρείται σαν δευτερεύον προϊόν από την καύση της βιομάζας. Το περιεχόμενο χλώριο στο ξύλο δεν είναι πολύ μεγάλο, αλλά παρόλα αυτά υδροχλωρικό οξύ μπορεί να σχηματιστεί από ορισμένα φυτά που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες θείου, όπως ο μίσχανθος και το άχυρο. Το καύσιμο χλώριο δε θα μετατραπεί εντελώς σε υδροχλωρικό οξύ. Μεγάλο μέρος του θα σχηματίσει άλατα και θα ελευθερωθεί υπό αυτήν τη μορφή ενώ ίχνη του εκλύονται και σαν διοξίνες ή οργανικά χλωριούχα συστατικά. Οι ρύποι από το HCl μπορούν να μειωθούν με καλό πλύσιμο των καυσίμων, κάτι που εφαρμόζεται στο άχυρο, το οποίο περιέχει μεγάλο ποσοστό χλωρίου, καθώς και με δευτερεύοντα μέτρα μείωσης για τους ρύπους.

Από περιβαλλοντικής σκοπιάς ευθύνεται για το σχηματισμό όξινης βροχής, για ζημιές στην χλωρίδα, καθώς και οξείδωση και καταστροφή διάφορων υλικών. Επίσης το HCL προκαλεί βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα και θεωρείται σαν ουσία με τοξικές ιδιότητες [84, 82, 83].

### Η Σωματιδιακή Ύλη

Εκπομπές μορίων προέρχονται από διάφορες πηγές. Ανάμεσά σε αυτές είναι και η υπάμενη τέφρα -η οποία δημιουργείται από την επικάθιση της τέφρας στα απαέρια -και τα άλατα- σαν αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ του καλλίου ή του νατρίου και του χλωρίου ή του θείου. Οι άλλου τύπου εκπομπές σωματιδίων προέρχονται από την ατελή καύση και θα εξεταστούν χωριστά στο επόμενο κεφάλαιο. Απαιτούνται δευτερεύοντα μέτρα για να μειωθούν αυτού του τύπου οι εκπομπές σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Με καλό σχεδιασμό του θαλάμου καύσης, τα σωματίδια της υπάμενης τέφρας παρεμποδίζονται να

## Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

εγκαταλείψουν το θάλαμο και να διαφύγουν και αντί αυτού πέφτουν στο κάτω μέρος του θαλάμου και περισυλλέγονται σαν τέφρα πυθμένα.

Οι εκπομπές μικροσωματιδίων συμβάλλουν στο επονομαζόμενο αντίστροφο φαινόμενο του θερμοκηπίου, μέσω του σχηματισμού των αερολυμάτων. Επίσης, έχουν έμμεσα αποτελέσματα από τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα σωματίδια που εναποτίθενται μέσα στον κλίβανο. Τέλος, έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου και θεωρείται ότι έχουν και καρκινογενετικές ιδιότητες.

### Τα Βαρέα Μέταλλα

Όλα τα καθαρά καύσιμα από βιομάζα περιέχουν βαρέα μέταλλα σε ένα βαθμό (με κυριότερα το χαλκό Cu, το μόλυβδο Pb, το κάδμιο Cd, και τον υδράργυρο Hg). Αυτά θα παραμείνουν στην τέφρα, ή θα εξατμιστούν και επίσης θα προσκολληθούν στα σωματίδια που θα διαφύγουν στην ατμόσφαιρα ή θα περιέχονται στα συστατικά της υπάμενης τέφρας. Το εμβαπτισμένο ξύλο και τα μολυσμένα καύσιμα βιομάζας περιέχουν βαρέα μέταλλα. Οι εκπομπές βαρέων μετάλλων μειώνονται με δευτερεύοντα μέτρα μείωσης για τους ρύπους.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, αφού συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και άρα απορροφώνται από τον ανθρώπινο οργανισμό, οπότε θέτουν σε κίνδυνο την υγεία, αφού ορισμένα από αυτά θεωρούνται τοξικά και καρκινογενή.

### **2.3.2 Εκπομπές από την Ατελή Καύση [6]**

Οι εκπομπές από την ατελή καύση προέρχονται είτε από :

- Ελλιπή ανάμειξη του αέρα καύσης και του καυσίμου μέσα στο θάλαμο καύσης, το οποίο έχει σα συνέπεια να δημιουργούνται ζώνες αυξημένης ή υψηλής καύσης
- Γενική έλλειψη οξυγόνου
- Χαμηλές θερμοκρασίες καύσης
- Μικρούς χρόνους παραμονής
- Χαμηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα σε καύσεις που γίνονται σταδιακά

Η βελτιστοποίηση όλων των παραπάνω παραμέτρων θα βοηθήσει στη μείωση των εκπομπών σε κάθε επίπεδο. Παρόλα αυτά, τα συστατικά που εκλύονται στην ατμόσφαιρα σαν αποτέλεσμα της ατελούς καύσης, είναι τα παρακάτω:

### Το Μονοξείδιο του άνθρακα CO

Η μετατροπή του CO<sub>2</sub>, από τον περιεχόμενο άνθρακα των καυσίμων λαμβάνει χώρα μέσω



αρκετών στοιχειωδών σταδίων και βημάτων, και μέσω πολλών διαφορετικών διαδρομών αντίδρασης. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι το σημαντικότερο τελικό προϊόν της ενδιάμεσης διαδικασίας. Οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> όταν υπάρχει διαθέσιμο αρκετό οξυγόνο. Το ποσοστό με το οποίο γίνεται αυτή η μετατροπή εξαρτάται αρχικά από τη θερμοκρασία. Το CO μπορεί να θεωρηθεί σα σοβαρός δείκτης της ποιότητας της καύσης. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης έχουν περισσότερες δυνατότητες βελτιστοποίησης της διαδικασίας καύσης, από ότι οι μικρότερης κλίμακας εφαρμογές. Γι' αυτό και οι εκπομπές CO είναι μικρότερες στα μεγάλης κλίμακας εργοστάσια. Για ένα δεδομένο σύστημα καύσης, υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα περίσσειας αέρα, πάνω από την οποία θα έχουμε σαν αποτέλεσμα μια μικρότερη θερμοκρασία καύσης και κάτω από την οποία θα έχουμε ανεπαρκείς συνθήκες ανάμειξης. Επίσης ένας συγκεκριμένος χρόνος παραμονής είναι σημαντικός για να έχουμε μειωμένες εκπομπές CO, διότι το μονοξείδιο του άνθρακα είναι μεταγενέστερο ενδιάμεσο προϊόν από τους υδρογονάνθρακες. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα έμμεσο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, μέσω του σχηματισμού του όζοντος. Όσον αφορά τον άνθρωπο, προκαλεί μείωση της ικανότητας λήψης οξυγόνου και επηρεάζει ιδιαίτερα τους ανθρώπους που πάσχουν από άσθμα, καθώς και τα έμβρυα. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις τέλος, μπορεί να προκληθεί και ασφυξία εξαιτίας του μονοξειδίου του άνθρακα.

#### Οι Πτητικές Οργανικές ουσίες NMVOC

Σε αυτήν την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται όλοι οι υδρογονάνθρακες εκτός από το μεθάνιο, τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες και άλλους βαρείς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι συμπυκνώνονται και δημιουργούν σωματιδιακές εκπομπές. Όλες οι NMVOC είναι ενδιάμεσα προϊόντα της μετατροπής του άνθρακα των καυσίμων σε CO<sub>2</sub> και του υδρογόνου των καυσίμων σε νερό. Όσον αφορά το CO, οι εκπομπές των πτητικών ουσιών NMVOC, είναι αποτέλεσμα των χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, των μικρών χρόνων παραμονής και της έλλειψης οξυγόνου. Οι ουσίες αυτές είναι αέρια που έμμεσα επηρεάζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά το σχηματισμό του όζοντος και επιπροσθέτως έχουν αρνητικές συνέπειες στο αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων.

#### Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες PAHs

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες αναφέρονται χωριστά από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι θεωρούνται καρκινογενείς. Είναι και αυτοί ενδιάμεσα προϊόντα της μετατροπής του άνθρακα των καυσίμων σε CO<sub>2</sub> και του υδρογόνου των καυσίμων σε νερό. Όσον αφορά το σχηματισμό του μονοξειδίου του

CO, οι εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, είναι αποτέλεσμα των χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, των μικρών χρόνων παραμονής και της έλλειψης οξυγόνου. Όπως ήδη αναφέραμε είναι εξαιρετικά επικίνδυνοι για τον άνθρωπο λόγω των καρκινογενετικών ιδιοτήτων που έχουν. Τέλος, προκαλούν και τη δημιουργία καυσαερίων και νέφους [85, 86, 87, 88, 89].

### Η Σωματιδιακή Ύλη

Οι σωματιδιακές εκπομπές μπορούν να απαντηθούν σαν αιθάλη, κάρβουνο, ή σα συμπυκνωμένοι υδρογονάνθρακες (δηλαδή πίσσα). Η πίσσα αποτελείται κυρίως από άνθρακα και είναι το αποτέλεσμα της τοπικής έλλειψης οξυγόνου στη ζώνη καύσης ή/και της έλλειψης φλόγας. Κομμάτια κάρβουνου μπορεί να συμπαρασυρθούν από τα απαέρια, λόγω της χαμηλής πυκνότητάς τους, ειδικά σε μεγάλα ποσοστά ροής απαερίων. Όσον αφορά το μονοξείδιο του άνθρακα, οι εκπομπές μικροσωματιδίων είναι αποτέλεσμα των χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, των μικρών χρόνων παραμονής και της έλλειψης του διαθέσιμου οξυγόνου. Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας των συστατικών των σωματιδιακών εκπομπών, τα μέτρα για τη μείωσή τους δε θα μπορούσαν να είναι τόσο ξεκαθαρισμένα, όπως αυτά για το CO, εκτός από τα σωματίδια εκείνα που αποτελούνται από βαρείς υδρογονάνθρακες. Έτσι λοιπόν χρησιμοποιούνται δευτερεύοντα μέτρα για την περαιτέρω μείωση του επιπέδου των εκπομπών σε εφαρμογές καύσης μεγάλης κλίμακας. Με βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του θαλάμου καύσης, τα σωματίδια της υπάμενης τέφρας μπορεί να παρεμποδιστούν να αφήσουν το θάλαμο καύσης και να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα, και αντί αυτού, να πέσουν στο κάτω μέρος του θαλάμου και να περισυλλέγονται σαν τέφρα πυθμένα. Στο περιβάλλον έχουν επιπτώσεις, αφού συμβάλλουν στο «αντίστροφο του φαινομένου του θερμοκηπίου» μέσω του σχηματισμού αερολυμάτων. Έχουν επίσης έμμεσα αποτελέσματα, όπως τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια αποθέσεων μέσα στον κλίβανο. Τέλος, επιδρούν αρνητικά αποτελέσματα στο αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων, όπως επίσης παρουσιάζουν και καρκινογενετικές ενδείξεις .

### Οι Πολυχλώρο -Διοξίνες και Φουράνες PCDD/PCDF=PCDD/F

Οι Πολυχλώρο-Διοξίνες και Φουράνες είναι μια κατηγορία με υψηλή περιεκτικότητα σε τοξικά συστατικά. Δημιουργούνται σαν αποτέλεσμα της εκ νέου σύνθεσης σε θερμοκρασίες από 180°C έως 500°C[65]. Ο άνθρακας, το χλώριο, οι καταλύτες (Cu), και το οξυγόνο είναι απαραίτητα για τη δημιουργία των φουρανών. Οι φουράνες σχηματίζονται σε πολύ μικρά μεγέθη από το χλώριο που υπάρχει στα καύσιμα της βιομάζας. Οι εκπομπές τους εξαρτώνται

από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες η καύση και η ψύξη των απαιριών λαμβάνουν χώρα. Για αυτό και στην πράξη απαντώνται με πολύ μεγάλες διακυμάνσεις. Αν και η φυλλώδης βιομάζα περιέχει μεγάλο ποσοστό σε χλώριο, εν τούτοις δεν παρουσιάζει μεγάλες εκπομπές σε διοξίνες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από το υψηλό ποσοστό συστατικών σε αλκάλια, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό αλάτων (χλωριούχο κάλιο ή χλωριούχο νάτριο), και κατά συνέπεια σε χαμηλότερο επίπεδο αερίου χλωρίου για την εκ νέου σύνθεση. Ακόμα και στις ίδιες συνθήκες και εγκαταστάσεις, παρατηρούνται ευρείες διακυμάνσεις για το σχηματισμό των φουρανών, λόγω των πολλών παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό τους. Γενικά, από την καύση της βιομάζας που προέρχεται από ξύλο, οι εκπομπές που έχουν παρατηρηθεί είναι πολύ χαμηλότερες των ορίων που έχουν τεθεί και επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία. Παρόλα αυτά, όπως όλοι γνωρίζουν οι διοξίνες και οι φουράνες είναι ιδιαίτερα επικίνδυνες και τοξικές καθώς συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα. Μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο σκώτι, και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Τέλος, προκαλούν και μείωση της άμυνας του ανοσοποιητικού συστήματος [90, 86, 91].

### Η Αμμωνία $\text{NH}_3$

Μικρές ποσότητες αμμωνίας  $\text{NH}_3$  μπορούν να σχηματιστούν από την ατελή μετατροπή της  $\text{NH}_3$ , η οποία σχηματίζεται από την πυρόλυση ή αεριοποίηση, υπό μορφή οξειδωμένων συστατικών που περιέχουν άζωτο. Αυτό συμβαίνει σε εξαιρετικές περιπτώσεις κατά τις οποίες οι θερμοκρασία καύσης είναι πολύ χαμηλή. Επιπλέον, δευτερεύοντα μέτρα για την μείωση του  $\text{NO}_x$ , που χρησιμοποιούν εγχύσεις αμμωνίας, συμβάλλουν στην αύξηση των ακπομπών αμμωνίας, λόγω των πιθανών διαρροών που μπορούν να προκύψουν. Οι εκπομπές αμμωνίας ελέγχονται με τα πρωτεύοντα μέτρα μείωσης των ρύπων για την ατελή καύση, και με βελτίωση της διαδικασίας των εγχύσεων  $\text{NH}_3$ . Η αμμωνία ευθύνεται για το σχηματισμό όξινης βροχής, για καταστροφές στη χλωρίδα, καθώς και για διάβρωση και ζημιά διάφορων υλικών. Στην ανθρώπινη υγεία έχει αρνητικό αποτέλεσμα στο αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων.

### Το Όζον $\text{O}_3$

Το όζον είναι ένα δευτερεύον συστατικό των εκπομπών, που παράγεται από φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, συμπεριλαμβανομένου του μονοξειδίου του άνθρακα  $\text{CO}$ , του μεθανίου  $\text{CH}_4$ , των πτητικών οργανικών ουσιών NMVOC και των οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$ . Είναι ένα άμεσο αέριο του θερμοκηπίου και επηρεάζει τόσο το τοπικό, όσο και το περιφερειακό περιβάλλον. Γι' αυτό, είναι ένα άκρως ανεπιθύμητο υποπροϊόν της καύσης

της βιομάζας. Έμμεσα, μπορεί να μειωθεί μειώνοντας τις εκπομπές από την ατελή καύση, αλλά και με τα αρχικά και δευτερεύοντα μέτρα μείωσης των οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>.

Εκτός από τη συμβολή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το όζον προκαλεί καταστροφές στη χλωρίδα, δημιουργεί καυσαέρια και νέφος. Επίσης, έμμεσα συμβάλει στη μείωση του όζοντος της στρατόσφαιρας, και έχει αρνητική επίπτωση στο αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων.

#### Το Μεθάνιο CH<sub>4</sub>

Για το μεθάνιο συνήθως γίνεται μνεία ιδιαίτερα και ξεχωριστά από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, μιας και είναι ένα άμεσο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στην καύση της βιομάζας είναι ένα από τα βασικά ενδιάμεσα προϊόντα, κατά τη μετατροπή του άνθρακα των καυσίμων σε CO<sub>2</sub> και του υδρογόνου των καυσίμων σε νερό. Όσον αφορά το μονοξείδιο του άνθρακα CO, οι εκπομπές μεθανίου CH<sub>4</sub> προκύπτουν σαν αποτέλεσμα των χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, των μικρών χρόνων παραμονής στο θάλαμο καύσης και της έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου. Γενικά, οι υδρογονάνθρακες είναι πιο πρώιμα ενδιάμεσα προϊόντα από το μονοξείδιο του άνθρακα CO, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν χαμηλότερα επίπεδα εκπομπών. Το μεθάνιο με αυτήν τη μορφή είναι άμεσο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αλλά και δευτερεύον μέσω του σχηματισμού του όζοντος.

#### **2.3.3 Εκπομπές από την Ξήρανση της Βιομάζας πριν τη Χρήση της [13]**

Γενικά οποιαδήποτε και αν είναι η θερμοχημική μέθοδος επεξεργασίας της βιομάζας τα καύσιμα που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει πρώτα να προετοιμαστούν κατάλληλα. Η βασικότερη από του τύπου αυτού διεργασία είναι η ξήρανση, μιας και τα περισσότερα καύσιμα βιομάζας περιέχουν μεγάλες ποσότητες υγρασίας, η οποία είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί.

Μια τέτοια όμως διαδικασία ξήρανσης, δεν παύει να δημιουργεί η ίδια τις δικές τις εκπομπές αερίων και υγρών αποβλήτων. Στην προκειμένη θα ασχοληθούμε με τις αέριες εκπομπές.

Από σχετικές έρευνες έχει αποδειχθεί ότι οι εκπομπές από διεργασίες ξήρανσης ξύλου, είναι όλες παρόμοιες μεταξύ τους. Οι εκπομπές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Αυτές που παραμένουν πτητικές στις περιβάλλουσες συνθήκες, και σε αυτές που συμπυκνώνονται όταν εγκαταλείψουν πλέον τον αγωγό ξήρανσης.

Οι ουσίες εκείνες που επιδέχονται συμπύκνωσης, αποτελούνται από συστατικά όπως λιπώδη οξέα και απο ρητινούχα οξέα. Αν και έχουν υψηλά σημεία βρασμού, έχουν επαρκή πίεση

ατμών σε υψηλές θερμοκρασίες ξήρανσης για να απελευθερωθούν από το ξύλο. Αυτά τα συστατικά συμπυκνώνονται αφού εγκαταλείψουν τον αγωγό ξήρανσης και σχηματίζουν ατμοσφαιρικά κολλοειδή με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 1 $\mu$ m. Μπορούν να απαντηθούν στον ατμό, ή στην ροή των αερίων σε αέρια φάση, ή σε υγρή κατάσταση σαν αερολύματα ή στην επιφάνεια σωματιδίων. Τα κολλώδη και τα λιπώδη οξέα που απελευθερώνονται, υποτίθεται ότι συμβάλλουν στη δημιουργία εναποθέσεων στην επιφάνεια των συσκευών ξήρανσης των φλοιών και της τύρφης. Τέλος ο αποχρωματισμός της θολούρας (σε μπλε-γκρι) από τα καυσαέρια απεδείχθη τελικά ότι έχει περισσότερη σχέση με την ποσότητα των συμπυκνώσιμων παρά των πτητικών εκπομπών.

Τέλος προϊόντα θερμικής υποβάθμισης, όπως τα ακετικά οξέα, οι αλκοόλες, οι φουρφουράλες, οι αλδεΐδες και το διοξείδιο του άνθρακα, απελευθερώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες ξήρανσης (πάνω από 200°C). Η φορμαλδεΐδη είναι δυνατή ερεθιστική ουσία της όσφρησης, και πιθανή καρκινογενετική ουσία. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία του ξύλου γρήγορα, αυξάνεται και η ποσότητα των προϊόντων θερμικής υποβάθμισης.

Επειτα λοιπόν από εκτενή έρευνα, όσον αφορά τις αέριες εκπομπές από την ξήρανση της βιομάζας, οι στόχοι που τέθηκαν για περαιτέρω έρευνα επικεντρώθηκαν αρχικά στη μείωση της ορατότητάς τους –δηλαδή στη μείωση της σχηματιζόμενης θολούρας- και στη μείωση των οσμών που προκύπτουν από τα καυσαέρια.

## **2.4 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ**

Η παρούσα εργασία θα έχει σαν αντικείμενο τις εκπομπές και τις τεχνολογίες ελέγχου από τη χρήση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα ιδιαιτέρως, πέραν από τις τοπικές εφαρμογές.

Σκόπιμο όμως είναι πριν γίνει περαιτέρω ανάλυση όσον αφορά το κυρίως τμήμα της που αφορά τις τεχνολογίες ελέγχου, να γίνει αναφορά και σύγκριση των εκπομπών αυτών από τη χρήση της βιομάζας σαν καύσιμο, με τις εκπομπές που προκύπτουν από τη χρήση των συμβατικών μέχρι σήμερα καυσίμων.

Ενδεικτικός είναι ο πίνακας 2.1 όπου παρουσιάζονται οι εκπομπές που προκύπτουν από λέβητες καύσεως ξύλου, διυλισμένου πετρελαίου, φυσικού αερίου και προπανίου, σε καυστήρες μικρού μεγέθους. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> που προκύπτουν από την καύση του ξύλου, είναι παρόμοιες για όλα τα είδη των καυσίμων. Όσον αφορά τις εκπομπές από μικροσωματίδια PM<sub>10</sub>, το ξύλο φαίνεται να δημιουργεί τις μεγαλύτερες. Το ίδιο ισχύει και για τις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα CO και των ολικών οργανικών συστατικών TOC. Πρέπει να επισημάνουμε, ότι στην προκειμένη δεν έχουν εφαρμοστεί κάποια μέτρα

μείωσης των ακπομπών αυτών στις αντίστοιχες εγκαταστάσεις. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι σχετικά μεγάλες για κάθε είδους καύσιμο. Παρόλα αυτά δε θα πρέπει να παραβλεφθεί το γεγονός ότι για το ξύλο ειδικά, οι καθαρές εκπομπές CO<sub>2</sub>, είναι ουσιαστικά μηδενικές.

*Πίνακας 2.1: Σύγκριση εκπομπών από λέβητες ξύλου, διυλισμένου πετρελαίου, φυσικού αερίου και προπανίου, σε καυστήρες μικρού μεγέθους [22]*

	<b>Ξύλο</b> (lb/MM Btu)	<b>Διυλισμένο</b> <b>Πετρέλαιο</b> (lb/MM Btu)	<b>Φυσικό Αέριο</b> (lb/MM Btu)	<b>Προπάνιο</b> (lb/MM Btu)
<b>PM<sub>10</sub></b>	0.10	0.014	0.007	0.004
<b>NO<sub>x</sub></b>	0.165	0.143	0.09	0.154
<b>CO</b>	0.73	0.035	0.08	0.021
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.0082	0.5	0.0005	0.016
<b>TOC</b>	0.0242	0.0039	0.01	0.005
<b>CO<sub>2</sub></b>	Μέγιστο 220 (το καθαρό 0)	159	118	137

Γενικά, οι εκπομπές που προκύπτουν κάθε φορά, μπορούν να διαχωριστούν σε αυτές που κυρίως επηρεάζονται από τη χρησιμοποιούμενη κάθε φορά μέθοδο και τις επικρατούσες συνθήκες, και από τις εκπομπές εκείνες που επηρεάζονται κυρίως από τις ιδιότητες των καυσίμων. Προκειμένου να αποκτήσουμε μια αντικειμενική άποψη των επιπέδων των εκπομπών από τις διάφορες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ευρέως, πρέπει να συλλεχθούν στοιχεία εκπομπών από ένα εύρος τέτοιων εφαρμογών. Το πρόβλημα που προκύπτει κάθε φορά είναι να γίνει η σύγκριση αυτών των εκπομπών, καθώς σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιούνται διαφορετικοί παρονομαστές. Για το λόγο αυτό, πρέπει να γίνεται με προσοχή η σύγκριση τέτοιου είδους δεδομένων.

Στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι εκπομπές από εργοστάσια καύσεως ξύλου στην Ολλανδία, δυναμικότητας 30-320KW<sub>th</sub>. Στην προκειμένη περίπτωση, μπορεί να γίνει ένα είδος σύγκρισης, δεδομένου ότι παντού χρησιμοποιείται σαν καύσιμο το ξύλο. Μπορεί να σημειωθεί ότι αυτές οι εγκαταστάσεις έχουν σχετικά μεγάλη απόδοση, και παρουσιάζουν χαμηλές εκπομπές μικροσωματιδίων, και σε όλες τις περιπτώσεις οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλότερα από τις δανέζικες κατευθυντήριες γραμμές. Επίσης από τον πίνακα αυτό, μπορούμε περαιτέρω να συμπεράνουμε, ότι με την αυτοματοποιημένη λειτουργία της

## Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

εγκατάστασης και με έλεγχο της διαδικασίας καύσης, μειώνονται δραστικά οι εκπομπές CO  
C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>.

**Πίνακας 2.2: Εκπομπές από μικρές βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσεως μικρών κομματιών ξύλου στην Ολλανδία. Όλες οι τιμές εκπομπών είναι σε αναλογία 11%O<sub>2</sub>[36]**

Λειτουργία	Καύση	Έλεγχος Ξήρανσης	Δυναμικότητα [KW]	CO [mg/m <sup>3</sup> ]	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	Μικρ/δια [mg/m <sup>3</sup> ]	Απόδοση [%]
Χειροκίνητα	Οριζόντια Εσχάρα	Φυσικός, χωρίς έλεγχο	36	2390	124	156	21	85
Χειροκίνητα	Οριζόντια Εσχάρα	Επιβαλλόμενος, Μη ελεγχόμενος	34.6 30	3450 656	130 21	172 182	28.7 33.7	83.5 90
Αυτοματοπο ιμένα	Κλίβανος με πρωτεύοντα αέρα	Επιβαλλόμενος, Ελεγχόμενος	40 320	66 31	2.5 3.7	118.7 186	80 51	85.4 89.1

Στον επόμενο πίνακα (Πίν. 2.3), παρουσιάζονται τα στοιχεία εκπομπών από εγκαταστάσεις ισχύος από 0.5-10MWh. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρά κομμάτια ξύλου, MDF , και φλοιοί ξύλου [37].

**Πίνακας 2.3: Εκπομπές από βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσεως διαφόρων ειδών καυσίμων από ξύλο (mg/m<sup>3</sup> σε 11%O<sub>2</sub> ξηρό) [37]**

<u>Συστατικά Εκπομπών</u>	<u>Εκπομπές</u>	<u>Αριθμός Παρατηρήσεων</u>
CO	125-2000	25
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	5-12.5	25
PAH	0.0006-0.06	άγνωστο
Benzo(a)pyrene	5*10 <sup>-6</sup> -1*10 <sup>-3</sup>	4
NO <sub>x</sub> ( ως NO <sub>2</sub> )	162-337	22
Μικροσωματίδια	37-312	29
SO <sub>2</sub>	19-75	17
Cl	1-10	12
F	0.25	άγνωστο

Από τον πίνακα 2.3 είναι φανερό, ότι οι εκπομπές του SO<sub>2</sub>, Cl και του F, είναι σχετικά χαμηλές. Αυτό συμβαίνει προφανώς λόγω του χαμηλού περιεχομένου αυτών των στοιχείων

στο καύσιμο. Οι εκπομπές των  $CxHy$ , PAH, Benzo(a)pyrene είναι επίσης χαμηλές. Με βελτιστοποίηση της διαδικασίας επεξεργασίας, οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν περαιτέρω. Οι εκπομπές του CO αποδείχθηκαν σχετικά υψηλές, ιδιαίτερα για εγκαταστάσεις μεγάλης ηλικίας.

Από μεμονωμένη έρευνα για κάθε μία από τις παραπάνω εγκαταστάσεις, συμπεράθηκαν τα παρακάτω :

α) Οι εκπομπές συνήθως μειώνονται, καθώς το μέγεθος της εγκατάστασης αυξάνεται, εξαιτίας του εξελιγμένου ελέγχου της διαδικασίας, και των διαθέσιμων εγκαταστάσεων καθαρισμού των αερίων. Σε μικρότερου μεγέθους εργοστάσια, τέτοιου είδους εγκαταστάσεις δεν είναι δυνατόν να τοποθετηθούν λόγω του μεγάλου κόστους τοποθέτησης και λειτουργίας.

β) Οι εκπομπές  $NOx$ , αποτελούν εξαίρεση : το καύσιμο  $NOx$ , αυξάνεται, αυξανόμενου του περιεχομένου αζώτου του καυσίμου, την αναλογία περίσσειας αέρα, τη θερμοκρασία καύσης, μέχρις ενός σημείου, όπου όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα, μετατρέπονται είτε σε  $NOx$ , είτε σε  $NO_2$ , είτε σε  $N_2$ . Σε χαμηλές θερμοκρασίες καύσης, η επιρροή της θερμοκρασίας είναι περισσότερο σημαντική από την επιρροή της αναλογίας περίσσειας αέρα, έχοντας σαν αποτέλεσμα χαμηλότερες εκπομπές  $NOx$  για μικρές εγκαταστάσεις καύσεως.

## **2.5 ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΜΕΤΡΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ**

Η μείωση των βλαβερών εκπομπών αερίων, μπορεί να γίνει είτε αποφεύγοντας σε πρώτο στάδιο τη δημιουργία τέτοιων καυσαερίων (οπότε έχουμε και τα πρωτοβάθμια μέτρα), είτε απομακρύνοντας τις ουσίες που έχουν ήδη δημιουργηθεί από τις καπνοδόχους-αγωγούς (οπότε έχουμε και τα δευτεροβάθμια μέτρα).

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τα **πρωτοβάθμια μέτρα** μείωσης των εκπομπών, καθώς και με τα μέτρα μείωσης των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου. Οι εκπομπές οξειδίων του θείου  $SOx$  μπορεί επίσης να μειωθούν με αυτά τα μέτρα όπως με έγχυση οξειδίων του ασβεστίου  $CaO$  ή ανθρακικού ασβεστίου  $CaCO_3$ . Οι εκπομπές υποξειδίων του αζώτου  $N_2O$ , μπορεί επίσης να θεωρηθεί ότι αντιμετωπίζονται με πρωτοβάθμια μέτρα, αλλά επειδή αυτή η διαδικασία δεν είναι άμεση και ξεκάθαρη, και οι εκπομπές είναι θεωρητικά μικρές για εφαρμογές βιομάζας, τα μέτρα αυτά θα παρουσιαστούν χωριστά, παρακάτω.

Όσον αφορά τις εκπομπές φουρανών, οι οποίες προέρχονται από την ατελή καύση, αυτές είναι κυρίως η πλήρης καύση της υπάμενης τέφρας και ο έλεγχος της λειτουργίας της καύσης σε χαμηλά ποσοστά περίσσειας αέρα κάτω από σταθερές συνθήκες.

Συνοψίζοντας, τα πρωτοβάθμια μέτρα ελέγχου των εκπομπών, έχουν σαν στόχο την αρχική



παρεμπόδιση της δημιουργίας των εκπομπών ή ακόμα και τη μείωση των εκπομπών ήδη μέσα στο θάλαμο καύσης, γι' αυτό και ονομάζονται πρωτοβάθμια. Αυτά με τα οποία θα ασχοληθούμε διεξοδικά είναι τα παρακάτω:

- α) Τροποποίηση της σύνθεσης των καυσίμων
- β) Τροποποίηση της περιερχόμενης υγρασίας των καυσίμων
- γ) Τροποποίηση του μεγέθους των σωματιδίων των καυσίμων
- δ) Επιλογή του τύπου του εξοπλισμού της καύσης
- ε) Βελτιωμένη κατασκευή του συνόλου της εφαρμογής
- στ) Βελτίωση του χειρισμού-διαχείρισης του συνόλου της διαδικασίας καύσης
- ζ) Σταδιακή καύση με αέρα
- η) Καύση με σταδιακή τροφοδοσία καυσίμων και επανάκαυση
- θ) Καταλυτικοί Μετατροπείς

### **2.5.1 Τροποποίηση της Σύνθεσης των καυσίμων [6]**

Η μείωση των συστατικών των καυσίμων που προκαλούν βλαβερές εκπομπές και δημιουργούν προβλήματα στη λειτουργία των εγκαταστάσεων, μπορεί να γίνει μέχρι ενός ορίου. Όσον αφορά το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο, έχουν εφαρμοστεί ορισμένες μέθοδοι για τη μείωση του θείου ή του αζώτου που αυτά περιέχουν. Αλλά και για το γαιάνθρακα υπάρχουν τέτοιες μέθοδοι, οι οποίοι όμως δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες. Τα φυσικά καύσιμα βιομάζας (δηλαδή οι ενεργειακές καλλιέργειες) είναι συμπαγή και ενιαίας σύστασης καύσιμα, με περιορισμένες προοπτικές μείωσης της ποσότητας αυτών των συστατικών. Παρόλα αυτά, το πλύσιμο του άχυρου για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι μειώνει το περιεχόμενο χλώριο και ποτάσιο που αυτό περιέχει. Το πλύσιμο μπορεί να γίνει είτε φυσικά μέσω της βροχής- αφήνοντας το άχυρο σε εξωτερικό χώρο μετά την συγκομιδή του- είτε στο εργοστάσιο με μηχανικά πλέον μέσα. Στη Δανία [32], από πειράματα που έγιναν σχετικά με τα συστατικά που διηθήθηκαν μετά από 150mm βροχής, σε κριθάρι, το περιεχόμενο χλώριο μειώθηκε σε 0,05% από 0,49% ενώ το ποτάσιο από 1,18% μειώθηκε σε 0,22%.

Στο εργοστάσιο, αυτή η ίδια διαδικασία επιτυγχάνεται βράζοντάς το στους 160°C, και πλένοντάς το στους 60°C. Το τελευταίο αποδείχθηκε οικονομικά η πιο συμφέρουσα επιλογή, αλλά μέχρι σήμερα έχει εφαρμοστεί μόνο σε μικρές εγκαταστάσεις. Οι ενεργειακές απώλειες που προκαλούνται από τη διαδικασία πλύσης, ξήρανσης και διήθησης του οργανικού περιεχομένου, υπολογίζονται σε ποσοστό 8% της θερμιδικής αξίας του άχυρου. Το ποσοστό αυτό βέβαια, μπορεί να φαίνεται μεγάλο, αλλά έρχεται να το αντισταθμίσει το γεγονός ότι

μετά από έναν τέτοιο καθαρισμό των καυσίμων, οι ίδιοι οι λέβητες έχουν δυνατότητα να επιμηκύνουν το χρόνο ζωής τους, αφού αποφεύγονται πολλά προβλήματα διάβρωσης τους. Η έκπλυση αυτή θα έχει θετικό αντίκτυπο και στην παραγόμενη υπάμενη τέφρα, η οποία αφού δε θα περιέχει αλκαλικά άλατα ή οποιεσδήποτε άλλες ακαθαρσίες –ειδικά όσον αφορά το άχυρο- θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν συστατικό σε υλικών κτιρίων. Τέλος αφού το χλώριο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό των διοξινών, μειώνοντάς το, αποφεύγεται και ο σχηματισμός τέτοιων εκπομπών.

### **2.5.2 Τροποποίηση της περιεχόμενης υγρασίας των καυσίμων [6]**

Η περιεχόμενη υγρασία σε καύσιμα βιομάζας μπορεί να έχει μεγάλες διαφοροποιήσεις. Όσον αφορά το ξύλο που μπορεί χρησιμοποιείται για ενεργειακούς σκοπούς, η περιεχόμενη υγρασία μπορεί να κυμαίνεται από 10-60% κ.β. Έτσι, η πρώτη από τις δύο τιμές αντιπροσωπεύει τα βιομηχανικά υπολείμματα ξυλείας τα οποία έχουν υποστεί ξήρανση, ενώ αντίθετα η δεύτερη τιμή αφορά στο φυσικό ξύλο που προέρχεται απευθείας από τα δάση και το οποίο μπορεί να περιέχει μέχρι και 60% υγρασία.

Όπως είναι αναμενόμενο, σε καύσιμα με μεγάλη υγρασία είναι δύσκολο να επιτευχθούν υψηλές θερμοκρασίες καύσης μέσα στο θάλαμο καύσης. Για την επίτευξη χαμηλών ποσοστών εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα CO, πρέπει και να επιτευχθεί μια θερμοκρασία της τάξεως των 850°C. Όταν υψηλές θερμοκρασίες δεν μπορούν να επιτευχθούν, θα έχουμε σαν αναμενόμενο αποτέλεσμα ατελή καύση, και κατά συνέπεια μεγάλα ποσοστά εκπομπών. Αν δεν έχουμε περίσσεια θερμότητας μέσω άλλης διαδικασίας -που θα χρησιμοποιήσουμε για ξήρανση των καυσίμων- το κόστος τεχνητής ξήρανσης είναι μια διεργασία που εκ των προτέρων είναι μη εφικτή οικονομικά. Ο σχεδιασμός ενός θαλάμου καύσης είναι μεγάλης σημασίας, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται καύσιμα με μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας καύσης μπορεί να γίνει με μεγάλες ποσότητες κεραμικής επάλειψης στους θαλάμους καύσης, ή με ειδική μόνωση αυτών. Τα παραπάνω μέτρα μαζί με υψηλή θερμοκρασία προθέρμανσης του αέρα καύσης, μπορούν να κάνουν εφικτή τη χρήση καυσίμων με υψηλό ποσοστό υγρασίας κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό.

Παρόλα αυτά, ακόμα και σε περιπτώσεις που έχει βελτιστοποιηθεί η διαδικασία καύσης, μια μείωση της απόδοσης του λέβητα πρέπει να γίνεται πρακτικά αποδεκτή. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος ότι η περιεχόμενη υγρασία στο καύσιμο οδηγεί σε μεγαλύτερη ροή απερίων, συμπεριλαμβανομένου των υδρατμών από τον λέβητα. Και αυτό δεν συνεπάγεται τίποτα παραπάνω από απώλειες ενέργειας.

Επίσης, η καύση ξύλου με μεγάλη περιεχόμενη υγρασία μπορεί να είναι επωφελής, όταν συνδυάζεται με ένα σύστημα υγροποίησης των απαερίων και δεδομένου ότι υπάρχει ένας αποδέκτης χαμηλής θερμότητας, μια περιοχή δηλαδή απορρόφησης θερμότητας. Η υγροποίηση των ατμών του νερού στα απαέρια αυξάνει την ολική απόδοση σε τέτοιο σημείο, ώστε να είμαστε σε θέση να μιλάμε για τη βελτίωση της γενικότερης οικονομίας της εγκατάστασης επεξεργασίας, δηλαδή του εργοστασίου καθεαυτού.

### **2.5.3 Τροποποίηση του μεγέθους των σωματιδίων των καυσίμων [6]**

Το μέγεθος των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την τεχνολογία καύσης που κάθε φορά επιλέγεται, αφού μπορεί να διαφέρει από ολόκληρους κορμούς δέντρων, έως λεπτά πριονίδια. Σε μικρής κλίμακας εφαρμογές, όπως οι φούρνοι, τα τζάκια και η λέβητες ξύλου χρησιμοποιούνται συνήθως κορμοί ξύλων με φλούδα, διαφορετικών μεγεθών. Γι' αυτό και το μέγεθος δεν έχει να κάνει με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, μιας και αυτή είναι συγκεκριμένη. Παρόλα αυτά, με διάφορες διευθετήσεις μέσα στο θάλαμο καύσης, μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί η ενεργή επιφάνεια καύσης, οπότε είναι πιθανόν να επηρεαστεί η διαδικασία καύσης σε ένα βαθμό. Επίσης, συνδυάζοντας μεγάλα και μικρά κομμάτια κορμών μαζί με κομμάτια από φλούδα, μπορεί να επηρεαστεί η διαδικασία καύσης.

Σε μεγάλα εργοστάσια με αυτοματοποιημένη τροφοδοσία, το μέγεθος των καυσίμων είναι το πιο καθοριστικό. Αν χρησιμοποιούνται τόσο μικρά, όσο και μεγάλα κομμάτια, ειδικό μηχάνημα κοπής μπορεί να μειώσει το μέγεθος των μεγαλύτερων κομματιών. Με αυτόν τον τρόπο το μείγμα των καυσίμων είναι πιο ομογενοποιημένο και ως εκ τούτου ένα μεγαλύτερο εύρος τεχνολογιών μπορούν να εφαρμοστούν για την καύση αυτών. Παρόλα αυτά, τέτοιου είδους επενδύσεις είναι συμφέρουσες μόνο αν τα οφέλη αντισταθμίζουν το κόστος της επένδυσης καθεαυτής-δηλαδή του μηχανήματος κοπής- αλλά και το κόστος της χρησιμοποιούμενης ενέργειας για την κοπή.

### **2.5.4 Επιλογή του τύπου του εξοπλισμού της καύσης [6]**

Όταν γίνεται επιλογή της τεχνολογίας της καύσης για μια εφαρμογή βιομάζας, υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη, όσον αφορά τόσο τη διαδικασία καύσης, όσο και τα πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια μέτρα για τη μείωση των εκπομπών. Επίσης, η δυναμικότητα της μονάδας για θέρμανση ή για ηλεκτρισμό, συνήθως οριοθετεί τις επιλογές της τεχνολογίας καύσης, λόγω οικονομικών ή τεχνολογικών παραγόντων.

Πρώτα από όλα τα χαρακτηριστικά των καυσίμων όπως η σύνθεσή τους, η περιεχόμενη

υγρασία και το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικά. Για καύσιμα από ξύλο, μόνο το περιεχόμενο άζωτο μπορεί να περιορίσει την επιλογή της τεχνολογίας καύσης, όταν υπάρχουν κάποια όρια εκπομπών οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub> προς ικανοποίηση. Επίσης, η περιεχόμενη υγρασία θα είναι καθοριστικής σημασίας για τη χρήση ξύλου, ως καυσίμου αν η ξήρανση πριν την καύση, δεν υπάρχει σαν χρησιμοποιούμενη τεχνική.

Για άλλα είδη καυσίμων βιομάζας κι άλλα συστατικά, όπως για παράδειγμα η τέφρα, το χλώριο, το θείο ή το ποτάσιο μπορούν να επηρεάζουν τη διαδικασία καύσης, οπότε και συγκεκριμένες επιλογές πρέπει να έχουν ήδη γίνει όσον αφορά τον εξοπλισμό.

Δευτεροβάθμια μέτρα μείωσης των ρύπων μπορούν να εφαρμοστούν και να ενσωματωθούν σε κάθε είδους εφαρμογή καύσης, ανάλογα με τα όρια εκπομπών που κάθε φορά είναι θεσπισμένα και πρέπει να τηρηθούν. Παρόλα αυτά, πραγματική μείωση των ρύπων και των εκπομπών οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>, όσον αφορά την ατελή καύση, μπορεί να γίνει, με την επιλογή της καλύτερης τεχνολογίας καύσης για το εκάστοτε καύσιμο, και βελτιστοποιώντας την όλη διαδικασία καύσης, συμπεριλαμβανομένου και των πρωτοβάθμιων μέτρων που μπορούν να εφαρμοστούν κάθε φορά για τα οξείδια του αζώτου ειδικά. Το γεγονός αυτό, μπορεί να υποκαταστήσει την ήδη υπάρχουσα ανάγκη για πρωτοβάθμια μέτρα μείωσης των ρύπων.

### **2.5.5 Βελτιωμένη κατασκευή του συνόλου της εφαρμογής [6]**

Προκειμένου να επιτύχουμε τη βέλτιστη καύση με τις λιγότερες κατά το δυνατόν εκπομπές, είναι απαραίτητο να επιτευχθούν τα εξής παρακάτω:

- i) Υψηλές θερμοκρασίες καύσης
- ii) Μεγάλοι χρόνοι παραμονής
- iii) Βέλτιστη ανάμειξη των αερίων και του αέρα, με εναλλάξ παραγωγή θερμότητας

Αυτοί οι παράγοντες σχετίζονται -εν μέρει- με την τεχνολογία καύσης που εφαρμόζεται κάθε φορά, αλλά και το σχεδιασμό του κλιβάνου, όπως επίσης και με το χειρισμό της διαδικασίας καύσης. Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί πολλοί μηχανισμοί για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας καύσης, οι οποίοι θα περιγραφούν παρακάτω. Στον πίνακα 2.4 είναι εμφανείς οι διαφορές στις ποσότητες των αέριων εκπομπών που προκύπτουν από κλιβάνους υψηλών και χαμηλών προδιαγραφών.

Πίνακας 2.4: Εκπομπές από διαδικασίες καύσης σε κλιβάνους υψηλών και χαμηλών προδιαγραφών [35]

Εκπομπές για 11% O <sub>2</sub>	Κλιβανοί χαμηλών προδιαγραφών	Κλιβανοί χαμηλών προδιαγραφών
Ποσοστό περίσσειας αέρα	2-4	1,5-2
CO (mg/m <sup>3</sup> )	1000-5000	20-250
C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	100-500	<10
ΡΑΗ (mg/m <sup>3</sup> )	0,1-10	<0,01
Μικροσωματίδια μετά τον κυκλώνα (mg/m <sup>3</sup> )	150-500	50-150

### 2.5.6 Βελτιστοποίηση του ελέγχου για το σύνολο της διαδικασίας καύσης [6]

Ένα σύστημα ελέγχου της διαδικασίας καύσης έχει σαν στόχο να ελέγχει συγκεκριμένες παραμέτρους, σύμφωνα με ένα προσχεδιασμένο σύστημα. Ο βασικός στόχος του είναι να προσαρμόσει την «παραγωγή» θερμότητας με τις «απαιτήσεις» για θερμότητα. Επιπλέον, μια τέτοια συσκευή θα πρέπει να μπορεί να προγραμματιστεί, ούτως ώστε να προσομοιώνεται ταυτόχρονα η βελτιστοποίηση της διαδικασίας καύσης, η οποία θα έχει τις λιγότερο δυνατόν εκπομπές, αλλά και τη μεγαλύτερη δυνατή παραγωγή θερμότητας. Για τις κλασικές εφαρμογές βιομάζας, οι τοπικές παράμετροι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε έναν τέτοιο έλεγχο είναι οι συγκεντρώσεις των CO, C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> στα απαέρια, καθώς και η θερμοκρασία του θαλάμου και του λέβητα. Οι μεταβλητές εκείνες που μπορούν άμεσα να προσαρμοστούν για να επιτευχθούν οι στόχοι όσον αφορά τις παραπάνω παραμέτρους της διαδικασίας, είναι τυπικά, το μέγεθος του καυσίμου με το οποίο τροφοδοτείται ο κλίβανος και η ποσότητα του πρωτοβάθμιου και δευτεροβάθμιου αέρα που παρέχεται κατά τη διαδικασία καύσης.

- Ελαχιστοποίηση των εκπομπών

Η ποιότητα της καύσης μπορεί να τροποποιηθεί ρυθμίζοντας τα ποσά των καυσίμων, και τον πρωτοβάθμιο και δευτεροβάθμιο αέρα καύσης, βασιζόμενοι σε προκαθορισμένες συγκεντρώσεις των μονοξειδίου του άνθρακα CO, των υδρογονανθράκων C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, και του οξυγόνου O<sub>2</sub> καθώς και στη θερμοκρασία του θαλάμου καύσης.

Στην περίπτωση άμεσου ελέγχου, το μονοξείδιο του άνθρακα CO, και οι υδρογονάνθρακες C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, μετριοούνται συνεχώς και οι κύριες μεταβλητές ελέγχου προσαρμόζονται κατά τρόπο, ώστε να επιτευχθούν οι ελάχιστες εκπομπές. Εξ' αιτίας των διακυμάνσεων της διαδικασίας, οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα CO, και των υδρογονανθράκων C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, συχνά παραμένουν υψηλές.

Στην περίπτωση έμμεσου ελέγχου της διαδικασίας, αρχικά κατοχυρώνεται το ποσοστό περίσσειας αέρα για κάθε αναμενόμενη συνθήκη της διαδικασίας (φορτίο του λέβητα, περιεχόμενη υγρασία κτλ) για τις δυνατόν ελάχιστες εκπομπές. Έπειτα, η μετρούμενη τιμή οξυγόνου χρησιμοποιείται σαν παράμετρος για τον έλεγχο της διαδικασίας. Ο έλεγχος του ποσοστού της περίσσειας αέρα, εγγυάται μια σταθερή διαδικασία καύσης, αλλά καθώς όλες οι παράμετροι της διαδικασίας αποκλίνουν από τις αναμενόμενες τιμές, οι εκπομπές δεν ελαχιστοποιούνται τελικά στην πράξη.

Ο άμεσος και έμμεσος έλεγχος της διαδικασίας καύσης μπορούν επίσης να συνδυαστούν για να επιτευχθεί μια σταθερή διαδικασία καύσης με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των εκπομπών.

- *Έλεγχος του θερμικού προϊόντος*

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι εκπομπές αερίων ρύπων, είναι βασικός ο έλεγχος του θερμικού προϊόντος από το λέβητα ή τον κλίβανο. Αυτός ο έλεγχος μπορεί να βασιστεί στη χρησιμοποίηση των επιμετρούμενων διαφορών μεταξύ θερμοκρασίας και ροής μάζας του νερού του καυστήρα. Αυτή η σχέση ανάμεσα στο καύσιμο και τον πρωτοβάθμιο ή δευτεροβάθμιο αέρα που εισάγεται καθορίζεται, μετά που θα τοποθετηθεί ο λέβητας. Χρησιμοποιώντας λοιπόν αυτήν τη σχέση, οι συγκεκριμένες παράμετροι μπορούν να καθοριστούν για να διατηρούν τη θερμοκρασία του νερού σε μια συγκεκριμένη τιμή.

- *Τροποποίηση ενός υφιστάμενου λέβητα βιομάζας*

Ένας ήδη εγκατεστημένος λέβητας μπορεί να τροποποιηθεί με μεγάλη επιτυχία, έτσι ώστε να επιτευχθούν μειωμένα επίπεδα εκπομπών, μεγαλύτερη θερμική αποδοτικότητα, και βελτιστοποιημένος έλεγχος του θερμικού προϊόντος.

Στον πίνακα 2.5 φαίνεται η βελτίωση των παραγόμενων εκπομπών αλλά και η βελτίωση της απόδοσης, πριν και μετά από τη βελτιστοποίηση του ελέγχου του συνόλου της διαδικασίας καύσης [38].

Πίνακας 2.5: Επιπτώσεις από βελτίωση τη βελτιστοποίηση του ελέγχου του συνόλου της διαδικασίας καύσης στις παραγόμενων εκπομπές αλλά και η βελτίωση της απόδοσης (σε 11%  $O_2$ , ξηρό) [38].

Ιδιότητα	Πριν τη Βελτιστοποίηση			Μετά τη Βελτιστοποίηση		
	1	2	3	1	2	3
CO (mg/m <sup>3</sup> )	3,516	4,439	4,327	82	313	103
CxHx (mg/m <sup>3</sup> )	262	303	269	2.0	28	2.0
NOx (mg/m <sup>3</sup> )	772	722	764	652	872	706
Τέφρα (mg/m <sup>3</sup> )	219	235	214	99	157	106
Ιδιότητα	Πριν τη Βελτιστοποίηση			Μετά τη Βελτιστοποίηση		
	1	2	3	1	2	3
Θερμοκρασία απαερίων(mg/m <sup>3</sup> )	163	164	15	109	162	132
Απώλειες των απαερίων(%)	17	-	17	7	-	8
Απώλειες λόγω ατελούς καύσης (%)	1.5	-	2.0	0.1	-	0.1
Γενικότερη απόδοση(%)	81	-	81	93	-	92

### 2.5.7 Σταδιακή καύση αέρα (staged-air combustion) [6]

Η καύση με σταδιακή παροχή αέρα χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές βιομάζας, ιδιαίτερα σε μικρής κλίμακας εφαρμογές, και σε αυτές έχει μεγαλύτερη απόδοση. Παρόλα αυτά, οι πιθανότητες για ουσιαστικό έλεγχο του αέρα καύσης είναι περιορισμένες στις παραπάνω τύπου εφαρμογές, γεγονός το οποίο πιθανόν να έχει σαν αποτέλεσμα υψηλότερες εκπομπές. Η καύση με σταδιακή τροφοδοσία αέρα επιτυγχάνει μια ταυτόχρονη μείωση τόσο των εκπομπών από την ατελή καύση όσο και των οξειδίων του αζώτου NOx πιθανώς μέσω διαχωρισμού της αποπτητικοποίησης και της καύσης της αέριας φάσης. Αυτό βοηθά στην καλύτερη ανάμειξη του αέριου καυσίμου και του αέρα καύσης. Στο πρώτο στάδιο, “πρωτογενής” αέρας προστίθεται για τη θερμική διάσπαση του πτητικού κλάσματος του καυσίμου, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε ένα αέριο καύσιμο το οποίο αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα CO, υδρογόνο H<sub>2</sub>, υδρογονάνθρακες C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, νερό

H<sub>2</sub>O, διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>, και άζωτο N<sub>2</sub>. Όσον αφορά τη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν συγκεκριμένα συστατικά όπως η αμμωνία NH<sub>3</sub>, το υδροκυάνιο HCN, και το νιτρώδες οξύ NO. Στο δεύτερο στάδιο, επαρκής δευτερεύοντας αέρας τροφοδοτεί το σύστημα, για να διασφαλιστεί μια σωστή κατανάλωση των καυσίμων, και χαμηλά επίπεδα εκπομπών λόγω πιθανής ατελούς καύσης.

Με καλή ανάμειξη του αέριου καυσίμου και του δευτερεύοντα αέρα μειώνεται η ποσότητα του δευτερεύοντα απαιτούμενου αέρα, με αποτέλεσμα υψηλότερη θερμοκρασία φλόγας και χαμηλότερες αναλογίες συνολικής περίσσειας αέρα. Γι' αυτό το λόγο οι εκπομπές από την ατελή καύση μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία επιταχύνει τα επίπεδα αρχικών αντιδράσεων και βελτιώνει την ανάμειξη, η οποία με τη σειρά της μειώνει τους χρόνους παραμονής που απαιτούνται για την ανάμειξη του αέριου καυσίμου και του δευτερεύοντα αέρα. Παρόλα αυτά, η μείωση του επιπέδου των εκπομπών του οξειδίου του αζώτου δεν αρχίζει αυτόματα και αυτή. Μία ικανοποιητική μείωση τόσο των εκπομπών από την ατελή καύση, όσο και των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>, επιτυγχάνεται ουσιαστικά από τη βελτιστοποίηση της αναλογίας της περίσσειας του πρωτοβάθμιου αέρα.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το άζωτο των καυσίμων μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου NO (>90%) και διοξείδιο του αζώτου NO<sub>2</sub> (<10%) μέσω μιας σειράς στοιχειωδών αντιδράσεων που καλούνται "Μηχανισμός σχηματισμού NO<sub>x</sub> που προέρχεται από το καύσιμο". Βασικά πρωτοβάθμια συστατικά του είναι η αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN. Όμως, σημαντικές ποσότητες μοριακού αζώτου N<sub>2</sub> μπορούν να εντοπιστούν και στο αέριο της πυρόλυσης. Αν υπάρχει επαρκής ποσότητα O<sub>2</sub>, η αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN θα μετατραπούν κυρίως σε μονοξείδιο του αζώτου NO μέσω διαφορετικών πορειών αντιδράσεων. Όμως σε συνθήκες με μεγάλα αποθέματα καυσίμων, το μονοξείδιο του αζώτου NO θα αντιδράσει με την αμμωνία NH<sub>3</sub> και το υδροκυάνιο HCN και θα σχηματιστεί άζωτο. Αυτός ο μηχανισμός χρησιμοποιείται σαν ένα από τα βασικά μέτρα ελέγχου για τη μείωση των οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>. Με τη βελτιστοποίηση της αναλογίας της περίσσειας αέρα, της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής, μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση της παραπάνω αντίδρασης.

Η δυνατότητα μείωσης του αζώτου εξαρτάται και από την επιλογή των αζωτούχων συστατικών που περιέχονται στο αέριο καύσιμο. Επί παραδείγματι η NH<sub>3</sub> έχει μεγαλύτερο δυναμικό μείωσης από το υδροκυάνιο HCN, καθώς η μετατροπή του υδροκυανίου HCN σε άζωτο N<sub>2</sub> απαιτεί μια μακρύτερη και πιο πολύπλοκη διαδρομή αντίδρασης. Επίσης, η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής και το αρχικό περιεχόμενο αζώτου του καυσίμου, επηρεάζουν τις «δυναμικό» μείωσης του αζώτου.



Ένας αντιδραστήρας αεριοποίησης 25kW [39], σταθερής κλίνης ανοδικής ροής και χωριστό θάλαμο αναγωγής, ο οποίος ακολουθείτο από καύση της αέριας φάσης, έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί μια μείωση των αζωτούχων οξειδίων της τάξεως του 50-75%, με σταδιακή τροφοδοσία αέρα καύσης. Τα παραπάνω ποσοστά αυξάνονται περισσότερο, αυξάνοντας τα καύσιμα περιεκτικότητας αζώτου, σε άριστες συνθήκες, ήτοι:

- Χρόνος παραμονής στο θάλαμο αναγωγής ~ 5 δευτερόλεπτα ( >3 δευτερόλεπτα)
- Μείωση θερμοκρασίας θαλάμου ~1100-1200°C
- Αρχική αναλογία περίσσειας αέρα  $\lambda \sim 0,70$

Περαιτέρω μείωση μπορεί να επιτευχθεί με σταδιακή τροφοδοσία του αρχικού αέρα. Εάν η χρήση ενός χωριστού θαλάμου καύσης δεν είναι δυνατόν να εξασφαλιστεί, τότε το δυναμικό της μείωσης των αζωτούχων οξέων  $\text{NO}_x$  μπορεί να ελαττωθεί, αλλά και πάλι θα είναι σημαντικό όταν η τροφοδοσία είναι επαρκής και γίνει σταδιακά στο θάλαμο καύσης. Για την εξασφάλιση μιας σταθερής αναλογίας περίσσειας αέρα και μείωση της θερμοκρασίας του θαλάμου, είναι απαραίτητος ο κατάλληλος σχεδιασμός της διαδικασίας καύσης καθώς και ο ενδεδειγμένος έλεγχος της [92, 93].

#### **2.5.8 Καύση με σταδιακή τροφοδοσία καυσίμων και επανάκαυση (staged fuel combustion and reburning) [6]**

Η καύση με σταδιακή τροφοδοσία καυσίμων και επανάκαυση είναι μια άλλη πιθανή μέθοδος για μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$ , σε εφαρμογές καύσης βιομάζας. Το αρχικό καύσιμο καίγεται με μία ποσότητα περίσσειας αέρα μεγαλύτερη από ένα, αλλά παρόλα αυτά δεν παρατηρείται αξιόλογη μείωση των οξειδίων του αζώτου. Ένα βοηθητικό καύσιμο εγχέεται στα απαέρια μετά από την πρωτοβάθμια ζώνη καύσης, χωρίς επιπρόσθετη τροφοδοσία αέρα. Έτσι δημιουργείται μια μειωμένη υποστοιχειομετρική ατμόσφαιρα, στην οποία τα οξείδια του αζώτου  $\text{NO}_x$  που σχηματίζονται στην πρώτη ζώνη πιθανόν να μειωθούν, αντιδρώντας με την αμμωνία  $\text{NH}_3$  ή το υδροκυάνιο  $\text{HCN}$  που δημιουργούνται από το δεύτερο καύσιμο, αν αυτό φυσικά περιέχει άζωτο, με παρόμοιο τρόπο που δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία σταδιακής καύσης. Επιπλέον, το μονοξείδιο του αζώτου  $\text{NO}$  μετατρέπεται ξανά σε υδροκυάνιο  $\text{HCN}$  αντιδρώντας με τα  $\text{HCCO}$  και τις ρίζες  $\text{CH}_i$ , που σχηματίζονται από το νέο καύσιμο. Αυτό ονομάζεται επανάκαυση. Κάτω από χαρακτηριστικές συνθήκες επανάκαυσης, το  $\text{HCCO}$  αποδεικνύεται να είναι η πιο αποτελεσματική ρίζα, για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του αζώτου  $\text{NO}$  [40]. Τέλος μια επαρκής ποσότητα αέρα προστίθεται, μετά τη ζώνη αναγωγής, για την επίτευξη καλής καύσης, με μια αναλογία περίσσειας αέρα  $\lambda > 1$ .

Πειραματικά, η διαδικασία και η προοπτική της καύσης με σταδιακής τροφοδοσίας καυσίμου ερευνήθηκε σε έναν λέβητα με πρωτεύοντα αέρα [39]. Σε αυτόν το λέβητα, το δευτερεύον καύσιμο, εισήχθη σε δεύτερη εστία, πάνω από την κύρια κλίνη του καυσίμου, με μια αναλογία ενέργειας 70% για το πρώτο καύσιμο, και 30% για το βοηθητικό. Έχει παρατηρηθεί μια μείωση οξειδίων του αζώτου 52-73% με θερμοκρασία 700°C στη ζώνη αναγωγής. Για αυτό, και μπορεί να επιτευχθεί μια μείωση των οξειδίων του αζώτου, παρόμοια με αυτή της καύσης με σταδιακή τροφοδοσία αέρα, αλλά με σαφώς χαμηλότερες θερμοκρασίες στη ζώνη αναγωγής. Η βέλτιστη συνολική αναλογία περίσσειας αέρα, στη ζώνη αναγωγής, είναι της τάξης του 0,70-0,90. Όπως και στην περίπτωση της σταδιακής τροφοδοσίας αέρα, το αρχικό περιεχόμενο σε άζωτο του καυσίμου, καθώς και ο χρόνος παραμονής, επίσης επηρεάζουν το «δυναμικό» της μείωσης των εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Τέλος οι ιδιότητές του βοηθητικού καυσίμου, όπως το περιεχόμενο του σε πτητική ύλη και καύσιμο άζωτο, έχουν μεγάλη σημασία σίγουρα.

Η καύση με σταδιακή τροφοδοσία καυσίμου, απαιτεί αυτόματη τροφοδοσία του πρώτου και του δεύτερου καυσίμου, και επιπλέον ένα δεύτερο καύσιμο που θα προσαρμόζεται εύκολα. Το γεγονός αυτό, περιορίζει την εφαρμογή της καύσης με σταδιακή τροφοδοσία αέρα, σε εγκαταστάσεις καύσης βιομάζας μεγάλης κλίμακας, μιας και απαιτεί να σχεδιαστεί η κατάλληλη διαδικασία καύσης με δύο συστήματα τροφοδοσίας, καθώς και ακριβή έλεγχο της διαδικασίας καύσης. Σαν δευτερεύοντα καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν το φυσικό αέριο, το υγρό πετρέλαιο, τα αέρια της πυρόλυσης, η κονιοποιημένη βιομάζα, το πριονίδι και άλλα [94, 76, 95].

#### 2.5.8.1 Οι νέες τεχνολογίες οξείδωσης χωρίς φλόγα (FLOX) και η καύση με συνεχή σταδιακή τροφοδοσία αέρα (COSTAIR) [23]

Στα πλαίσια των πρωτοβάθμιων μέτρων για τη μείωση των αέριων εκπομπών, θα αναλυθούν περισσότερο διεξοδικά δύο νέες σχετικά τεχνολογίες, η οξείδωση χωρίς φλόγα (Flameless Oxidation-FLOX) και η καύση με συνεχή σταδιακή τροφοδοσία αέρα (Continuous Staged-Air Combustion-COSTAIR), οι οποίες όπως έχει αποδειχθεί μπορούν να ελέγξουν και να περιορίσουν τις εκπομπές NOx.

Σε ειδική μελέτη που έλαβε χώρα και οι δύο αυτές νέες τεχνολογίες δοκιμάζονται και πιστοποιούνται, επί ενός 12MWe εργοστασίου καύσεως γαιάνθρακα με ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας και ενός εργοστασίου ανακυκλοφορίας ρευστοποιημένης κλίνης για αεροποίηση με κανονικό καυστήρα. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο γαιάνθρακας και το άχυρο προκειμένου να γίνει η προσομοίωση.

Περιγραφή των μεθόδων

- Οξείδωση χωρίς φλόγα (Flameless Oxidation-FLOX)

Σε αυτήν τη μέθοδο, το καύσιμο και ο αέρας αναμειγνύονται σταδιακά με μεγάλες ποσότητες ανακυκλοφορούντων απαγόμενων καυσαερίων, μειώνοντας την αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας του μείγματος και συγχρόνως θερμαίνοντας τον αέρα και το καύσιμο ή το μείγμα αέρα-καυσίμου. Το βασικό της στοιχείο είναι: Δεν προστίθεται καθόλου αέρας στο καύσιμο πριν από την έγχυση του καυσίμου. Η ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη παρέχεται από τα ανακυκλοφορούντα απαέρια.

Η θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης πρέπει να κυμαίνεται από 800-900°C. Τα ανακυκλοφορούντα απαέρια, πρέπει να αναμειγνύονται στον αέρα της καύσης και στο καύσιμο. Το μέγεθος του ανακυκλούμενου απαερίου πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε να προσφέρει την απαραίτητη ενέργεια για ανάφλεξη στο μείγμα καυσίμου-αέρα. Η ανακυκλοφορία των απαερίων είναι συνήθως εσωτερική, εντός του θαλάμου καύσεως. Για οξείδωση χωρίς φλόγα, το καύσιμο και ο αέρας εισάγονται και τα δύο κατευθείαν στο θάλαμο καύσης. Αντιδρούν κατάντι του σημείου εισαγωγής τους. Αυτό το γεγονός οδηγεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες της φλόγας, και χαμηλές επιμέρους πιέσεις οξυγόνου στη ζώνη αντίδρασης, οπότε και σε μικρό σχηματισμό θερμικού NO και σε χαμηλές εκπομπές NOx.

- Καύση με συνεχή σταδιακή τροφοδοσία αέρα (Continuous Staged-Air Combustion-COSTAIR)

Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου είναι ότι ο προθερμασμένος αέρας διαχωρίζεται σε δύο μέρη. Τον πρωτοβάθμιο και τον δευτεροβάθμιο (στην πραγματικότητα ο αέρας μπορεί να διαχωριστεί σε περισσότερα μέρη ανάλογα το σχεδιασμό και την εφαρμογή), για να αναμειχθεί με το καύσιμο σε δύο διαφορετικά σημεία. Η θερμότητα απελευθερώνεται πιο ομοιόμορφα απ' άκρη σε άκρη στο θάλαμο καύσης, οπότε σαν αποτέλεσμα θα έχουμε αξιοσημείωτα χαμηλότερες εκπομπές NOx. Ο δευτερεύον αέρας εγχύεται άμεσα στο θάλαμο καύσης, το απαέριο ανακυκλώνεται, και αυτό ενισχύει τη μείωση των εκπομπών NOx. Το ανακυκλώμενο απαέριο μειώνει το NOx, μειώνοντας τις ακραίες θερμοκρασίες στον καυστήρα. Ελαττώνοντας τη φόρτιση με αδρανές αέριο, η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας μειώνεται. Αυτό έχει το αντίθετο αποτέλεσμα από την αύξηση του διαθέσιμου οξυγόνου κατά την καύση. Το ανακυκλοφορούμενο αέριο, μειώνει επίσης τα ακραία σημεία της θερμοκρασίας απορροφώντας κάποια από τη θερμοκρασία της καύσης. Γενικά τα οξείδια του αζώτου είναι γνωστό ότι σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, και αυτή η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του σχηματισμού τους στον καυστήρα, άρα και σε μείωση των εκπομπών του NOx.

Τα συμπεράσματα από την παραπάνω πειραματική προσπάθεια είναι τα παρακάτω.

- Κατά την εφαρμογή της πρώτης μεθόδου (FLOX) παρατηρήθηκε ότι οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου μπορούν να μειωθούν έως και 90% ενώ με τη δεύτερη μέθοδο (COSTAIR) οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν έως και 80-85%.
- Οι εκπομπές από το εργοστάσιο καύσεως της βιομάζας είναι παντού χαμηλότερες από αυτές τις καύσεως του γαιάνθρακα, αν και στην πρώτη περίπτωση το εργοστάσιο έχει μικρότερες δυνατότητες.
- Συγκριτικά με τις συμβατικές εγκαταστάσεις CFBC για καύση γαιάνθρακα για παραγωγή ηλεκτρισμού, οι εκπομπές NO<sub>x</sub>, μειώθηκαν κατά 90% και 80% αντιστοίχως για κάθε ένα από τους παρακάτω τύπους καυστήρων με τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές FLOX και COSTAIR.
- Τα αποτελέσματα της τεχνικής ανάλυσης έδειξαν ότι η χρήση καυστήρων FLOX , COSTAIR είναι δυνατόν να επιφέρουν δραματική μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub>. Ειδικά ο καυστήρας του πρώτου τύπου είναι περισσότερο αποδοτικός από το δεύτερο, και μάλιστα με μικρότερο αντίτιμο στην απόδοση.

### **2.5.9 Καταλυτικοί Μετατροπείς (Catalytic Converters) [6]**

Οι καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούνται μέχρι ενός βαθμού σε μικρής κλίμακας εφαρμογές, όπως σε καμίνους ξύλου και σε λέβητες για κορμούς ξύλων. Συνήθως τοποθετούνται στον αγωγό των αερίων μετά το θάλαμο καύσης. Ένας καταλυτικός μετατροπέας εισάγει την πιθανότητα να λάβουν χώρα ετερογενείς αντιδράσεις. Οι καταλυτικές επιφάνειες ενός τέτοιου μετατροπέα, παρέχουν ελεύθερες ενεργές επιφάνειες όπου τα χημικά αντιδραστήρια μπορούν να απορροφήσουν χημικά, να αντιδράσουν και τελικά να εκροφήσουν τα απορριφθέντα προϊόντα, από την καταλυτική επιφάνεια. Η ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων στην καταλυτική επιφάνεια είναι πολύ χαμηλότερη, από ότι οι ισοδύναμες αντιδράσεις της αέριας φάσης. Γι' αυτό, οι καταλυτικοί μετατροπείς μπορούν να μειώσουν επαρκώς τα επίπεδα εκπομπών από την ατελή καύση των αερίων, σε χαμηλά επίπεδα θερμοκρασίας των αερίων. Με σωστή ανάφλεξη, ο καταλυτικός μετατροπέας μπορεί να οξειδώσει το άκαυστα συστατικά των αερίων σε χαμηλές θερμοκρασίες αερίων της τάξης των 130°C [34].

Ένας καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από μία ανθεκτική αντίσταση θερμότητας κεραμικής σύνθεσης, η οποία έχει εξηλαστεί σε ένα κυψελοειδές σχήμα. Μετά από την εξώθηση, αυτός ο κεραμικός μονόλιθος πυρακτώνεται και έπειτα καλύπτεται με έναν καταλύτη ευγενών μετάλλων (συνήθως λευκόχρυσος, ρόδιο, ή παλλάδιο ή συνδυασμό

αυτών) ή με μεταλλικά οξείδια. Είναι μεγάλης σημασίας ο καταλύτης να έχει μια υψηλή θερμική σταθερότητα και μια καλή αντίσταση δηλητηρίων για να αποφεύγεται η απενεργοποίησή του. Η απόδοσή των καταλυτικών μετατροπών όσον αφορά τη μείωση των εκπομπών, εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως το υλικό του καταλύτη, την έκταση της επιφάνειας, τη θερμοκρασία λειτουργίας και το προφίλ της θερμοκρασίας πάνω από τον καταλύτη, το χρόνο παραμονής, την ομοιογένεια του μίγματος πριν τον καταλύτη μετατροπεί και τα συστατικά των εκπομπών. Έχει διαπιστωθεί τέλος ότι σε μια κάμινο για ξύλο με εξαναγκασμένη ροή, υπάρχει η δυνατότητα να μειωθούν της εκπομπές έως και 70-93% του μονοξειδίου του άνθρακα CO, 29-77% τις εκπομπές του μεθανίου CH<sub>4</sub>, 80-100% τις εκπομπές των άλλων υδρογονανθράκων, 43-80% τους ρύπους των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων PAHs, και έως 56-60% τις πιέσεις [41]. Ένας περιοριστικός παράγοντας για τις δυνατότητες ελέγχου και μείωσης των καυσαερίων για τις μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις, είναι η πτώση της πίεσης επί του καταλυτικού μεταλλάκτη. Φυσική ξήρανση χρησιμοποιείται συνήθως στις εστίες για ξύλο ή σε τζάκια. Αυτό περιορίζει την πιθανή επιφάνεια του καταλυτικού μεταλλάκτη.

Μια σύγκριση ανάμεσα σε μια κάμινο για ξύλο, η οποία διαθέτει έναν καταλυτικό μετατροπεία, με μια παραδοσιακή εστία ξύλου, και μια σε μια προηγμένη κάμινο για ξύλο με εξαναγκασμένη ροή [42], κάτω από παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας, απέδειξε ότι η πρώτη απέβαλλε τις μικρότερες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα κατά πολύ, σε σύγκριση με τις δύο τελευταίες.

Βέβαια, όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες και τα μικροσωματίδια, η διαφορά μεταξύ των τριών ήταν μικρότερη, ιδιαίτερα σε σύγκριση της πρώτης και της τρίτης. Σε εφαρμογές καύσης, όπου καίγονται ολόκληρες παρτίδες, όπως για παράδειγμα είναι τα τζάκια, ένα σημαντικό μέρος του ολικού μονοξειδίου του άνθρακα CO θα προέλθει από την καύση του εξανθρακώματος, εξαιτίας των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών για την αποτελεσματική μετατροπή της αέριας φάσης του μονοξειδίου, που δημιουργείται από την ετερογενή οξείδωση του εξανθρακώματος, σε διοξείδιο του άνθρακα.

Οι καταλυτικοί μετατροπείς δεν εφαρμόζονται στις μέρες μας σε μικρής κλίμακας εφαρμογές καύσης ξύλου. Ούτως ή άλλως, τα επιτρεπτά όρια των εκπομπών μπορούν να διατηρηθούν χωρίς τους καταλυτικούς μεταλλάκτες.

## **2.6 ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΜΕΤΡΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ**

Τα δευτεροβάθμια μέτρα μείωσης των ανεπιθύμητων εκπομπών εφαρμόζονται για να απομακρύνουν τις επιβλαβείς ουσίες από τα απαέρια, μόλις αυτά έχουν εγκαταλείψει το

λέβητα. Όσον αφορά την καύση του φυσικού -καθαρού ξύλου ιδιαίτερη σημασία έχει η απομάκρυνση των μικροσωματιδίων. Για άλλου είδους καύσιμα από βιομάζα, πιθανόν να είναι απαραίτητοι κάποιοι επιπρόσθετοι δευτεροβάθμιοι έλεγχοι, ανάλογα με την αρχική σύνθεση των καυσίμων, τα χαρακτηριστικά τους, καθώς και την τεχνολογία καύσης που κάθε φορά εφαρμόζεται.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξετάσουμε **τα δευτεροβάθμια μέτρα** περιορισμού των ιχνοστοιχείων και των μικροσωματιδίων, των οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$ , και των οξειδίων του θείου  $\text{SO}_x$ . Εκπομπές όπως αυτές του υδροχλωρίου  $\text{HCl}$ , των βαρέων μετάλλων και των πολυχλωροδιοξινών-φουρανών PCDD/F, μπορούν επίσης να αντιμετωπιστούν με τα δευτεροβάθμια μέτρα ελέγχου, αλλά αυτά δε θα περιγραφούν λεπτομερώς στο παρόν κεφάλαιο. Συγκεκριμένα οι εκπομπές υδροχλωρικού οξέος μειώνονται με υγρές μεθόδους επεξεργασίας, που εφαρμόζονται για τη μείωση των θεικών οξέων. Επιπροσθέτως, προσφητικές ουσίες όπως ο ενεργός λιγνίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μια συνδυασμένη απομάκρυνση υδροχλωρικού οξέος, θειϊκού οξέος, και των διοξινών. Συγκεκριμένα οι διοξίνες μπορούν να μειωθούν με έναν επαρκή διαχωρισμό των σωματιδίων σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες εκείνου του εύρους θερμοκρασιών που απαιτούνται για την εκ νέου σύνθεση. Οι εκπομπές των βαρέων μετάλλων μπορούν να μειωθούν σημαντικά με χρήση συσκευών συλλογής σωματιδίων όπως τα σακκόφιλτρα, ή τα ηλεκτροστατικά φίλτρα.

### **2.6.1 Τεχνολογίες περιορισμού και ελέγχου των μικροσωματιδίων [6]**

Προφανώς δεν ταιριάζουν όλες οι τεχνολογίες ελέγχου των μικροσωματιδίων σε κάθε περίπτωση. Οι παράγοντες που καθορίζουν κάτι τέτοιο είναι κυρίως το μέγεθος των σωματιδίων, η απαιτούμενη ικανότητα συλλογής τους, η ανάλυση της φύσης των σωματιδίων καθώς και η παρουσία ή όχι πίσσας στα απαέρια. Στον πίνακα 2.6 φαίνονται οι τεχνολογίες για την απομάκρυνση σωματιδίων τυπικών μεγεθών. Οι κανόνες που θα παραταθούν παρακάτω, είναι απαραίτητοι στην επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας ελέγχου των μικροσωματιδίων.

α) Τα κολλοειδή σωματίδια (όπως για παράδειγμα οι πίσσες) πρέπει να συλλέγονται μέσα σε υγρό, όπως για παράδειγμα σε υγρές πλυντρίδες αερίων ή σε κυκλώνες, σακκόφιλτρα ή ηλεκτροστατικά φίλτρα, τα οποία έχουν επιφάνειες συγκέντρωσης, που είναι συνεχώς καλυμμένες με ένα λεπτό στρώμα ρέοντος υγρού. Επίσης πρέπει να υπάρχει και ένας τρόπος μετέπειτα επεξεργασίας του «μολυσμένου» πια νερού.

β) Τα σωματίδια που εμμένουν καλά προσκολλημένα το ένα στο άλλο, αλλά όχι και πάνω

σε συμπαγείς επιφάνειες, είναι εύκολο να συλλεχθούν. Εκείνα όμως τα σωματίδια που κάνουν το αντίθετο, συχνά χρειάζονται ειδικά διαμορφωμένες επιφάνειες, όπως επι παραδείγματι ίνες καλυμμένες με υλικό τεφλόν σε φίλτρα, οι οποίες απελευθερώνουν τα συλλεγόμενα σωματίδια κατά τη διάρκεια του καθαρίσματος.

γ) Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των σωματιδίων έχουν μεγάλη σημασία για τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, καθώς και σε άλλες συσκευές ελέγχου, καθώς τα ηλεκτροστατικά φορτία που προκαλούνται στα σωματίδια λόγω τριβής, μπορούν να υποβοηθήσουν ή να παρεμποδίσουν τη συλλογή τους

δ) Για μη κολλοειδή σωματίδια, μεγαλύτερα από 5 $\mu$ m, ένας διαχωριστής τύπου κυκλώνα, είναι ίσως μονόδρομος όσον αφορά τις επιλογές μας.

ε) Για σωματίδια πολύ μικρότερα από 5 $\mu$ m, μια φυσιολογική επιλογή είναι τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, τα σακκόφιλτρα και οι υγρές πλυντρίδες αερίων. Οι καθεμιά από τις παραπάνω συσκευές μπορεί να συλλέξει σωματίδια, μεγέθους, ενός κλάσματος του μικρού ( $\mu$ m).

στ) Για μεγάλες ροές, το κόστος άντλησης, είναι μεγάλο για τις υγρές πλυντρίδες αερίων, γι' αυτό και άλλες συσκευές είναι προτιμότερες.

ζ) Πάντα στην επιλογή της σωστής τεχνολογίας πρέπει να λαμβάνουμε υπ' όψιν την αντίσταση σε διάβρωση, καθώς και το σημείο τήξης των σωματιδίων.

*Πίνακας 2.6: Συνοπτικός πίνακας τεχνολογιών για απομάκρυνση σωματιδίων τυπικών μεγεθών[6]*

Τεχνολογίες ελέγχου σωματιδίων	Μέγεθος Σωματιδίων ( $\mu$ m)	Απόδοση (%)
Θάλαμοι κατακάθισης	>50	<50
Κυκλώνες	>5	<80
Πολυ-κυκλώνες	>5	<90
Ηλεκτροστατικά Φίλτρα	<1	>99
Σακκόφιλτρα	<1	>99
Θάλαμοι ψεκασμού	>10	<80
Υγρές πλυντρίδες πρόσκρουσης αερίων σωματιδίων	>3	<80
Θάλαμοι με κυκλώνες ψεκασμού	>3	<80
Υγρές πλυντρίδες τύπου Venturi	>0.5	<99

Παρακάτω θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι παρακάτω μέθοδοι :

### **2.6.1.1 Θάλαμοι κατακάθισης (Settling Chambers) [6,7,22]**

Η αρχή της λειτουργίας των θαλάμων κατακάθισης βασίζεται στην Αρχή της Βαρύτητας. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το χαμηλό ποσοστό ικανότητας συλλογής σωματιδιακών εκπομπών, αλλά και ο μεγάλος διαθέσιμος χώρος που απαιτούν για την εγκατάστασή τους. Στα προτερήματά τους περιλαμβάνεται το γεγονός, ότι έχουν χαμηλές απώλειες πίεσης, απλότητα στο σχεδιασμό και στη συντήρησή τους, μεγάλη χωρητικότητα, και τέλος χαμηλά κόστη λειτουργίας. Παρόλα αυτά εφαρμόζονται ευρέως, εξ' αιτίας του γεγονότος ότι οι θάλαμοι κατακάθισης σβήνουν τη φλόγα. Όσον αφορά την αποδοτικότητα τους, εμφανίζουν μια απόδοση περίπου 10% όσον αφορά τα σωματίδια μεγέθους  $<30\mu\text{m}$ , και αντίστοιχα περίπου 40% για μέγεθος σωματιδίων  $<90\mu\text{m}$ . Η ταχύτητα του αερίου σε αυτούς είναι μεγαλύτερη από 1-3 m/sec και η πτώση της πίεσης είναι μικρότερη από 20Pa. Η θερμοκρασία κυμαίνεται σε επίπεδα κάτω των  $1300^{\circ}\text{C}$ , ενώ η πίεση είναι μικρότερη από 100bar. Τέλος έχουμε να προσθέσουμε ότι οι θάλαμοι καθίζησης βρίσκουν εφαρμογή στο πρώτο στάδιο διαχωρισμού.

### **2.6.1.2 Κυκλώνες (Cyclones) [6,7,22]**

Οι κυκλώνες βασίζουν τη λειτουργία τους στην Αρχή της Βαρύτητας σε συνδυασμό με τις φυγόκεντρικές δυνάμεις. Η αέρια και στερεή σωματιδιακή ύλη υπόκεινται σε φυγόκεντρες δυνάμεις, γεγονός το οποίο μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Το αέριο ρέει στον κυκλώνα με εφαπτομενική κατεύθυνση
- Το αέριο ρέει στον κυκλώνα με αξονική κατεύθυνση και τίθεται σε περιστροφή μέσω ενός ανεμιστήρα

Εξαιτίας των φυγόκεντρων δυνάμεων, τα σωματίδια χτυπούν στα τοιχώματα, και γλιστρούν κάτω εντός του ειδικού συλλέκτη. Οι κυκλώνες γενικά έχουν μεγαλύτερο ποσοστό συλλογής σωματιδιακής ύλης από ότι οι θάλαμοι κατακάθισης. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν, είναι η απλότητα στο σχεδιασμό και στη συντήρησή τους, και η μικρή επιφάνεια χώρου που απαιτούν. Επίσης διαθέτουν συνεχή ξηρή απομάκρυνση της συλλεγόμενης σκόνης, διαχειρίζονται μεγάλου μεγέθους σωματίδια και υψηλά φορτία σκόνης, έχουν χαμηλό κόστος και είναι ανεξάρτητοι από τη θερμοκρασία. Όπως και οι θάλαμοι κατακάθισης έχουν την ιδιότητα να σβήνουν τη φλόγα. Στα μειονεκτήματά τους συμπεριλαμβάνεται ο μεγάλος χώρος για την τοποθέτησή τους, ο οποίος είναι απαραίτητο να έχει μεγάλο μέτωπο. Επίσης οι κυκλώνες έχουν μικρή απόδοση όσον αφορά τη συλλογή μικρών σωματιδίων, και παρουσιάζουν μια ευαισθησία όσον αφορά τα φορτία σκόνης και τις αναλογίες ροής. Τα σωματίδια τα οποία είναι μικρότερα από  $10\mu\text{m}$ , μειώνουν την



αποδοτικότητα ενός κυκλώνα κάτω του 90%. Η αποδοτικότητα αυτή μπορεί να αυξηθεί, εάν αυξηθεί η ταχύτητα του αερίου ή εάν μειωθεί η διάμετρος του κυκλώνα. Αυτό όμως οδηγεί σε αύξηση του κόστους της μονάδας και σε μείωση της δυναμικότητάς της. Τέλος ανάμεσα στα άλλα αρνητικά, έχουμε να τους αποδώσουμε, το γεγονός ότι οι πίεσες κάποιες φορές μέσα στους κυκλώνες υφίστανται συμπίκνωση.

Οι απώλειες ενέργειας καθορίζονται συνήθως από την πτώση της πίεσης πάνω από ένα κυκλώνα, και είναι περίπου 0.20kWh ανά 1000m<sup>3</sup> απαερίων. Οι κυκλώνες έχουν μια δυνατότητα διαχωρισμού της τάξεως του 85-95%. Η ταχύτητα του αερίου σε αυτούς είναι μεγαλύτερη από 15-25m/sec και η πτώση της πίεσης είναι περίπου 60-150Pa. Η θερμοκρασία κυμαίνεται σε επίπεδα κάτω των 1300°C, ενώ η πίεση είναι μικρότερη από 100bar. Τέλος έχουμε να προσθέσουμε ότι οι κυκλώνες βρίσκουν εφαρμογή στο πρώτο ή στο τελευταίο στάδιο διαχωρισμού των απαερίων μιας εγκατάστασης.

#### **2.6.1.3 Πολυκυκλώνες (Multicyclones)[6,7,22]**

Η δυνατότητα διαχωρισμού ενός κυκλώνα αυξάνεται, αυξάνοντας την φυγόκεντρη δύναμη, μέσω της μείωσης του διαμέτρου του κυκλώνα. Προκειμένου να αποφευχθούν τυχούσες απώλειες της χωρητικότητας, πολλοί κυκλώνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ παραλλήλου. Αυτή η διάταξη είναι ο επονομαζόμενος πολυκυκλώνας. Όπως είναι φυσικό, πρόκειται για πιο πολύπλοκες και πιο ακριβές κατασκευές από τους απλούς κυκλώνες. Τέλος αυξάνουν την πτώση της πίεσης γι' αυτό και απαιτούν περισσότερη κατανάλωση ενέργειας.

Η γενικότερη αποδοτικότητά τους κυμαίνεται από 65% έως 95%, και όπως και οι κυκλώνες, έχουν μεγαλύτερη απόδοση στη συλλογή μεγαλύτερης διαμέτρου μικροσωματιδίων. Συγκριτικά οι πολυκυκλώνες, έχουν μικρότερη ικανότητα περισυλλογής από τους διαχωριστές απλού πυρήνα, τους οποίους θα εξετάσουμε παρακάτω, ειδικά όσον αφορά τα σωματίδια μεγέθους μικρότερου του 1μm. Αυτό αποτελεί μειονέκτημα, μιας και οι επικίνδυνοι αέριοι ρύποι, ανήκουν στις κατηγορίες μικρού μεγέθους σωματιδίων. Σαν κόστος εγκατάστασης, έχουν περίπου το ίδιο με αυτό, των διαχωριστών απλού πυρήνα, γι' αυτό και οι τελευταίοι –ειδικά για εφαρμογές μεγάλης δυναμικότητας είναι πιο κατάλληλοι. Στο σχήμα 2.3 αναπαριστάται μία εγκατάσταση πολυκυκλώνων.



*Σχήμα 2.3: Απεικόνιση πολυκοκλώνα [Ε]*

#### **2.6.1.4 Ηλεκτροστατικά φίλτρα (Electrostatic Filter) [6, 7, 22]**

Στα ηλεκτροστατικά φίλτρα, τα σωματίδια αρχικά φορτίζονται ηλεκτρικά. Έπειτα τοποθετούνται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, στο οποίο έλκονται από ένα ηλεκτρόδιο. Περιοδικά, αυτό το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται μέσω δόνησης, με τους οποίους όλη η σκόνη πέφτει από το καλώδιο σε μια ειδική μονάδα περισυλλογής.

Στην ουσία, ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει σε ένα ή δύο στάδια. Τα περισσότερα ηλεκτροστατικά φίλτρα στην πραγματικότητα είναι φίλτρα ενός σταδίου. Στις περιπτώσεις του διαχωρισμού των δύο σταδίων, η φόρτιση των σωματιδίων γίνεται αρχικά σε ένα πολύ δυνατό ηλεκτρικό πεδίο, μετά το οποίο σε ένα σχετικά ισχνό πεδίο γίνεται ο διαχωρισμός τους.

Τα πλεονεκτήματα των ηλεκτροστατικών φίλτρων είναι ότι έχουν μεγάλη ικανότητα συλλογής, η οποία φτάνει έως και 99%, και μπορούν να περισυλλέξουν έως πολύ μικρά σωματίδια, ξηρά ή υγρά. Η πτώση της πίεσης και η κατανάλωση ενέργειας είναι σχετικά χαμηλές, σε σύγκριση με άλλους διαχωριστές υψηλής αποδοτικότητας. Η συντήρηση είναι η αναμενόμενη, εκτός αν υπάρχει σχέση με διαβρωτικά υλικά. Η λειτουργία των ηλεκτροστατικών φίλτρων μπορεί να γίνει σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 480 °C. Τέλος, βασικό είναι και το γεγονός ότι είναι εφαρμόσιμα για υψηλά επίπεδα ροών αερίων.

Αντισταθμιστικό παράγοντα όλων των παραπάνω αποτελεί το μεγάλο αρχικό κόστος της εγκατάστασης, καθώς επίσης ότι έχουν μια ευαισθησία σε διαφοροποιήσεις του φορτίου των σωματιδίων ή του μεγέθους της ροής. Επίσης, λόγω της αντίστασης, ορισμένα σωματίδια δεν μπορούν να περισυλλεχθούν. Γεγονός είναι επίσης ότι θα πρέπει να λαμβάνονται συγκεκριμένα μέτρα ασφαλείας για το προσωπικό που θα δουλεύει κοντά σε ένα τέτοιο περιβάλλον υψηλής ηλεκτρικής τάσης. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι σημαντικό

μειονέκτημα θεωρείται και μεγάλος όγκος τους, καθώς επίσης και το γεγονός ότι η απόδοσή τους είναι πιθανόν να αλλοιωθεί και μάλιστα, ανεπαίσθητα, χωρίς καμιά προηγούμενη προειδοποίηση.

Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα έχουν μια δυνατότητα διαχωρισμού της μολυσμένης σωματιδιακής μάζας της τάξεως του 95-99.9%. Η ταχύτητα του αερίου σε αυτούς κυμαίνεται από 0.5-2.0 m/sec και η πτώση της πίεσης είναι περίπου 15-30Pa. Η θερμοκρασία βρίσκεται σε επίπεδα κάτω των 480°C, ενώ η πίεση είναι μικρότερη από 20bar. Οι κυκλώνες βρίσκουν εφαρμογή στο τελευταίο στάδιο διαχωρισμού.

Στις μέρες μας, κατά τη διαδικασία εξέλιξης των ηλεκτροστατικών διαχωριστών, τείνουν να επικρατούν οι παρακάτω τάσεις:

- Μείωση της παρουσίας των σωματιδίων σκόνης στον φιλτραρισμένο αέρα, μέσω περαιτέρω βελτιστοποίησης της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων και της κατανομής του αερίου. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυξήθηκε σε 800mm, έτσι που η ταχύτητα των φορτισμένων σωματιδίων της σκόνης, και κατά συνέπεια η παραγωγικότητα, θα αυξηθεί.
- Εφαρμογές εξελιγμένων συσκευών ελέγχου- που λειτουργούν με μικροεπεξεργαστές- για τις γεννήτριες υψηλής τάσης και τους μηχανισμούς καθαρισμού, σύμφωνα με το φορτίο του φίλτρου και τα χαρακτηριστικά της σκόνης. Όπως είναι όμως αναμενόμενο, αυτό μειώνει την κατανάλωση ενέργειας.
- Εφαρμογή νέων κατασκευαστικών υλικών, που επιτρέπουν τη λειτουργία πάνω από τη θερμοκρασία των 480°C .
- Εφαρμογή δοχείων πίεσης και στεγανών μονωτών που επιτρέπουν τη λειτουργία πάνω από 20bar
- Εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης στα ηλεκτρόδια, ούτως ώστε να μειώνεται η ανάστροφη ροή στα υψηλά φορτισμένα σωματίδια

#### **2.6.1.5 Υφασμάτινα Φίλτρα-Σακκόφιλτρα (Bag Filter [6, 7, 22])**

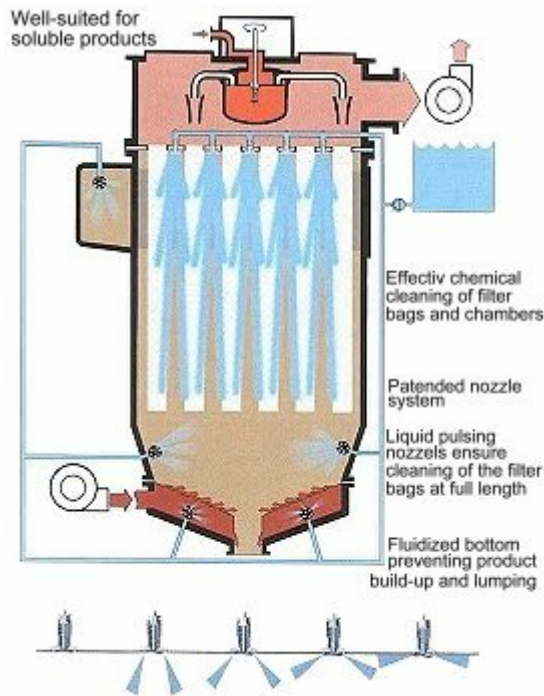
Τα υφασμάτινα φίλτρα (αλλιώς καλούμενα και σακκόφιλτρα) αναπτύχθηκαν πολλά χρόνια πριν, αλλά μόνο πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί. Σε γενικές γραμμές έχουν απλή κατασκευή. Αποτελούνται από ένα φίλτρο ή ένα ύφασμα, σφιχτά υφασμένα από ειδικές ίνες, και αναρτώνται από μία κλειστή κατασκευή, μέσα από την οποία περνάνε τα αερία. Όταν χρησιμοποιούνται πλεκτά υφάσματα, μία συμπαγής μάζα σκόνης σχηματίζεται στην επιφάνεια του υφάσματος, το οποίο ουσιαστικά επιτελεί την διήθηση, ενώ όταν χρησιμοποιούνται τούχινα υφάσματα, οι ίνες αφ' εαυτές ενεργούν σαν το μέσο διήθησης. Το

κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι έχουν μεγάλη ικανότητα συλλογής σωματιδίων η οποία ξεπερνάει το 99%, ακόμα και για ροές μεγάλης τάξεως ή για ροές με υψηλό ποσοστό περιεχόμενων σωματιδίων. Στο σχήμα 2.4 αναπαριστάται η εσωτερική διάταξη ενός σακκόφιλτρου.

Ανάμεσα στα υπόλοιπα πλεονεκτήματά τους είναι ότι μπορεί να γίνει συλλογή ξηρών σωματιδίων, και ότι αντίθετα με τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, η τυχούσα μείωση της απόδοσης μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή, καθώς επίσης και ότι μπορούν να διαχωρισθούν και να συλλεχθούν μικρού μεγέθους σωματίδια.

Στα μειονεκτήματα συμπεριλαμβάνονται το γεγονός ότι τα αέρια με υψηλή θερμοκρασία πρέπει πριν μπουν για επεξεργασία να ψυχθούν, καθώς και το γεγονός ότι τα σακκόφιλτρα επίσης επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία (δηλαδή υπάρχει κίνδυνος συμπίκνωσης). Για αυτό το λόγο και το σύστημα πρέπει να λειτουργεί σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, έτσι που από τη μια πλευρά να αποφευχθούν τα πιθανά προβλήματα συμπίκνωσης, αλλά και απ' την άλλη πλευρά να αποφευχθεί και η πιθανή καταστοφή του υλικού των σάκκων, στη συνήθη περίπτωση που χρησιμοποιείται υαλοβάμβακας, ο οποίος δεν αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες. Τυχαία σκισίματα του υφάσματος μπορούν επίσης να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα λειτουργίας αλλά και απότομη πτώση της πίεσης. Γενικά το ύφασμα που αποτελούνται τα σακκόφιλτρα επιδέχεται οιασδήποτε πιθανής χημικής προσβολής, με ότι συνέπειες μπορεί να επιφέρει κάτι τέτοιο. Για όλους τους παραπάνω λόγους είναι σαφές πόσο σημαντικό ρόλο παίζει στην απόδοση των υφασμάτων φίλτρων, το υλικό κατασκευής του φίλτρου.

Ένα άλλο μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι τα σακκόφιλτρα απαιτούν μεγάλο όγκο για την τοποθέτησή τους ούτως ώστε να επιτρέπεται η μερική διακοπή λειτουργίας για καθαρισμό. Επι παραδείγματι, μια μονάδα δυναμικότητας 1000MW, μπορεί να χρειάζεται 40 σακκόφιλτρα, μεγέθους 2m επί 13m επί 8m. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 250 °C. Πιθανό είναι και το γεγονός ότι οι πίεσες πιθανώς να συμπεκνωθούν, οπότε και το φίλτρο να υποστεί απόφραξη, σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Τέλος πρέπει να συνεκτιμήσουμε ότι τα υφάσματα έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής, περίπου δύο με τρία χρόνια, οπότε είναι απαραίτητη η συχνή εναλλαγή τους, δηλαδή προκύπτει μια επιπλέον οικονομική επιβάρυνση.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση σακκόφιλτρου [C]

Το πρώτο στρώμα των σωματιδίων, στην πραγματικότητα βελτιώνει την απόδοση του φιλτραρίσματος. Όμως, όσο περισσότερα σωματίδια επικάθονται στο ύφασμα, τόσο η πτώση της πίεσης αυξάνει. Για αυτό το λόγο και τα υφάσματα πρέπει να καθαρίζονται περιοδικά.

Για εφαρμογές παραγωγής ενέργειας, ο καθαρισμός γίνεται ενόσω η μονάδα βρίσκεται σε λειτουργία. Ο θάλαμος σακκόφιλτρων χωρίζεται σε διαμερίσματα, ώστε να είναι δυνατός ο καθαρισμός ενός διαμερίσματος, ενώ τα υπόλοιπα λειτουργούν. Ο καθαρισμός των σάκκων του φίλτρου είναι ένα σοβαρό μηχανολογικό θέμα, το οποίο επιδρά στην λειτουργία και την από οικονομικής πλευράς απόδοση των σακκόφιλτρων.

Οι κυριότερες μέθοδοι καθαρισμού είναι οι ακόλουθες.

α) Μηχανική ανατάραξη ή καθαρισμός με αέρα: Αυτή είναι μία αποδοτική, αξιόπιστη και οικονομική μέθοδος, όπου οι σάκκοι καθαρίζονται αναταράσσοντας με μηχανικό τρόπο τον σκελετό όπου εφαρμόζονται τα φίλτρα, ή φυσώντας αέρα διαμέσου των σειρών.

β) Καθαρισμός με φούσκα: Κατά την μέθοδο αυτή, εφαρμόζεται στην κορυφή του σάκκου ένας μεγάλος παλμός ρεύματος, ο οποίος παίρνει την μορφή μίας φούσκας και κινείται προς τα κάτω σαν ένα κύμα. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη απαιτούμενη ποσότητα συμπιεσμένου αέρα.

γ) Καθαρισμός με αναστροφή της ροής του αέρα: Στην περίπτωση αυτή, οι σάκκοι καθαρίζονται αντιστρέφοντας την ροή του αέρα, αφού απομονωθούν από το ρεύμα του

απαερίου. Πρόκειται για μία αποδοτική μέθοδο, η οποία όμως απαιτεί μεγάλη δυναμικότητα για τον χειρισμό του ανακυκλούμενου αερίου.

δ) Καθαρισμός με ήχους: Οι γεννήτριες ήχων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την έκλυση της σκόνης από τους σάκκους, όμως, για έναν αποδοτικό καθαρισμό απαιτείται είτε επιπρόσθετος καθαρισμός με αναστροφή της ροής του αέρα, είτε επιπρόσθετη διατάραξη.

Τα σακκόφιλτρα συνήθως κατασκευάζονται με ποικίλα υλικά, τα οποία μπορούν να καθαριστούν σε σειρά με πεπιεσμένο αέρα. Αν το τμήμα των στοιχείων που έχουν καθαριστεί μια δεδομένη χρονική στιγμή, είναι σχετικά μικρό, σε σχέση με την συνολική επιφάνεια, οι διακυμάνσεις της πίεσης πάνω στο φίλτρο είναι περιορισμένες. Από τη στιγμή επίσης που η πτώση της πίεσης είναι σχετικά χαμηλή και σταθερή (περίπου 1000-3000Pa), το φίλτρο μπορεί να δουλέψει με μια σταθερή ροή απαερίων.

Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι σχετικά χαμηλή, περίπου 250 °C. Πάνω από αυτή, όπως και όταν υπάρχει άκαυστος άνθρακας στην υπάμενη τέφρα, υπάρχει μεγάλη περίπτωση για δημιουργία πυρκαγιάς. Προκειμένου να περιοριστεί η ποσότητα των σωματιδίων που επικάθονται στο φίλτρο, και να μειωθεί η πιθανότητα μιας ανάφλεξης από σπινθήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας κυκλώνας. Όταν χρησιμοποιούνται πολύ χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, οι πίεσες των απαερίων μπορεί να συμπυκνωθούν και να φράξουν το ύφασμα.

Τα υφάσματα των φίλτρων συνήθως παρασκευάζονται σε κυλινδρικά σχήματα. Για βαριά επιφορτισμένα φίλτρα ( $>100\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), τα απαέρια ρέουν εσωτερικά. Για ελαφρά επιφορτισμένα φίλτρα ( $<100\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), τα απαέρια ρέουν εξωτερικά.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για σακκόφιλτρα (ύφασμα, ή πολυμερή), αντιστέκονται σε θερμοκρασίες, έως και 250 °C. Οι εξελίξεις πάνω στον τομέα αυτό, επικεντρώνονται, στη βελτιστοποίηση του καθαρισμού αυτών των πανιών, και στην εφαρμογή υφασμάτων τέτοιων ώστε, να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Τέτοιες εφαρμογές, είναι τα υφάσματα από ίνες γυαλιού ή μετάλλων, υφάσματα από συγκεκριμένα πολυμερή ή από κεραμικές ίνες. Όταν χρησιμοποιούνται υφάσματα από κεραμικές ή μεταλλικές ίνες, μπορεί να γίνει επεξεργασία απαερίων από 600°C έως 800°C. Η επιλογή αυτή, της σύνθεσης των υφασμάτων γίνεται με μεγαλύτερη βαρύτητα στα θερμοκρασία των απαερίων, παρά στη χημική τους σύσταση.

Οι κύριες παράμετροι σχεδιασμού για υφασμάτινα φίλτρα είναι οι παρακάτω (εντός παρενθέσεως παρατίθενται χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων αυτών για μία μονάδα δυναμικότητας 500MW): α) όγκος τροφοδοσίας αερίου, β) αναλογία αέρα προς ύφασμα

(1.81), γ) μέθοδος καθαρισμού (αναστροφή αέρα), δ) ύφασμα (υαλοβάμβακας με επίστρωση Teflon),

ε) συνολική επιφάνεια υφάσματος ( $100985\text{m}^2$ )

στ) κανονική θερμοκρασία λειτουργίας ( $150^\circ\text{C}$ ), ζ) μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας ( $290^\circ\text{C}$ ),

η) κανονική πτώση πίεσης σε λειτουργία ( $0.98\text{KPa}$ ), θ) διάρκεια κύκλου καθαρισμού ( $30\text{min}$ ).

Τα υφασμάτινα φίλτρα απαλείφουν πολλά από τα μειονεκτήματα των ηλεκτροστατικών συσκευών καθίζησης και έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν πολύ λεπτά σωματίδια, χωρίς την ανάγκη ιδιαίτερης προσοχής στον σχεδιασμό. Για μεγέθη σωματιδίων της τάξης του  $0.5\mu\text{m}$  η αποδοτικότητα είναι τουλάχιστον 90%, ενώ για μεγέθη σωματιδίων  $\text{PM}_{0.1}$  ή  $\text{PM}_{10}$ , η αποδοτικότητα συλλογής μπορεί να ανέλθει μέχρι του επιπέδου του 99%. Έτσι, το κόστος των θαλάμων σακκόφιλτρων, σαν συνάρτηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης, παραμένει ουσιαστικά σταθερό και οι συσκευές αυτές αποτελούν την οικονομικά συμφέρουσα επιλογή, όταν τα επιτρεπτά επίπεδα εκπομπής πέσουν κάτω από  $0.1\text{lb}/10^6\text{Btu}$  ( $45\text{ng}/\text{MJ}$ ).

Στον τομέα της κατασκευής των σακκοφιλτρων, οι τελευταίες εξελίξεις επικεντρώνονται στο εξής :

- Αύξηση της ικανότητας συλλογής, μέσω της χρήσης υφασμάτων εκλεκτών ινών, καλύτερη διανομή της σκόνης στην επιφάνεια του φίλτρου, και χρήση συσκευών με μικροεπεξεργαστές, για τον έλεγχο του καθαρισμού τους
- Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση, μέσω ελέγχου με μικροεπεξεργαστές, της διαδικασίας καθαρισμού, οι οποίοι θα ελέγχουν τη χρήση του πεπιεσμένου αέρα που θα χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό
- Μείωση των διαστάσεων των φίλτρων, μέσω αύξησης του φορτίου του φίλτρου, και τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των επιμέρους εξαρτημάτων του.

#### **2.6.1.6 Υγρές πλυντρίδες αερίων (Scrubbers [6, 7, 22])**

Στις υγρές πλυντρίδες αερίων, τα σωματίδια καθαρίζονται και εγκαταλείπουν τα απαέρια με σταγόνες νερού, ποικίλων μεγεθών, ανάλογα με το είδος πλυντρίδας που χρησιμοποιείται. Τα σωματίδια απομακρύνονται από την πρόσκρουση και την αναχαίτιση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στις σταγόνες και τα μόρια. Κατά συνέπεια, τα σωματίδια διαβρέχονται και διακομίζονται από τα σταγονίδια. Όσο περισσότερα σταγονίδια δημιουργούνται, τόσο αποτελεσματικότερη θα είναι και η μονάδα. Για αυτό το λόγο και οι σταγόνες πρέπει να είναι μικρές. Εγχυτήρες μικρότερης διαμέτρου, θα παράγουν μικρότερες

σταγόνες αλλά και μεγαλύτερες πτώσεις πίεσης, άρα και μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις. Έτσι, καθώς η απόδοση αυξάνει ενώ το μέγεθος των σταγόνων μειώνεται, η απόδοση θα αυξάνεται με αύξηση της πτώσης της πίεσης. Στο σχήμα 2.5 αναπαριστάται μία υγρή πλυντρίδα.

Ο καθαρισμός των απαερίων και η υγροποίηση τους πραγματοποιούνται συχνά σε μια υγρή πλυντρίδα απαερίων η οποία τα συμπυκνώνει και η οποία συνεισφέρει στην παραγωγή μικρότερων εκπομπών, και ταυτόχρονα σε υψηλότερη απόδοση σε ενέργεια για την εγκατάσταση.

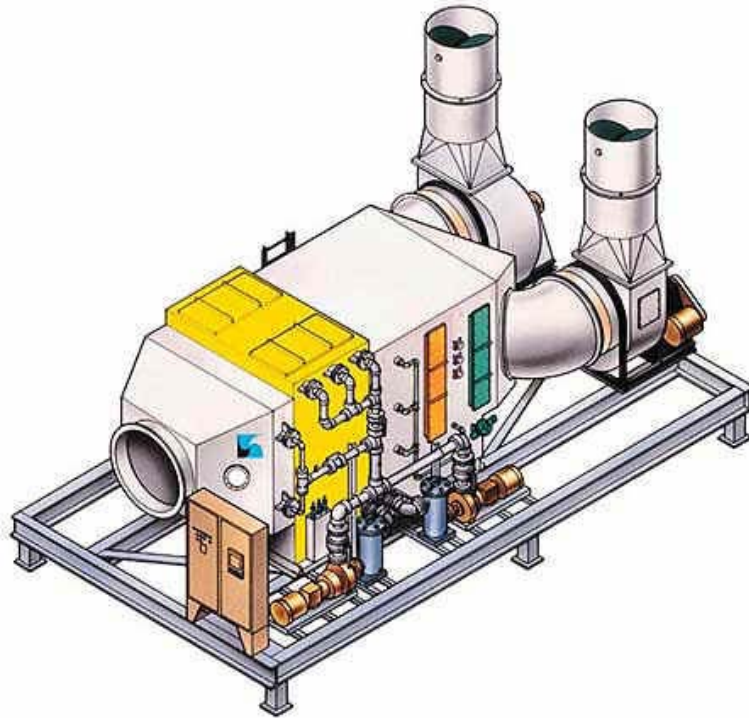
Οι πλυντρίδες, ταξινομούνται ανάλογα με το μηχανισμό συλλογής των αερίων, και ο οποίος μπορεί να είναι: πρόσκρουση λόγω αδράνειας, διάχυση, ικανότητα αναχαίτισης, ηλεκτροστατική έλξη, φόρηση με διάχυση, θερμοφόρηση και συμπύκνωση. Οπότε προκύπτουν και τα παρακάτω είδη πλυντρίδων :

- a) Πλυντρίδες με αντιρροή (countercurrent scrubber)
- b) Πλυντρίδες με διασταυρούμενη ροή (cross – flow scrubber)
- c) Δισκοειδείς ψύκτρες ή Πλυντρίδες στήλης με δίσκους (plate scrubbers)
- d) Ψύκτρες κλινών με γέμισμα ή Πλυντρίδες πλυντρίδες κλίνης πληρωτικών μέσων (packed-bed scrubbers)
- e) Ψύκτρες με ρυθμιστές ροής (baffle scrubbers)
- f) Ψύκτρες πρόσκρουσης-παράσυρσης (impingement-entrainment scrubbers)
- g) Με ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed scrubbers)
- h) Πλυντρίδες κινητής κλίνης
- i) Προσχηματισμένου Ψεκασμού
- j) Φυγοκεντρικές
- k) Τύπου Venturi , με τις οποίες θα ασχοληθούμε ειδικότερα παρακάτω

Στις πλυντρίδες τύπου Venturi, τα αερία έρχονται σε επαφή με το νερό, και προωθούνται μέσω ενός συστήματος μεταφοράς στις σωληνώσεις. Οι υψηλές ταχύτητες στον αυχένα του Venturi (60-120m/s) προξενούν σταγονοποίηση του ύδατος και τα σταγονίδια που σχηματίζονται παγιδεύουν τα σωματίδια της τέφρας. Στην συνέχεια, το ύδωρ από την περιοχή του αυχένα εισέρχεται στην περιοχή απόκλισης του Venturi, επιτρέποντας την συσσώρευση των υγραμένων σωματιδίων. Το νερό το οποίο συμπαρασύρεται, και η υπάμενη τέφρα, απομακρύνονται στην συνέχεια, από το αέριο και συλλέγονται. Σαν διαχωριστές των παρασυρθέντων υλικών, χρησιμοποιούνται συχνά τεθλασμένοι ανακλαστήρες, κυκλώνες και περιστρεφόμενα πτερύγια.



Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι υγρές πλυντρίδες αερίων είναι ότι μπορούν ταυτόχρονα να απορροφήσουν τα αέρια και να απομακρύνουν τη σωματιδιακή ύλη, καθώς επίσης έχουν την ικανότητα να ψύχουν και να καθαρίζουν τα αέρια με υψηλή θερμοκρασία και αυτά που είναι επιβαρημένα με μεγάλη υγρασία. Τα διαβρωτικά αέρια και το πιθανόν σχηματιζόμενο νεφέλωμα μπορούν να ουδετεροποιηθούν και να περισυλλεχθούν. Έχουν περιορισμένη πιθανότητα να παρουσιάσουν αιφνίδια αύξηση σκόνης, και η αποδοτικότητά τους ποικίλλει.



*Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση μιας υγρής πλυντρίδας [F]*

Συγκεκριμένα οι πλυντρίδες τύπου Venturi είναι απλή σαν κατασκευή, για αυτό και έχει μικρό αρχικό κόστος τοποθέτησης. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη συλλογή κολλοειδών σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά προκειμένου να συλλεχούν πολύ λεπτά σωματίδια απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Όμως, με την ρύθμιση της πτώσης πίεσης και μεταβάλλοντας την ροή των υγρών ή την ταχύτητα των αερίων, το σύστημα Venturi μπορεί να συλλέξει αποδοτικά, ακόμα και σωματίδια μικρότερα από 1  $\mu\text{m}$ .

Ανάμεσα στα μειονεκτήματά τους είναι ότι πιθανόν να παρουσιάσουν προβλήματα διάβρωσης, επικαθίσεων και φράξιμο των υγραμένων επιφανειών, και ότι στο κόστος λειτουργίας τους πρέπει να συμπεριληφθεί και η ανάγκη για τοποθέτηση του απαραίτητου εξοπλισμού για τη μετέπειτα διαχείριση των μολυσμένων πλέον υγρών που προκύπτουν από την επεξεργασία. Επίσης, παρουσιάζουν χαμηλή αποδοτικότητα σε σωματίδια μεγέθους μικρότερα από 1  $\mu\text{m}$ . Σε περιόδους που οι καιρικές συνθήκες είναι κρύες παρουσιάζουν

προβλήματα παγώματος. Τέλος, οι υδρατμοί συνεισφέρουν στη δημιουργία και την ορατότητα της στήλης του καπνού, κάτω από συγκεκριμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

#### **2.6.1.7 Φίλτρα κλίνης με πλαίσιο (Panel Bed Filters) [6]**

Τα φίλτρα επίπεδης κλίνης είναι μια πρόσφατη τεχνολογία που προέρχεται από τη Νορβηγία. Το φίλτρο αυτό χρησιμοποιεί άμμο και άλλα κοκκώδη υλικά, για το φιλτράρισμα της σκόνης από τα απαέρια. Ανάμεσα στα άλλα πλεονεκτήματα αυτού του είδους του φίλτρου σε σύγκριση με ένα φίλτρο σκόνης, είναι τόσο η αντίστασή του σε θερμοκρασία, όσο και η μειωμένη αντίστασή του σε σπινθηρισμούς, οι οποίοι μπορεί να προκαλέσουν εκρήξεις σκόνης. Τα φίλτρα αυτά αποτελούνται από στρώματα λειπόκοκκης και χονδρόκοκκης άμμου, φυσικά διαχωρισμένα και απομονωμένα με ταινίες που μπορούν να ανοίξουν σε μια διεύθυνση. Το κόστος της επένδυσης όσο και η αρχή λειτουργίας ενός τέτοιου φίλτρου είναι όμοια με αυτά των σακκοφίλτρων. Στην πλευρά της υψηλής πίεσης δημιουργείται ένα συσσωμάτωμα σκόνης. Η σκόνη των απαερίων που διαπερνά αυτό το συσσωμάτωμα εισέρχεται ενός στρώματος εκλεκτής άμμου και μετά ένα στρώμα άμμου χαμηλότερης ποιότητας. Μετά από μια συγκεκριμένη διάρκεια λειτουργίας, η πτώση της πίεσης πάνω από το συσσωμάτωμα της σκόνης αυξάνεται σε ένα επίπεδο, που το φίλτρο καθαρίζεται αυτόματα. Ο πεπιεσμένος αέρας ο οποίος υφίσταται παλμούς, από την πλευρά χαμηλής πίεσης, θα ανοίξει ελαφρά τις ταινίες στην πλευρά υψηλής πίεσης, οπότε απομακρύνει το στρώμα σκόνης μαζί με μία μικρή ποσότητα καλής ποιότητας άμμου. Η άμμος και η σκόνη έπειτα διαχωρίζονται. Η άμμος μπορεί να ανακυκλωθεί μέσα στο φίλτρο, ενώ η σκόνη μπορεί να απομακρυνθεί.

Τα χαρακτηριστικά των φίλτρων με επίπεδες κλίνες, συγκεντρωτικά, είναι τα εξής :

- Αντίσταση σε θερμοκρασία (temperature resistant) έως 700°C. Δεν επηρεάζονται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και την παρουσία τυχόντων θερμών μορίων σκόνης
- Αντίσταση σε τυχόντα διαβρωτικά στοιχεία που υπάρχουν στα απαέρια
- Το υλικό των φίλτρων είναι σχετικά φθηνό και μπορεί εύκολα να αντικατασταθεί
- Αφού η χωρητικότητα ενός τέτοιου φίλτρου, είναι 6 έως 10 φορές μεγαλύτερη από ενός υφασμάτινου, η επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να μειωθεί αισθητά
- Χαμηλά κόστη στην λειτουργία και τη συντήρηση
- Μπορεί να απομακρύνει σκόνη με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από ένα χιλιοστό, και επίπεδα εκπομπών χαμηλότερα από 5mg/m<sup>3</sup> , σε διαθέσιμο οξυγόνο της τάξης του 13%

#### **2.6.1.8 Διαχωριστής περιστρεφόμενων σωματιδίων (Rotating Particle Separator)**

Ο Διαχωριστής περιστρεφόμενων σωματιδίων [43,44,45] είναι μια άλλη νέα τεχνολογία, που αναπτύχθηκε στην Ολλανδία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με έναν συμβατικό κυκλώνα ή διαφορετικά στη θέση ενός ηλεκτροστατικού φίλτρου. Πολλές δοκιμές έχουν γίνει σχετικά με την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας σε εργοστάσια καύσης βιομάζας. Η απόδοσή του εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Υποστηρίζεται ότι για σωματίδια μεγαλύτερα από 1μm, η αποδοτικότητά του φθάνει το 99,9%. Η συγκέντρωση ιπτάμενης τέφρας περιορίζεται σε 50mg/m<sup>3</sup>, για 11% διαθέσιμο οξυγόνο.

Σε έναν διαχωριστή περιστρεφόμενων σωματιδίων, τα σωματίδια υπόκεινται μιας κυκλικής κίνησης μέσω ενός αναβαθμισμένου ανεμιστήρα. Σε αυτό το σημείο, τα βαριά σωματίδια ωθούνται εξωτερικά με φυγόκεντρες δυνάμεις και πέφτουν στο χώρο συλλογής της τέφρας, ενώ τα ελαφριά σωματίδια, περνούν μέσω ενός περιστρεφόμενου στοιχείου φίλτρου. Αυτό το στοιχείο του φίλτρου, αποτελείται από ένα πλήθος αξονικών καναλιών. Τα υγρά και τα στερεά σωματίδια ωθούνται βιαίως στα τοιχώματα των καναλιών, και απομακρύνονται περιοδικά από το διερχόμενο νερό ή τον αέρα, που ρέει σε αυτά τα κανάλια έχοντας μεγάλη ταχύτητα.

#### **2.6.1.9 Ηλεκτροστατικές Συσκευές Καθίζησης (Electrostatic Precipitators-ESP) [6, 7]**

Οι Ηλεκτροστατικές Συσκευές Καθίζησης χρησιμοποιούνται ευρέως σαν τεχνολογία ελέγχου της σωματιδιακής ύλης, σε μεγάλο εύρος εφαρμογών καύσης. Αντίθετα με άλλες μεθόδους συλλογής σωματιδιακής ύλης, επενεργούν μόνο στα σωματίδια, και όχι σε όλη την αέρια ροή, έτσι ώστε η απώλεια πίεσης αερίου κατά την διέλευσή του από την μονάδα να είναι ελάχιστη.

Λόγω του ότι η χαμηλή ταχύτητα μετακίνησης των λεπτών σωματιδίων, στην επιφάνεια συλλογής, απαιτεί μεγάλες συσκευές και δεν απαιτείται επιπλέον δυναμικότητα για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων, η καθιερωμένη πρακτική είναι να χρησιμοποιείται μία συσκευή ικανή να απομακρύνει όλη την σκόνη.

Η βασική αρχή της ηλεκτροστατικής καθίζησης είναι η ακόλουθη. Μία κάθοδος εκκένωσης, αποτελούμενη από μία σειρά λεπτών συρμάτων διατεταγμένων σε μία απόσταση 15-30cm το ένα από το άλλο, αιωρείται μεταξύ ενός αριθμού θετικά φορτισμένων κάθετων παράλληλων πλακών μέσα στο αέριο ρεύμα. Μεταξύ αυτών των ηλεκτροδίων εφαρμόζεται ένα δυναμικό 30-75kV. Το αέριο το οποίο περνά ανάμεσα στις πλάκες ιονίζεται, από το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αναπτύσσεται μεταξύ των θετικά φορτισμένων πλακών και των αρνητικά

φορτισμένων συρμάτων. Ο ιονισμός του αερίου προκαλεί την ανάπτυξη φορτίου στα σωματίδια και την μετακίνησή τους προς τις πλάκες συλλογής, καθώς το αέριο προχωρεί διαμέσου της συσκευής καθίζησης. Οι πλάκες συλλογής είναι θετικά φορτισμένες, για την αποφυγή διακοπόμενου σπινθηρισμού σε υψηλές εντάσεις πεδίου. Η συσσωρευμένη σωματιδιακή μάζα, η οποία επικολλάται στις πλάκες αυτές, τaráσσεται σε ελεγχόμενα διαστήματα με μικρά σφυριά, τα οποία αποκαλούνται «rappers» και συλλέγεται σε μία χοάνη, που βρίσκεται κάτω από την συσκευή καθίζησης.

Η απόδοση των ηλεκτροστατικών συσκευών καθίζησης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι πρέπει να βελτιστοποιηθούν από τον σχεδιασμό του εξοπλισμού. Οι παράγοντες αυτοί είναι: η αναλογία επιφάνειας της πλάκας ως προς την αέρια ροή, το φορτίο της σωματιδιακής ύλης, η ταχύτητα του αερίου, η ένταση του πεδίου, ο χρόνος έκθεσης των σωματιδίων στο ηλεκτρικό πεδίο, η θερμοκρασία, η ειδική αντίσταση των σωματιδίων, η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο και η περιεκτικότητα της σωματιδιακής ύλης σε άνθρακα.

Η απόδοσή τους έχει συνήθως μια μέση τιμή μεγαλύτερη από 98%, και αποδόσεις τόσο υψηλές και για μέγεθος σωματιδίων 1μm ή λιγότερο. Οι ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης έχουν την ίδια απόδοση με τα καλύτερα υφασμάτινα φίλτρα. Από έρευνες που έχουν γίνει, υπάρχουν αναφορές για εκπομπές PM10 της τάξεως του 0,02 έως 0,03lb/MM Btu.

Για μικρού μεγέθους λέβητες, υπάρχουν δύο είδη ηλεκτροστατικών συσκευών καθίζησης:

α) οι ξηρές ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης και β) οι υγρές ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης. Τα δύο αυτά συστήματα είναι παρόμοια, εκτός του γεγονότος ότι στα δεύτερα γίνεται χρήση νερού προκειμένου να ξεπλυθούν τα συγκράτουμενα σωματίδια. Το πλεονέκτημα για τα ξηρά συστήματα, είναι ότι έχουν μικρότερο αρχικό κόστος κεφαλαίου, καθώς και το γεγονός ότι μειώνουν τα προβλήματα που προκύπτουν από τη μετέπειτα διάθεση των υγρών λυμάτων. Τα υγρά συστήματα, είναι πιθανόν λιγότερο ακριβά στη χρήση τους, αλλά είναι και πιθανότατα ελαφρώς πιο αποδοτικά στη συλλογή μικρών σωματιδίων, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν και τοξικά μέταλλα.

Από έρευνες που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί ότι για μικρής σχετικά κλίμακας εφαρμογές –α από 3-10MM Btu/ώρα, η εγκατάσταση αυτών των συσκευών είναι οικονομικά μη εφικτή και συναντάται σπάνια. Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνολογίες ελέγχου όπως για παράδειγμα τους κυκλώνες και τους πολυκυκλώνες, έχει διαπιστωθεί ότι ενώ έχει πολλή μεγάλη απόδοση, το κόστος τόσο για την εγκατάσταση όσο και για τη λειτουργία της, είναι πολύ περισσότερο από των υπολοίπων. Οι ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης έχουν

εφαρμογή στους κλίβανους αποτέφρωσης των στερεών αποβλήτων, στους οποίους και τέτοιες μέθοδοι είναι απαραίτητοι για τον έλεγχο των επικίνδυνων αέριων εκπομπών.

**2.6.1.10 Διαχωριστές πυρήνα (Core Separators)- Είναι τεχνολογία ελέγχου αλλά για λέβητες γενικότερα [22]**

Οι διαχωριστές απλού πυρήνα, είναι μία νέα σχετικά τεχνική, που έχει εφαρμοστεί στις Ηνωμένες Πολιτείες. Λειτουργεί πάνω στις ίδιες βασικές αρχές με έναν κυκλώνα, αλλά οι διαδικασίες διαχωρισμού και συλλογής διεξάγονται χωριστά, με δύο διαφορετικά εξαρτήματα : έναν διαχωριστή απλού πυρήνα και έναν κυκλώνα για την περισυλλογή. Τα απαέρια καθαρίζονται με επανακυκλοφορία εντός του διαχωριστή απλού πυρήνα με έναν ανεμιστήρα, έως ότου συλλεχθούν από έναν κυκλώνα. Σε σύγκριση με τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, η τεχνολογία αυτή ελέγχου, έχει πολλή μεγάλη ικανότητα περισυλλογής μικροσωματιδίων μεγαλύτερων των 2,5 $\mu$ m, αλλά η ικανότητα αυτή περιορίζεται στο 50% για μεγέθη μικροσωματιδίων μικρότερα από 1  $\mu$ m.

Οι διαχωριστές απλού πυρήνα, όταν εφαρμόζονται σε λέβητες καύσης ξύλου με επαρκή ή μη έλεγχο της διαδικασίας, αναμένεται να έχουν μια απόδοση της τάξεως κάτω των 10lb/MM Btu για τα μικροσωματίδια PM<sub>10</sub>. Η τεχνολογία αυτή, από ειδική ανάλυση που έχει εφαρμοστεί, μπορεί να θεωρηθεί ως η καλύτερη εφαρμοζόμενη -σε συγκεκριμένες συνθήκες- για λέβητες των 7,5MM Btu και άνω. Για μικρότερου μεγέθους λέβητες το κόστος ελέγχου αυξάνεται, οπότε και η χρήση ενός κυκλώνα αντί αυτών θεωρείται και ως η πιο ενδεδειγμένη.

**2.6.1.11 Συμπεράσματα και σύγκριση των χρησιμοποιούμενων τεχνολογιών ελέγχου για την απομάκρυνση των μικροσωματιδίων [22]**

Από έρευνες που έχουν γίνει στις Ηνωμένες Πολιτείες, για λέβητες μικρού μεγέθους, της τάξεως των 3-10MM/Btu, κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι οι μικροί λέβητες καύσεως ξύλου που εφαρμόζουν σταδιακή καύση ή σχήματα αεριοποιητών, μπορούν να επιτύχουν χαμηλότερες εκπομπές σωματιδιακής ύλης, συγκριτικά με μεγαλύτερους λέβητες ή και με μικρότερους που έχουν όμως παλαιότερη σχεδίαση. Παρόλα αυτά η ανάλυση απέδειξε ότι χαμηλότερες εκπομπές PM<sub>10</sub>, μπορούν να επιτευχθούν με δευτεροβάθμιες τεχνολογίες ελέγχου, μέσα σε λογικά πλαίσια κόστους. Προκειμένου για τα PM<sub>10</sub>, οι διαχωριστές απλού πυρήνα είναι η καλύτερη, εφαρμοζόμενη τεχνολογία για τέτοιου μεγέθους λέβητες. Η συγκεκριμένη τεχνολογία πιθανόν να μειώσει και τις εκπομπές των τοξικών αέριων σωματιδίων. Η συγκεκριμένη όμως μέθοδος για την επιλογή της καλύτερης τεχνολογίας

ελέγχου σε άλλου είδους ρυπαντές, απέδειξε ότι δεν υπάρχει πρακτικά μια τέτοια για τους λέβητες κύσεως ξύλου, ειδικά όταν η χρήση τους γίνεται σε τοπικές εφαρμογές.

## **2.6.2 Τεχνολογίες Ελέγχου Των Οξειδίων Του Αζώτου NO<sub>x</sub> [6]**

Τα οξείδια του αζώτου συχνά συσσωρεύονται με τα οξείδια του θείου, δημιουργώντας μολυσμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, εξ' αιτίας των πολλών ομοιοτήτων μεταξύ τους, ήτοι:

- Και τα δύο αντιδρούν με το νερό και το οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια του αζώτου και του θείου αντιστοίχως, τα οποία είναι και οι βασικοί συντελεστές της όξινης βροχής. Αλλά επειδή η όξινη βροχή τα απομακρύνει και τα δύο από την ατμόσφαιρα, κανένα από τα δύο δε θεωρείται να αυξάνει σε συγκέντρωση στην παγκόσμια ατμόσφαιρα.
- Και τα δύο υπόκεινται ατμοσφαιρικές μετατροπές οδηγώντας ή και συμβάλλοντας στο σχηματισμό των σωματιδίων τύπου PM<sub>10</sub> (δηλαδή σωματίδια με διάμετρο 10μm ή και λιγότερο) σε αστικές περιοχές. Και τα δύο προκύπτουν συνήθως από την καύση των ορυκτών καυσίμων
- Όταν παρουσιάζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, προκαλούν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και ενοχλήσεις της όσφρησης
- Τα οξείδια του αζώτου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες από την καύση των ορυκτών καυσίμων και ιδιαίτερα του γαιάνθρακα. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου, από την καύση της βιομάζας, είναι χαμηλότερες και εξαρτώνται από το περιεχόμενο άζωτο ή θείο αντίστοιχα του καυσίμου. Για τα οξείδια του θείου, αυτό συμβαίνει εξ' αιτίας της πολύ χαμηλότερης περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο, από εκείνη που περιέχεται στον άνθρακα. Όσον αφορά τα οξείδια του αζώτου, αυτό συμβαίνει εν μέρει λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας των καυσίμων βιομάζας σε άζωτο, από την περιεκτικότητα του γαιάνθρακα, αλλά και εξ' αιτίας του γεγονότος ότι το καύσιμο άζωτο είναι ο κύριος και μοναδικός παράγοντας που συνεισφέρει στις εκπομπές αζωτούχων οξέων στην καύση της βιομάζας, ενώ επιπροσθαίτως τόσο τα οξείδια του αζώτου από τον άμεσο μηχανισμό σχηματισμού όσο και από τον θερμικό μηχανισμό σχηματισμού παίζουν μεγάλη σημασία στην καύση του άνθρακα.

Παρόλα αυτά, όσον αφορά τις εφαρμογές καύσης της βιομάζας, υπάρχουν σοβαρές διαφορές μεταξύ των δύο τύπων αυτών των οξειδίων.

Ο σχηματισμός του NO<sub>x</sub> στους θαλάμους καύσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά με πρωτοβάθμια μέτρα, όπως με την καύση με σταδιακή τροφοδοσία αέρα ή καυσίμων.

Τέτοιου είδους βελτιστοποίηση δεν μπορεί πρακτικά να εφαρμοστεί για τα οξείδια του θείου. Παρόλα αυτά σε ειδικές εφαρμογές καύσης, όπως οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, μπορεί να εφαρμοστεί έγχυση οξειδίου  $\text{CaO}$  του ασβεστίου  $\text{CaO}$  ή ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ , για τη μετατροπή των θειικών οξέων σε ανυδρίτη θειικού ασβεστίου ( $\text{CaSO}_4$ ), το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί έπειτα από τα απαέρια σαν σωματιδιακή ύλη.

- Η τελική κατάληξη των οξειδίων του θείου τα οποία απομακρύνονται με τεχνολογίες ελέγχου ή με τεχνολογίες κθαρισμού των καυσαερίων είναι να μετατραπούν σε θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), το οποίο είναι ένα αβλαβές και χαμηλής διαλυτότητας στερεό σώμα, το οποίο συνήθως εναποτίθεται σε ειδικούς χώρους απόθεσης υλικών. Όσον αφορά το νιτρικό οξύ, δεν υπάρχει ένα αντίστοιχο φθινό, αβλαβές, και δυσδιάλυτο άλας του, για αυτό και μια εναπόθεση σε ειδικούς χώρους, όπως αυτή που περιγράψαμε παραπάνω, δεν είναι μια ενδεδειγμένη λύση για οξείδια του αζώτου που συλλέγονται στις συσκευές ελέγχου των καυσαερίων. Η τελική κατάληξη του αζωτούχου οξέος, είναι να μετατραπεί, σε απλό αζώτο.
- Είναι σχετικά εύκολο να απομακρυνθεί το υποξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), από τα αέρια της καύσης, διαλύοντάς το σε νερό και προκαλώντας μια αντίδραση με ένα αλκάλιο. Το υγρό-υδατώδες υποξείδιο του θείου, γρήγορα μετατρέπεται σε οξείδιο του θείου, το οποίο αντιδρά με αλκάλια και έπειτα οξειδώνεται σε θειικό άλας. Η συλλογή των οξειδίων του αζώτου με αυτόν τον τρόπο δεν είναι πάντα τόσο εύκολη γιατί το μονοξείδιο του αζώτου  $\text{NO}$ , δηλαδή το κύριο οξείδιο του αζώτου που παρουσιάζεται στα απαέρια, παρουσιάζει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Αντίθετα με το διοξείδιο του θείου  $\text{SO}_2$ , το οποίο γρήγορα αντιδρά με το νερό για να σχηματίσει οξέα, το μονοξείδιο του αζώτου πρώτα αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματίσει διοξείδιο του αζώτου  $\text{NO}_2$ , το οποίο έπειτα αντιδρά με το νερό για να σχηματίσει νιτρώδες οξύ ( $\text{HNO}_3$ ). Η πρώτη αντίδραση είναι σχετικά αργή. Αρκετά γρήγορα στην ατμόσφαιρα οδηγούμαστε στο σχηματισμό όξινη βροχής δηλαδή σε μερικές ώρες ή σε μερικές μέρες, οπότε ο μολυσμένος αέρας μετακινείται πριν συναντήσει τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Παρόλα αυτά, η απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων  $\text{NO}$  είναι πολύ αργή στα μερικά εκείνα δευτερόλεπτα που το απαέριο βρίσκεται σε μια υγρή πλυντρίδα έγχυσης ασβέστου, η οποία χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των εκπομπών οξειδίων του θείου. Ορισμένες ποσότητες αζωτούχων οξέων ( $\text{NO}_2$ ) των απαερίων απομακρύνεται στις πλυντρίδες αυτές, αλλά ούτως ή άλλως μόνο ένα μικρό μέρος των ολικών οξειδίων του αζώτου είναι υποξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ), λιγότερα συνήθως από 10%.

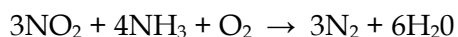
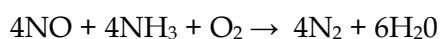
Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου, μπορούν να μειωθούν τόσο με πρωτοβάθμια μέτρα, όσο και με δευτεροβάθμια, όπως ήδη έχουμε αναφέρει. Τα δευτερεύοντα μέτρα μείωσης αφορούν χημική επεξεργασία των απαερίων, αφότου τα απαέρια εγκαταλείψουν το θάλαμο καύσης, προκειμένου να μετατραπούν τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), σε απλό άζωτο  $\text{N}_2$ .

Τα βασικά δευτεροβάθμια μέτρα μείωσης των οξειδίων του αζώτου, ειδικά για εφαρμογές καύσης βιομάζας, είναι η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (SCR), ή η Εκλεκτική Μη-Καταλυτική Αναγωγή (SNCR). Και οι δύο αυτές μέθοδοι χρησιμοποιούν ένα μέσο συνήθως αμμωνία ή ουρία, προκειμένου να μετατραπούν τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) σε απλό άζωτο  $\text{N}_2$ , με ή χωρίς τη χρήση καταλύτη, αντιστοίχως. Επιπροσθέτως, σε μικρού μεγέθους εφαρμογές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιπροσθέτως Καταλυτικοί Μετατροπείς, μετά από τον θάλαμο καύσης, όπως αυτούς που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών της ατελούς καύσης, για τους οποίους έχουμε κάνει ήδη λόγο.

#### **2.6.2.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR)**

Η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή μειώνει τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και τα μετατρέπει σε απλό άζωτο  $\text{N}_2$ , χρησιμοποιώντας αμμωνία ή ουρία, παρουσία κάποιου καταλύτη όπως ο λευκόχρυσος, το τιτάνιο ή τον καταλύτη του οξειδίου του βαναδίου.

Η στοιχειομετρικές εξισώσεις της παραπάνω διαδικασίας είναι



Η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή λειτουργεί με το βέλτιστο τρόπο σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 220-270°C [39], όταν χρησιμοποιείται αμμωνία, και 440-450°C όταν χρησιμοποιείται ουρία, ενώ εισάγεται με ψεκασμό η ουσία που θα χρησιμοποιείται σαν παράγοντας αναγωγής. Όσον αφορά τα ορυκτά καύσιμα, αυτή η μέθοδος είναι η βασικότερη όσον αφορά τις δευτεροβάθμιες μεθόδους ελέγχου των οξειδίων του αζώτου, και έχει μια απόδοση της τάξεως του 80%. Παρόλα αυτά, ο Nussbaumer [33], έχει υποστηρίξει μια μείωση των οξειδίων του αζώτου έως και 95%, σε θερμοκρασία 250°C, χωρίς σοβαρή διαφυγή της αμμωνίας στο σύστημα καύσης ξύλου. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας καταλύτης λευκόχρυσου, υποστηριζόμενος σε αργλιοξείδιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι ιδιότητες του καταλύτη πρέπει να αντισταθμίσουν τις ιδιότητες των ακαθαρσιών του καυσίμου. Για την Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή, η μακροχρόνια συμπεριφορά του καταλύτη μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα, δεδομένου ότι είναι πιθανή η απενεργοποίηση.



### **2.6.2.2 Εκλεκτική Μη-Καταλυτική Αναγωγή (Selective Non-Catalytic Reduction-SNCR)**

Εξαιτίας των όρων και των απαιτήσεων των καταλυτών έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες, οι οποίες δεν απαιτούν καταλύτη για την ενεργοποίηση της αντίδρασης. Αντί για αυτό, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Σε μια διαδικασία Εκλεκτικής Μη-Καταλυτικής Αναγωγής, η αμμωνία ή η ουρία εισάγεται στα απαέρια σε μια θερμοκρασία ανάμεσα στους 850-950°C. Συγκεκριμένα για μια διαδικασία καύσης ξύλου, αποδείχθηκε βέλτιστη μια θερμοκρασία ανάμεσα στους 840-920 °C [39]. Εξ' αιτίας των μεγάλων θερμοκρασιών δεν απαιτείται καταλύτης, προκειμένου να αρχίσουν οι αντιδράσεις. Η αμμωνία εισάγεται με μια αναλογία 1:1 ή 2:1 γραμμομόρια αμμωνίας ανά γραμμομόριο μείωσης οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub>. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί μια μείωση με απόδοση 60-90%. Η Εκλεκτική Μη-Καταλυτική Αναγωγή απαιτεί επακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας, για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών μείωσης των οξειδίων του αζώτου. Εάν η θερμοκρασία είναι πολλή υψηλή, η αμμωνία οξειδώνεται σε μονοξείδιο του αζώτου NO, ενώ εάν η θερμοκρασία είναι πολλή χαμηλή δεν αντιδρά καθόλου, και εκλύεται στην ατμόσφαιρα μαζί με τα οξείδια του αζώτου. Γι' αυτό και υπάρχει ένα βέλτιστο πλαίσιο θερμοκρασίας για τη διαδικασία της Εκλεκτικής Μη-Καταλυτικής Αναγωγής των οξειδίων του αζώτου. Η αμμωνία πρέπει να προστίθεται στο απαέριο σε ποσότητα που αντιστοιχεί σε μέγεθος με τα περιεχόμενα οξείδια του αζώτου NO<sub>x</sub> των απαερίων. Η καλή ανάμειξη είναι πολλή βασική για να επιτευχθούν οι ιδανικές συνθήκες μείωσης. Οι περισσότερες Εκλεκτικές Μη-Καταλυτικές διαδικασίες Αναγωγής αντιστοιχούν σε μια διαφυγή αμμωνίας από 1 έως 2 ppm των απαερίων που διαφεύγουν από την καπνοδόχο.

### **2.6.3 Τεχνολογίες ελέγχου των οξειδίων του θείου SO<sub>x</sub>**

Οι εκπομπές οξειδίων του θείου από τις εφαρμογές καύσεως βιομάζας είναι σχετικά χαμηλές. Η βασική ένωση που σχηματίζεται είναι το μονοξείδιο του θείου SO, σε ποσότητα μεγαλύτερη από 95%. Οι εκπομπές σε διοξείδιο του θείου SO<sub>2</sub>, από τη χρήση βιομάζας και ειδικότερα όσον αφορά την περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο το ξύλο, δεν είναι αξιόλογες εξ' αιτίας του χαμηλού περιεχόμενου του ξύλου σε θείο. Αντίθετα όμως, όταν αντί για ξύλο χρησιμοποιούμε σαν καύσιμο το μίσχανθο, το φυτό *panicum virgatum* ή το άχυρο, οι εκπομπές είναι σημαντικές, γι' αυτό και είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν κάποιες τεχνολογίες γι' αυτόν περιορισμό των εκπομπών αυτών.

Πολλές είναι οι μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για την απαλλαγή των αερίων από το διοξείδιο του θείου SO<sub>2</sub>. Όμως, όσον αφορά τα απαέρια που προκύπτουν από εφαρμογές καύσης, στις οποίες οι συγκεντρώσεις σε διοξείδιο του θείου SO<sub>2</sub> είναι χαμηλότερες από 1000

ppm, η πιο κοινόχρηστη τακτική είναι η πλύση των απαερίων με νερό που περιέχει ασβεστόλιθο σε ειδικές πλυντρίδες ασβεστόλιθου. Τα απαέρια, από τα οποία πλέον έχουν απομακρυνθεί τα στερεά σωματίδια υπάμενης τέφρας, διέρχονται ενός πύργου ο οποίος συγχρόνως διέρχεται από νερό που περιέχει αριάνι και μόρια ασβεστόλιθου.

Στον πύργο, το διοξείδιο του θείου διαλύεται στο αριάνι και αντιδρά με τον ασβεστόλιθο, παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα  $\text{CO}_2$ , το οποίο εισέρχεται στο ρεύμα του αερίου σαθειούχο ασβέστιο  $\text{CaSO}_3$ . Το τελευταίο σχεδόν εξ' ολοκλήρου οξειδώνεται σε θειϊκό οξύ, μερικώς από την περίσσεια οξυγόνου στα απαέρια μέσα στον πύργο, και μερικώς στη δεξαμενή κράτησης των υγρών αποβλήτων, ή στον παχυντή, ή σε ένα επιπλέον δοχείο οξείδωσης, ωθούμενο με αέρα. Το αριάνι επανακυκλώνεται από τη δεξαμενή συγκράτησης. Ένα παράπλευρο ρεύμα πηγαίνει στον πυκνωτή, και σε ένα φίλτρο για την απομάκρυνση των στερεών. Τελικώς, το συγκρατηθέν διοξείδιο του θείου που έχει συγκρατηθεί, πρέπει να εγκαταλείψει το σύστημα σαν θειϊκό ή σαν θειούδες ασβέστιο, σε αυτά τα στερεά απόβλητα. Λεπτόκοκκος, καλής ποιότητας ασβεστόλιθος προστίθεται στη δεξαμενή συγκράτησης των υγρών αποβλήτων. Η πλυντρίδα λειτουργεί περίπου στη θερμοκρασία κορεσμού αδιαβατικά των εισερχόμενων απαερίων, η οποία είναι περίπου στους  $125^\circ\text{F}$ . Το καθαρισμένο πλέον απαέριο επαναθερμαίνεται στους  $175^\circ\text{F}$  ( $80^\circ\text{C}$ ), για τη διατήρηση της επίπλευσης των πλουμίων, και την παρεμπόδιση τη διάβρωση των αγωγών, συσσωρεύεται κατάντι του επαναθερμαντή, και τελικά εξάγεται απο την καμινάδα. Η περιεχόμενη υγρασία στο κατάλοιπο του αριάνι, μειώνεται με πάχυνση και μετέπειτα διήθηση σε κενό αέρα. Η πλάκα διήθησης συχνά αναμειγνύεται με ξηραμένη υπάμενη τέφρα από το ίδιο εργοστάσιο για να δημιουργήσει ένα ρεύμα στερεών αποβλήτων που έχει ένα ακόμα χαμηλότερο ποσοστό περιερχόμενης υγρασίας. Το τελικό αυτό μείγμα είναι πιο εύκολο να επεξεργαστεί και να αποθηκευτεί, καθώς πλέον οδεύει για τον τελικό του προορισμό, δηλαδή τους ειδικούς χώρους εναπόθεσης.

Η υγρή πλυντρίδα με ασβεστόλιθο είναι μια υγρή διεργασία απογύμνωσης. Παρόλα αυτά, έχουν αναπτυχθεί ξηρές διεργασίες, προκειμένου να αποφευχθούν οι επεξεργασίες των στερεών που προκύπτουν με την εφαρμογή των υγρών διεργασιών. Οι ξηρές διεργασίες παρουσιάζουν λιγότερες δυσκολίες όσον αφορά τη διάβρωση και τη διαβάθμιση και παράγουν ένα προϊόν αποβλήτων, το οποίο είναι ευκολότερο να διαχειριστεί κανείς μετέπειτα. Όλα αυτά τα συστήματα εισάγουν ξηρά σωματίδια αλκαλίων (δηλαδή ασβεστόλιθο, ενυδατωμένη άσβεστο, ανθρακικό νάτριο – ανθρακικό νάτριο ή διτανθρακικό νάτριο) στο ρεύμα των αερίων προκειμένου να απομακρύνουν το διοξείδιο του θείου  $\text{SO}_2$ . Τα σωματίδια που περιέχουν διοξείδιο του θείου, συλλαμβάνονται έπειτα στις συσκευές

συλλογής των σωματιδίων, τις οποίες πρέπει να διαθέτει το εργοστάσιο προκειμένου να συλλέγει την υπάμενη τέφρα. Με το ανθρακικό ασβέστιο  $\text{CaCO}_3$ , υψηλές αποδόσεις συλλογής διοξειδίου του θείου μπορούν να αποκτηθούν μόνο όταν εισάγουμε μεγάλες ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  στο σύστημα, για αυτό το λόγο η αύξηση των αντιδραστηρίων κοστίζει, σε αύξηση του φορτίου στο συλλέκτη των σωματιδίων, και αύξηση του όγκου των υγρών αποβλήτων που πρέπει να διατεθούν. Για αυτόν το λόγο, αν κάποιος χρησιμοποιήσει περισσότερο αντιδραστικό ανθρακικό νάτριο ή διτανθρακικό νάτριο άρα και πιο ακριβό, η ικανότητα συλλογής αυξάνει, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης αντιδραστικής ικανότητας αυτών των αλάτων.

Συστήματα που είναι συγχρόνως υγρά και ξηρά έχουν επίσης αναπτυχθεί σε αυτόν τον τομέα συνδυάζοντας τα χαρακτηριστικά από τη διαδικασία δύο ειδών συστημάτων. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα τέτοιου είδους συστήματα είναι αυτά του ξηρού ψεκασμού. Ταυτόχρονη προσρόφηση αερίων -όπως διοξείδιο του θείου  $\text{SO}_2$ , διοξειδίου του αζώτου  $\text{NO}_2$ , και υδροχλωρικού οξέος  $\text{HCl}$  -με απομάκρυνση της σωματιδιακής ύλης, μπορεί να επιτευχθεί σε υγρές πλυντρίδες αερίων. Εν τούτοις, οι υγρές πλυντρίδες είναι μια σχετικά ακριβή τεχνολογία, για αυτό και δε χρησιμοποιείται ευρέως σε μικρές εγκαταστάσεις χρήσης βιομάζας. Οι εγχυτήρες ασβεστολίθου χρησιμοποιούνται συχνά σε μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, για την καύση γαιάνθρακα. Παρόλα αυτά, η καύση σε ρευστοποιημένες κλίνες δεν εφαρμόζεται ακόμα ευρέως για την καύση υλικών από βιομάζα.

## **2.7 ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ**

Για επιλεγμένες χώρες μέλη της ΙΕΑ, οι μέγιστες εκπομπές που επιτρέπονται για τις εγκαταστάσεις καύσης παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες. Είναι εύκολο να συμπεράνουμε ότι τα όρια αυτά παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάλογα με τη χώρα και τις τεχνολογίες καύσης που κάθε φορά χρησιμοποιούνται.

Όσον αφορά τις χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η καθεμιά βασιζόμενη στις επιμέρους οδηγίες πλαίσια του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, καλείται να θεσπίσει τα δικά της άνω όρια επιτρεπόμενων εκπομπών.

Βασική κατευθυντήρια γραμμή αποτελεί η **Οδηγία 96/91/ΕΚ του** Ευρωπαϊκού Συμβουλίου με βάση την οποία θεσπίζεται ο κατάλογος των σημαντικότερων ρυπογόνων ουσιών για την ατμόσφαιρα και το νερό, από συγκεκριμένες δραστηριότητες, ανάμεσά τους και οι βιομηχανίες ενεργειακών δραστηριοτήτων, οι οποίες είναι του άμεσου ενδιαφέροντός στην προκειμένη. Επίσης η **Οδηγία 96/62/ΕΚ του** Ευρωπαϊκού Συμβουλίου καθορίζει τους

σημαντικότερους ρύπους που αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία και υποχρεώνει τις χώρες-μέλη να θεσπίσουν τα όρια, τους περιορισμούς και τους μηχανισμούς ελέγχου αυτών των ρύπων. Η μετέπειτα **Οδηγία 1999/30/ΕΚ** σχετικά με τον καθορισμό των οριακών τιμών για τις συγκεντρώσεις του SO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, Pb προκειμένου να αποφευχθούν τυχούσες επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τέλος με την **Οδηγία 2001/81/ΕΚ** καθορίζονται τα όρια εκπομπών για ρυπαντές που συμβάλλουν στο φαινόμενο της όξινης βροχής και της μείωσης της ζώνης του όζοντος, και τα οποία πρέπει να επιτευχθούν από τα κράτη μέλη έως το έτος 2010, βάσει συγκεκριμένων προγραμμάτων και δράσεων εκ μέρους κάθε χώρας.

*Πίνακας 2.7: Κατευθυντήριες γραμμές εκπομπών σύμφωνα με την Κοινοτική Οδηγία 2000/76/ΕΓ*

	Μεγάλες Εγκαταστάσεις Καύσεως (καθαρή βιομάζα και τουλάχιστον 50MWth)		Οδηγία καύσεως αποβλήτων	
	Σύνκαυση (6% O <sub>2</sub> )	Μεμονωμένα (6% O <sub>2</sub> )	Σύνκαυση (6% O <sub>2</sub> )	Μεμονωμένα (6% O <sub>2</sub> )
NO <sub>x</sub>	200	300	200	200
SO <sub>2</sub>	200	200	50	50
Σκόνη	30	30	10	10
Cd			0.05	0.05
Hg			0.05	0.05
Άθροισμα Βαρέων Μετάλλων			0.5	0.5
HCl			10	10
	Μεγάλες Εγκαταστάσεις Καύσεως (καθαρή βιομάζα και τουλάχιστον 50MWth)		Οδηγία καύσεως αποβλήτων	
	Σύνκαυση (6% O <sub>2</sub> )	Μεμονωμένα (6% O <sub>2</sub> )	Σύνκαυση (6% O <sub>2</sub> )	Μεμονωμένα (6% O <sub>2</sub> )
HF			1	1
Διοξίνες/Φουράνες			0.1	0.1
VOC			10	10
CO			50	50

Στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η νέα νομοθεσία που θα θεσπιστεί για τις εκπομπές θα απορρέει και θα βασίζεται στις κατευθυντήριες γραμμές για τις μεγάλες εγκαταστάσεις

## Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

καύσεως της Οδηγίας **2001/80/EG** καθώς και την **Οδηγία 2000/76/EG** που αφορά την καύση αποβλήτων. Η πρώτη από αυτές αφορά και τη βιομάζα, καθώς αυτή θεωρείται γεωργικό ή δασικό προϊόν. Οι κατευθυντήριες αυτές οδηγίες απεικονίζονται στον πίνακα 2.7.

Στους πίνακες 2.8 και 2.9 φαίνονται τα θεσπισμένα όρια εκπομπών για τα διάφορα είδη ενώσεων που είναι θεσπισμένα στην Αυστρία, τη Δανία, τη Φιλανδία και τη Γερμανία.

**Πίνακας 2.8: Θεσπισμένα Όρια εκπομπών στη Δανία[6]**

Θερμικό εξαγόμενο προϊόν (MW)	CO (ppm)	Μικροσωματίδια mg/m <sup>3</sup> ο
Κάσιμα από ξύλο (κομμάτια ξύλου,πριονίδια κτλ)		
0.12-1.0	-	300
>1.0	Συνήθως 500	40/100
Άχυρο (10% O <sub>2</sub> )		
<1.0	-	-
>1.0	500	40

**Πίνακας 2.9: Φιλανδία.Θεσπισμένα Όρια εκπομπών για εγχώρια καύσιμα (ξύλο, τύρφη, άχυρο, υπολείμματα)[6]**

Θερμικό εξαγόμενο προϊόν (MW)	NO <sub>x</sub> (mg/MJ)	SO <sub>2</sub> (mg/MJ)	Μικροσωματίδια (mg/MJ)
1-5	-	-	200
5-50	-	-	85-4/3(P5)
50-300	150	140	50
>300	50	140	30

Ο πίνακας 2.10 παρουσιάζει μια γενικότερη εικόνα των ορίων των εκπομπών τα οποία μπορούν να εφαρμοστούν σε εγκαταστάσεις βιοενέργειας στην Ολλανδία. Με τον όρο NER αναφέρονται οι κατευθυντήριες γραμμές στην Ολλανδία. Συγκεκριμένα οι παραπάνω κατευθυντήριες γραμμές έχουν διαφορετική εφαρμογή στην καύση καθαρών καυσίμων ξύλου και στην πυρόλυση, όπως δείχνει και ο παρακάτω πίνακας. Με τον όρο BLA αναφέρονται οι εκπομπές που μεταφέρονται με τον αέρα από τις μονάδες αποτέφρωσης των αποβλήτων. Με τον όρο BEES A αναφέρονται οι εκπομπές από τις μεγάλες βιομηχανίες καύσης. Και με τον όρο LCP μεμονωμένη καύση

βιομάζας σε μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης.

Πίνακας 2.10: Συνοπτικός ορίων εκπομπών για καθαρά καύσιμα στην Ολλανδία [6]

	NER	NER (καύση καθαρών καυσίμων ξύλου)	NER πορόλωση	BLA	BEES A	Ευρώπη μεμονωμένη καύση βιομάζας)	(LCP
NO <sub>x</sub>	200	400	39	70	133	200	
Σκόνη	10	100(<0,5MW <sub>th</sub> )	2,8	5	13	20	
		50(<0,5-1,5MW <sub>th</sub> )					
		25(1,5-5,0MW <sub>th</sub> )					
SO <sub>2</sub>	200	-	22	40	133	133	
Cd	0.2	-	0,02	0,05	-		
Hg	0.2	-	0,02	0,05	-		
Άθροισμα Βαρέων Μετάλλων	25.4	-	0,6	1	-		
HCl	30	-	5,6	10	-		
	NER	NER (καύση καθαρών καυσίμων ξύλου)	NER πορόλωση	BLA	BEES A	Ευρώπη μεμονωμένη καύση βιομάζας)	(LCP
HF	5	-	-		-		
Διοξίνες/Φ ουράνες	Min.	-	0,05		-		
VOC	20-150	-	6	10	-		
NH <sub>3</sub>	200	-	5	-	-		
CO	-	250	-	50	-		

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **3 ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

#### **3.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Αυτό το κεφάλαιο, αναφέρεται στα στερεά υπολείματα που προκύπτουν από τις θερμοχημικές μεθόδους επεξεργασίας της βιομάζας, ήτοι τα διάφορα είδη τέφρας. Αρχικά θα γίνει διαχωρισμός στα διάφορα είδη τέφρας που προκύπτουν και των χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν αυτά. Επειτα θα γίνει αναφορά στους μηχανισμούς σχηματισμού της, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη κάθε φορά τεχνολογία, και θα επισημανθούν οι διαφορές που προκύπτουν. Εν συνεχεία θα εξεταστούν λεπτομερώς οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της τέφρας, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία προβλημάτων τόσο στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται από τις παραπάνω μεθόδους, όσο και στο περιβάλλον από πιθανή διάθεσή τους σε αυτό. Κατά συνέπεια το επόμενο στάδιο, θα περιλαμβάνει τους τρόπους με τους οποίους η μετέπειτα χρησιμοποίηση της τέφρας και η επεξεργασία της θα γίνεται με περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο.

#### **3.2 ΓΕΝΙΚΑ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΙΣ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Παρακάτω θα αναλυθούν διεξοδικά οι μηχανισμοί παραγωγής της τέφρας, ανάλογα με τη θερμοχημική μέθοδο που κάθε φορά ακολουθείται. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην καύση, όπου θα εξετασθούν οι επιμέρους μηχανισμοί από την καύση σε εσχάρες, σε ρευστοποιημένες κλίνες, ή από τη χρήση κονιοποιημένων καυσίμων.

Αναλόγως θα εξετασθούν και οι μηχανισμοί παραγωγής της τέφρας από την αεριοποίηση και από την πυρόλυση.

##### **3.2.1 Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας κατά την καύση**

Τα στοιχεία που δημιουργούν την τέφρα υπάρχουν στη βιομάζα **σαν άλατα**, ενωμένα στην αλυσίδα του άνθρακα (που εμπεριέχεται στην τέφρα), ή είναι παρόντα **σαν ανόργανες ουσίες** από τις ακαθαρσίες ή και τις αργίλους που εισάγονται στα καύσιμα βιομάζας κατά τη διάρκεια της συγκομιδής και της μεταφοράς τους. Τα συστατικά της εγγενούς τέφρας είναι ομογενώς διεσπαρμένα μέσα στο καύσιμο και είναι πολύ περισσότερο κινητικά από τα συστατικά της τέφρας που συμπαρασύρεται, για αυτό και είναι πιο πτητικά και ανά πάσα στιγμή έτοιμα να αντιδράσουν στο καιγόμενο εξανθράκωμα [46].

Κατά τη διάρκεια της καύσης, ένα κλάσμα συστατικών που δημιουργούν την τέφρα, αεριοποιείται και μεταπίπτει στην αέρια φάση. Το κλάσμα αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των καυσίμων, την αέρια ατμόσφαιρα, και την τεχνολογία καύσης που κάθε



φορά χρησιμοποιείται. Επί παραδείγματι, υψηλές θερμοκρασίες καύσης σε μία αναγωγική ατμόσφαιρα έχει αναφερθεί ότι ευθύνονται για την πτητικοποίηση των σχετικά βαρέων μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος Zn, ο μόλυβδος Pb, και το κάδμιο Cd [48].

Σε αναγωγικές συνθήκες και σε υψηλές θερμοκρασίες εντός και στην επιφάνεια του καιόμενου εξανθρακώματος, ακόμα και ένα μικρό κλάσμα που είναι παρόν σαν δύστηκτα οξείδια όπως το  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , και  $\text{MgO}$  μπορούν να μετατραπούν σε πιο πτητικά όπως τα  $\text{SiO}$ ,  $\text{Ca}$  και  $\text{Mg}$ , και να εξαερωθούν. Αυτά τα στοιχεία, όταν απελευθερώνονται από το εξανθράκωμα σαν ατμοί, σχηματίζουν μικρά πρωτογενή σωματίδια στα οριακά στρώματα της στοιβάδας των καιόμενων σωματιδίων εξαιτίας της επανοξείδωσης και της επακόλουθης πυρήνωσης [49]. Αυτός ο μηχανισμός προκαλείται, όταν τα πτητικά συστατικά μεταφέρονται από την αναγωγική ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του καιόμενου εξανθρακώματος μέσω του οριακού στρώματος στις περιβάλλουσες οξειδωτικές αέριες συνθήκες του κλιβάνου.

Το μοντέλο του χημικού ισοζυγίου, υποδεικνύει ότι ο ψευδάργυρος Zn πρέπει επίσης να ακολουθεί έναν τέτοιο μηχανισμό, εξαιτίας του πτητικού μεταλλικού, αλλά δύστηκτου οξειδωτικού συστατικού του. Εξαιτίας της υψηλής πτητικότητας του καδμίου Cd και του μόλυβδου Pb, ακόμα και σε μία οξειδωτική ατμόσφαιρα, αυτά τα δύο μέταλλα συμπεριφέρονται διαφορετικά από ότι ο ψευδάργυρος Zn. Ανάλογα με τη θερμοκρασία του κλιβάνου, ο μόλυβδος Pb και το κάδμιο Cd θα εξέλθουν του εξωτερικού στρώματος, και θα εισέλθουν στο περιβάλλον του κλιβάνου στην αέρια φάση τους μαζί με άλλα πτητικά στοιχεία όπως το χλώριο Cl, το θείο S και το κάλλιο K[50].

Τα πρωτογενή σωματίδια που σχηματίζονται με εξάτμιση και επακόλουθη πυρήνωση, στο οριακό στρώμα, είναι πολύ μικρά σε μέγεθος από 5 έως 10nm, αλλά κατά την πορεία τους μέσα στα απαέρια μεγαλώνουν με σύμπτηξη, συσσωμάτωση και συμπύκνωση [49]. Αυτά τα σωματίδια σχηματίζουν τη βάση της λεπτόκοκκης υπάμενης τέφρας, μεγέθους  $<1\mu\text{m}$ . Τα μη πτητικά συστατικά της τέφρας που παραμένουν στο εξανθράκωμα λιώνουν και προσκολούνται εντός και στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη χημική σύσταση των σωματιδίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται κατάλοιπα σωματιδίων τέφρας – σαν ιζήματα-, με μεγάλο εύρος στη σύνθεση, στη μορφή και στο μέγεθος, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των γονικών ανόργανων ουσιών. Ανάλογα με την πυκνότητα, και το μέγεθος των σωματιδίων που μένουν σαν κατάλοιπα, την τεχνολογία καύσης, και την ταχύτητα των απαερίων, ένα μέρος αυτών θα παρασυρθεί από τα απαέρια και θα σχηματίσει χονδρόκοκκα μόρια υπάμενης τέφρας, ενώ το υπόλοιπο μέρος θα μείνει στις εσχάρες και θα σχηματίσει την τέφρα του πυθμένα. Σε αντίθεση με τα λεπτόκοκκα μόρια, από τα πτητικά συστατικά της τέφρας, τα αδρόκοκκα σωματίδια της τέφρας έχουν μεγαλύτερο μέγεθος,

συνήθως μεγαλύτερο από 5 $\mu$ m [51,52].

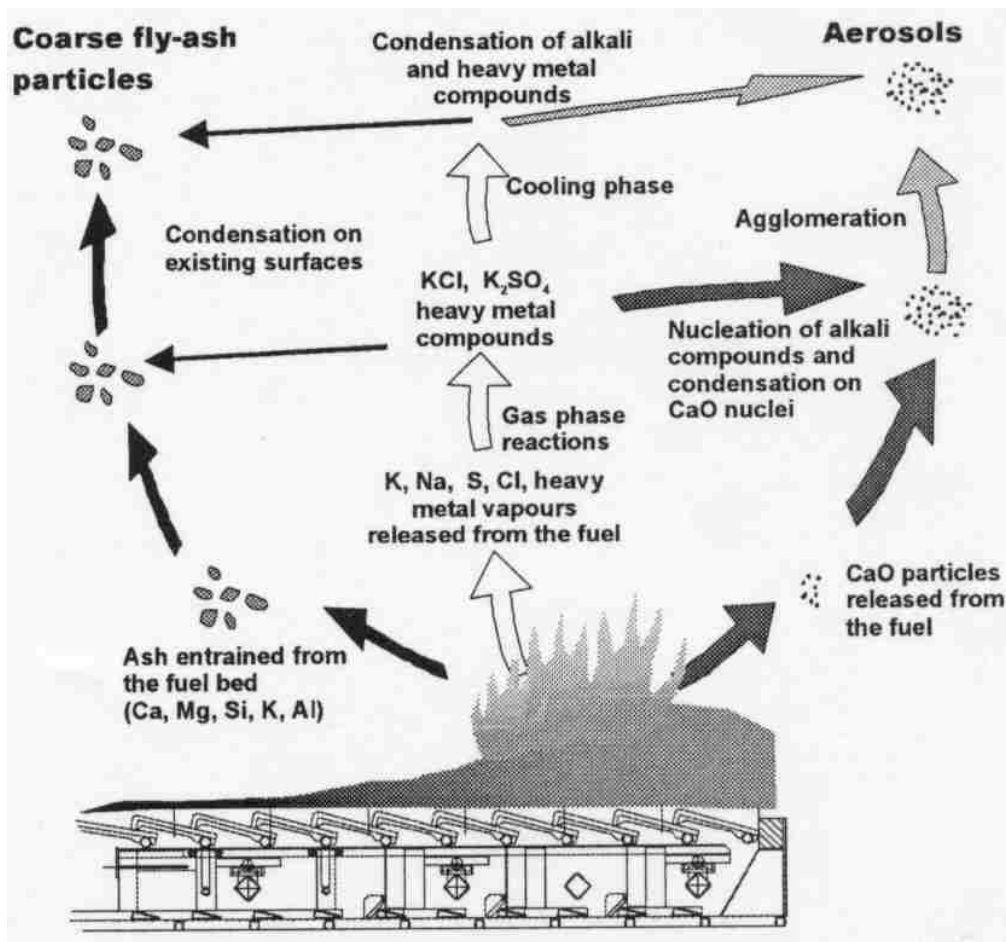
Όταν τα απαέρια ψυχθούν στον εναλλάκτη θερμότητας, ατμοί των πτητικών ουσιών συμπυκνώνονται ή αντιδρούν στην επιφάνεια των προυπαρχόντων σωματιδίων της τέφρας των απαερίων. Εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των λεπτόκοκκων σωματιδίων σε σύγκριση με αυτή των χονδρόκοκκων, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που συμπυκνώνονται ή αντιδρούν, αυξάνονται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι απαντώνται μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε αερολύματα από εργοστάσια καύσης [48, 51].

Εάν η συγκέντρωση των ανόργανων ατμών στα απαέρια και ο ρυθμός δροσισμού στον εναλλάκτη θερμότητας είναι και τα δύο υψηλά, μπορεί να επέλθει υπερκορεσμός αυτών των ατμών, προκαλώντας το σχηματισμό νέων σωματιδίων με πυρήνωση. Στην καύση της βιομάζας το πιο άφθονο πτητικό στοιχείο είναι το κάλλιο K, που προέρχεται από την εγγενή τέφρα (το κάλλιο στην παρασυρόμενη τέφρα είναι τυπικά παρόν σαν ένα πολύ σταθερό ανόργανο πυριτικό άλας και δε θα εξατμιστεί). Σύμφωνα με το χημικό ισοζύγιο, το εξατμιζόμενο κάλλιο παρουσιάζεται συνήθως σαν KCl ή KOH σε υψηλές θερμοκρασίες στα απαέρια. Όσο η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται, το χλώριο και το υδροξείδιο μετατρέπονται σε θειϊκό άλας με ομογενή αντίδραση στην αέρια φάση. Το αέριο K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, έχει πολύ χαμηλή πίεση ατμών και μετατρέπεται σε υπερκορεσμένο αμέσως μετά που σχηματίζεται, σχηματίζοντας ακολούθως μεγάλους αριθμούς νέων πρωτογενών σωματιδίων ομογενή πυρήνωση. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τους συντελεστές της αέριας κινητικής, ο σχηματισμός K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δεν ακολουθεί πάντα ένα ισοζύγιο, και μόνο ένα μέρος του καλλίου στην αέρια φάση μετατρέπεται [47]. Το μέρος του αερίου καλλίου που δεν μετατρέπεται σε θειϊκά άλατα, είτε με πυρήνωση θα μετατραπεί σε KCl ή K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είτε θα συμπυκνωθεί σε προϋφιστάμενα σωματίδια σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι το K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Επιπροσθαίτως, όσο ο χρόνος προχωρεί στα απαέρια το στερεό KCl ή K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> των σωματιδίων υπόκειται ετερογενείς αντιδράσεις με το SO<sub>2</sub> (που είναι αέριο) και σχηματίζει στερεό K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Αυτή η αντίδραση μπορεί να επιφέρει διάβρωση που προκαλείται από μικρότερα σωματίδια, που περιέχουν χλωριούχο κάλλιο KCl, συμμετέχοντας στην θερμαγωγή επιφάνεια των εναλλακτών θερμότητας. Η θείωση του KCl, απελευθερώνει διαβρωτικό χλώριο, το οποίο μπορεί να αντιδρά καταλυτικά με την επιφάνεια του εναλλάκτη θερμότητας, με το μηχανισμό ενεργής οξείδωσης [53].

Οι παραπάνω περιγραφόμενες διεργασίες απεικονίζονται παραστατικότερα στο Σχήμα 3.1 που ακολουθεί.

### 3.2.1.1 Καυστήρες με εσχάρες - Grate-fired combustors [15]

Η αρχική πρόθεση, σε αυτού του είδους τους καυστήρες, είναι η ανάκτηση της πλειοψηφίας της τέφρας στην εσχάρα, από την οποία θα απομακρυνθεί χειροκίνητα ή μηχανικά. Μια σημαντική ποσότητα της τέφρας θα απελευθερωθεί από την κλίνη σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας που θα συμπαρασυρθεί στα αέρια της καύσης ή με τη μορφή ατμών και ήπιων καυσαερίων.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα των βασικών διεργασιών που αφορούν την ιπτάμενη τέφρα και την απελευθέρωση αερολυμάτων από την καύση του ξύλου σε εσχάρες [19]

Η παραπάνω εικόνα δείχνει το σχήμα των αντιδράσεων και του σχηματισμού των αερολυμάτων, τα οποία θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα επί και άνωθεν της ρευστοποιημένης κλίνης. Το διάγραμμα δείχνει τη ρευστοποιημένη κλίνη πάνω στην εσχάρα, με τον παρεχόμενο υπόγειο αέρα. Σε αυτήν την περίπτωση το καύσιμο εισάγεται από τη δεξιά πλευρά στο διάγραμμα, ξηραίνεται και έπειτα αναφλέγεται. Τα καίόμενα πτητικά συστατικά του ξηρού καυσίμου απελευθερώνονται έπειτα, και δημιουργείται μια φλόγα πάνω από την ρευστοποιημένη κλίνη. Όταν το καύσιμο απελευθερώσει όλο τις πτητικές ύλες του, η φλόγα αργοσβήνει και η πίσσα του καυσίμου καταστρέφεται με τη φωτιά. Εξ' αιτίας του γεγονότος ότι

τα καύσιμα βιομάζας έχουν υψηλό πτητικό περιεχόμενο, η ζώνη καύσεως της πίσσας είναι σχετικά μικρή. Το βάθος της κλίνης θα μειώνεται κατά τη διάρκεια καύσεως του καυσίμου, αφήνοντας ένα στρώμα από χονδρόκοκκα σωματίδια τέφρας στην εσχάρα. Η μεγαλύτερη θερμοκρασία στη ρευστοποιημένη κλίνη και στη σταθερή κλίνη είναι της τάξεως των 1000-1200°C, και ο γενικότερος χρόνος παραμονής στην κλίνη είναι σχετικά μεγάλος, της τάξεως των μερικών λεπτών, ανάλογα του μεγέθους της εσχάρας και του βάθους της κλίνης.

Αναλόγως της σύνθεσης της τέφρας και της επικρατούσας θερμοκρασίας της κλίνης, είναι πιθανόν ότι θα συμβούν σε ένα βαθμό, τήξη και πυροσυσσωμάτωση της τέφρας. Αυτό συχνά επιτείνεται από τη μη επαρκή κατανομή του καυσίμου στις εσχάρες. Εάν ο βαθμός της ανάμειξης της τέφρας είναι υπερβολικός, σχετικά μεγάλα συσσωματώματα τέφρας μπορεί να σχηματιστούν, και αυτό μπορεί να παρεμποδίσει την κατανομή του αέρα της καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη, και ίσως επηρεάσει της πίσσα και την ποιότητα των αερίων και των εκπομπών που παράγονται από τα αέρια.

Η τέφρα από την κλίνη περιλαμβάνει μερικώς αναμεμειγμένα και συσσωματωμένα υλικά, και τα μεγάλα εξωγενή σωματίδια της τέφρας. Η σύνθεση της τέφρας της κλίνης είναι συνήθως όμοια σχεδόν με την τέφρα από τα καύσιμα, αν και μερικές φορές μπορεί να μειωθεί σε πιο πτητικά ανόργανα είδη, όπως το κάλλιο.

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια της υπάμενης τέφρας είναι κατά κύριο λόγο μικρά κομμάτια τέφρας με αεροδυναμική διάμετρο έως 1mm περίπου, τα οποία συμπαρασύρονται με την προς τα άνω ροή του αέρα της καύσης και των αερίων, και μεταφέρονται ανοδικά στην κάμινο. Η χημική σύνθεση της χονδρόκοκκης υπάμενης τέφρας είναι κανονικά όμοια με αυτήν της τέφρας από την κλίνη, όμως συχνά υπάρχει ένας βαθμός συμπύκνωσης των πτητικών ανόργανων ουσιών, ιδιαίτερα των θεικών αλάτων των αλκαλικών μετάλλων, στην επιφάνεια των σωματιδίων της χονδρόκοκκης υπάμενης τέφρας.

Από τις έρευνες, επί τριών καυσίμων ξύλου σε συνθήκες καύσης σταθερής κλίνης, διεξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα [19] :

- Η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων της υπάμενης τέφρας αναφέρεται και στο λεπτόκοκκο και στο χονδρόκοκκο κλάσμα, με το μεγαλύτερο αδρόκοκκο υλικό να έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 1μm, και με μέγιστο μέγεθος σωματιδίων 200-500μm, και με μέγιστο του μεγέθους των αερολυμάτων της τάξεως μικρότερου του 1μm.
- Στη συνολική συγκέντρωση υπάμενης τέφρας στα απαέρια, επικρατεί η παραγωγή χονδρόκοκκης υπάμενης τέφρας από την τέφρα της κλίνης που συμπαρασύρεται στα αέρια της καύσης. Αυτό επηρεάζεται από το περιεχόμενο τέφρας του καυσίμου, το φορτίο του λέβητα, και τις παραμέτρους λειτουργίας των εσχάρων.

- Οι συγκεντρώσεις αερολυμάτων στα απαέρια, και η σύνθεση των σωματιδίων τους, επηρεάζεται κυρίως από τη χημική σύνθεση των καυσίμων, π.χ. τα επίπεδα των πτητικών ουσιών κυρίως των αλκαλικών μετάλλων και των βαρέων πτητικών καθώς και τη συγκέντρωση σε ασβέστιο των πολύ λεπτών σωματιδίων που περιέχονται στο καύσιμο.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η τετηγμένη μάζα και η ανάμειξη των συστατικών τέφρας εντός της κλίνης, είναι θέματα με μεγάλη πρακτική σημασία. Αυτό μπορεί να συμβεί σχεδόν αστραπιαία, και συνήθως συνδέεται με τη μη επαρκή διανομή των καυσίμων, ή με τις ακαθαρσίες που κατακρίνιζονται από τις ανώτερες επιφάνειες του κλιβάνου.

Αυτό δημιουργεί περιοχές της κλίνης που έχουν μεγάλο βάθος, έχουν μικρή κατανομή αέρα της καύση και για το λόγο αυτό οι διεργασίες τείνουν να λαμβάνουν χώρα εν θερμώ. Ο σχηματισμός στερεών συσσωματωμάτων τέφρας πάνω στις κλίνες μπορεί περαιτέρω να ανακατευθεί με τον κατανεμημένο αέρα, και αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων. Αυτό μπορεί να αποτελέσει αιτία για πολύ φτωχές συνθήκες καύσης, να αυξήσει τις ταχύτητες του αέρα της καύσης μέσω των ανεπιρρέαστων τομέων στην εσχάρα, και επομένως να αυξήσει τα επίπεδα της τέφρας που μεταφέρεται. Ο σχηματισμός μεγάλων αναμεμειγμένων συσσωματωμάτων τέφρας μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στην απομάκρυνση της τέφρας από την κλίνη, και προβλήματα στα κατάντι στο σύστημα επεξεργασίας της τέφρας.

### **3.2.1.2 Καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης-Fluidised bed combustors [15]**

Τα υπολείμματα τέφρας από τους καυστήρες ρευστοποιημένες κλίνης είναι βασικά δύο τύπων:

- Τα υλικά της υπάμενης τέφρας που μεταφέρονται από τον καυστήρα, τα οποία απαντώνται στον εξοπλισμό του συστήματος ελέγχου της σωματιδιακής ύλης. Αυτές οι ουσίες γενικά αποτελούνται από μικρότερα σωματίδια τέφρας του καυσίμου, και σωματίδια χαλαζιακής άμμου ή υδροξείδιο του ασβαστίου και θειικών αλάτων του ασβεστίου, που έχουν διαχωρισθεί με καθίζηση από την κλίνη. Η μεγάλη πλειοψηφία της τέφρας που απορρίπτεται από τις ρευστοποιημένες κλίνες είναι αυτής της μορφής.
- Τα μεγαλύτερα σωματίδια της τέφρας που συγκρατούνται στον κλίβανο και απομακρύνονται περιοδικά μέσω των αποχετευτικών αγωγών της κλίνης. Αυτά συνήθως αποτελούνται από συσσωματωμένη τέφρα των καυσίμων και υλικά της κλίνης, και ρύπους εναποθέσεων που αποκολλούνται από τις επιφάνειες της εστίας.

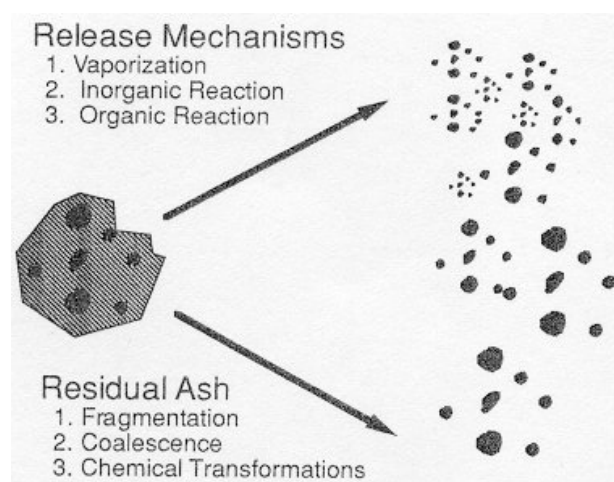
### **3.2.1.3 Καυστήρες κονιοποιημένων καυσίμων-Pulverised fuel combustion systems**

Στα συστήματα καύσης κονιοποιημένων καυσίμων, γίνεται έγχυση του λειοτριβημένου καυσίμου μαζί με την πλειονότητα του αέρα της καύσης, μέσω καυστήρων που είναι αναρτημένοι και τοποθετημένοι στα τοιχώματα της εστίας. Τα συγκεκριμένα συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως σε πολύ μεγάλους λέβητες σύνκαυσης βιομάζας με άλλα στερεά καύσιμα (π.χ. γαιάνθρακα) για την παραγωγή ενέργειας.

Σε αυτές τις εγκαταστάσεις, οι θερμοκρασίες της φλόγας είναι σχετικά πολύ υψηλές της τάξεως των 1200-1600°C, και οι χρόνοι παραμονής σχετικά σύντομοι της τάξεως των μερικών δευτερολέπτων. Οι πρωταρχικοί προβληματισμοί, αφορούν τα χαρακτηριστικά της τέφρας από την ανάμειξη της βιομάζας με τα άλλα καύσιμα όπως το γαιάνθρακα.

Από τα αποτελέσματα σχετικής έρευνας που διεξήχθη από τον Skrifvars et al.(2004) [17], η χημική ανάλυση των κλασμάτων της υπάμενης τέφρας που συλλέχθηκε από τις ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης, σε ένα εύρος μεγέθους έως 10 μm, υπέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των περισσότερο πτητικών ανόργανων στοιχείων, π.χ. των συστατικών του K, του νατρίου Na και του χλωρίου Cl μειώνονται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, υποδεικνύοντας ότι η αεριοποίηση των πιο πτητικών ουσιών στις επιφάνειες των λεπτών σωματιδίων υπάμενης τέφρας λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Η συγκέντρωση των λιγότερο πτητικών ουσιών π.χ. των συστατικών του Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, και του φωσφόρου P αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων.

Ένα γενικευμένο σχήμα αντίδρασης, το οποίο επιχειρεί να περιγράψει τις βασικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στις φλόγες των πολτοποιημένων καυσίμων φαίνεται στο σχήμα 3.2.



**Σχήμα 3.2:** Απεικόνιση της κατάληξης των ανόργανων υλικών στα στερεά καύσιμα κατά διαδικασία της καύσης [24]

Σε αυτήν την περίπτωση, τα αρχικά στερεά σωματίδια των καυσίμων φαίνονται στην αριστερή πλευρά του σχήματος, και τα σωματίδια της παραγόμενης τέφρας στη δεξιά πλευρά του σχήματος. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει παραπάνω, τα ανόργανα υλικά στα καύσιμα βιομάζας απαντώνται σε ένα πλήθος εγγενών και εξωγενών μορφών, και αυτό έχει μεγάλη επίπτωση στην συμπεριφορά που έχουν στη φλόγα.

Στο παραπάνω σχήμα, οι βασικές διαδικασίες μετατροπής θεωρείται ότι ανήκουν σε δύο βασικούς τύπους:

- *Μηχανισμοί απελευθέρωσης*, που περιλαμβάνουν την εξάτμιση των πτητικών ανόργανων υλών -αρχικά των αλκαλικών μετάλλων- τη θερμική ή μηχανική αποσύνθεση των ανόργανων ουσιών, τους χημικούς μηχανισμούς αποσύνθεσης που έχουν σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση των συστατικών του θείου και των αλογόνων, και την δι' απαγωγής απελευθέρωση των λεπτών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της ταχείας αποπτητικοποίησης των σωματιδίων των καυσίμων. Αυτοί οι μηχανισμοί απελευθέρωσης τείνουν να είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή αναθυμιάσεων με σωματίδια μικρότερων του 1μm και των ανόργανων ατμών, και των πολύ λεπτών σωματιδίων αερολυμάτων στα απαέρια.
- *Τις διεργασίες που ευθύνονται για την παραγωγή υπολλειμμάτων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας*, περιλαμβάνουν τη θερμική ή χημική θραύση των ανόργανων σωματιδίων, την τήξη ή μερική τήξη και συγχώνευση των ανόργανων ενδοσωματιδιακών ουσιών και τέλος χημικές αντιδράσεις αποσύνθεσης. Αυτές οι διεργασίες τείνουν να παράγουν μεγαλύτερα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας.

Εν κατακλείδι, θα μπορούσαμε να πούμε ότι όσον αφορά τη σύνκαυση της βιομάζας με το γαιάνθρακα, τα μεγαλύτερα προβλήματα που απαντώνται σχετίζονται με το σχηματισμό ρυπογόνων ιζημάτων και με την απόδοση του εξοπλισμού για τη συλλογή της σωματιδιακής ύλης.

#### **3.2.1.4 Είδη της Σχηματιζόμενης Τέφρας από τις Θερμοχημικές Μεθόδους Επεξεργασίας της Βιομάζας [6]**

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, τρία είναι τα βασικά είδη τέφρας που σχηματίζονται από τις διεργασίες της καύσης:

**Η τέφρα του ποθμένα:** Είναι το κλάσμα της τέφρας που παράγεται στις εσχάρες και στον πρωτεύοντα θάλαμο καύσης. Συχνά αναμειγνύεται με ανόργανες ακαθαρσίες που περιέχονται στα καύσιμα της βιομάζας, όπως για παράδειγμα άμμο, πέτρες ή χώμα σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης. Αυτού του είδους οι ακαθαρσίες μπορούν να προκαλέσουν το

σχηματισμό κλίνκερ (εξ' αιτίας της μείωσης του σημείου τήξης).

**Η ιπτάμενη τέφρα των κυκλώνων:** Αποτελείται από λεπτά και κυρίως ανόργανα σωματίδια πυροσσωματωμένης τέφρας που μεταφέρονται με τα απαέρια και συμμετέχουν στη δευτερεύουσα ζώνη καύσης στους λέβητες και κυρίως στους κυκλώνες οι οποίοι τοποθετούνται όπισθεν της μονάδας καύσης. Αυτό το κλάσμα της τέφρας αποτελείται κυρίως από χονδρόκοκκα σωματίδια.

**Η ιπτάμενη τέφρα των φίλτρων:** Είναι το δεύτερο και λεπτότερο κλάσμα τέφρας που κατακαθίζει στα ηλεκτροστατικά φίλτρα, και στα σακκόφιλτρα με μορφή συμπυκνωμένης τέφρας, στα απαέρια των μονάδων συμπύκνωσης. Σε μικρής κλίμακας μονάδες, χωρίς αποδοτικές μονάδες κατακρήμνισης της τέφρας, αυτό το κλάσμα της τέφρας εκλύεται με τα απαέρια. Ένα μικρό μέρος από την τέφρα των φίλτρων παραμένει στα απαέρια και εκλύεται σε σκόνη – ανάλογα με την τεχνολογία που κάθε φορά χρησιμοποιείται. Το τελευταίο αυτό κλάσμα αποτελείται από αερολύματα.

Στον πίνακα 3.1 φαίνεται η κατανομή των τριών ειδών της τέφρας ανάλογα με την πρώτη ύλη βιομάζας που κάθε φορά χρησιμοποιείται. Τα δεδομένα από τους φλοιούς δέντρων και τα κομμάτια ξύλου είναι από κλιβάνους κάυσεως με εσχάρες. Τα δεδομένα για τα πριονίδια προέρχονται από κλιβάνους με προσθήκης πρωτεύοντα αέρα. Τα δεδομένα από τα δημητριακά και το άχυρο είναι από καυστήρες τύπου πούρου. Όλοι οι κλιβανοί θεωρείται ότι είναι εξοπλισμένοι με κυκλώνες, οι οποίοι επακολουθούνται από ένα δεύτερο αποτελεσματικότερο σύστημα καθίζησης για τη σκόνη.

*Πίνακας 3.1: Ποσοστά των τριών ειδών τέφρας επί της συνολικής ποσότητας [54,55,56]*

Καύσιμο βιομάζας Κλάσμα Τέφρας	Φλοιοί Δέντρων	Κομμάτια Ξύλου	Πριονίδια	Δημητριακά και καλάμια
Τέφρα του πυθμένα	65-85	60-90	20-30	80-90
Ιπτάμενη Τέφρα των κυκλώνων	10-25	10-30	50-70	2-5
Ιπτάμενη Τέφρα των φίλτρων	2-10	2-10	10-20	5-15



### **3.2.2 Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας στην αεριοποίηση [15]**

Η φύση και η συμπεριφορά των ανόργανων συστατικών της βιομάζας, έχει θεμελιώδη σημασία, τόσο για τους σχεδιαστές όσο και για τους ανθρώπους που λειτουργούν τις μονάδες αεριοποίησης της βιομάζας. Τα σημαντικότερα θέματα που συνδέονται με την τέφρα από τις μονάδες αεριοποίησης, και τα πιθανά προβλήματα τείνουν να είναι όμοια, με αυτά που προκύπτουν και από τις μονάδες καύσης. Ορισμένα από αυτά είναι επί παραδείγματι:

- Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων τέφρας, που προέρχεται από την τήξη ή τη μερική τήξη των συστατικών της τέφρας μπορεί να οδηγήσει σε μικρή κατανομή του αέρα και δυσκολίες στην απομάκρυνση της τέφρας από το σύστημα.
- Ο σχηματισμός εναποθέσεων τέφρας στην εστία και στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας.
- Η δυνατότητα αύξησης των ποσοστών διάβρωσης στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τα καύσιμα.
- Η μεταφορά σωματιδιακής ύλης και στοιχείων που περιλαμβάνουν άζωτο, θείο και χλώριο, μαζί με συμπυκνώσιμες ουσίες, μέσα στους εναλλάκτες θερμότητας και στα συστήματα καθαρισμού των αερίων.
- Η χρήση και η εναπόθεση των στερεών υπολλειμμάτων από καθαυτές τις εγκαταστάσεις

### **3.2.3 Μηχανισμοί και διαδικασία σχηματισμού της τέφρας στην πυρόλυση [15]**

Από τις έρευνες που έχουν γίνει, μέχρι σήμερα, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση σαν πρώτη ύλη, της βιομάζας με μεγάλα περιεχόμενα τέφρας όπως τα καλάμια, άλλα γεωργικά υπολλείμματα ή στερεά απόβλητα που περιέχουν σημαντικά ποσοστά εξωγενών ανόργανων ουσιών, ίσως παρουσιάσει προβλήματα στη λειτουργία των μεγάλων βιομηχανικών μονάδων, και πιθανόν με την ποιότητα των προϊόντων και των υπολλειμμάτων από την όλη διαδικασία. Αλλά αυτός ο τομέας δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί και διερευνηθεί ενδελεχώς από βιομηχανικής άποψης.

Στα περισσότερα συστήματα πυρόλυσης, οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι σχετικά μέσες. Έχει βρεθεί στο εργαστήριο ότι το περιεχόμενο οργανικό προϊόν στη βιομάζα τείνει να ανακτηθεί μέσα στο εξανθράκωμα, και δεν απελευθερώνεται στην αέρια φάση ή στη φάση των ατμών σε επαρκείς ποσότητες για να δημιουργήσει επικαθήσεις τέφρας ή άλλα λειτουργικά προβλήματα στον αντιδραστήρα ή στον εξοπλισμό συλλογής των αερίων.

Σε πειράματα που έγιναν σε μικρές ρευστοποιημένες κλίνες πυρόλυσης, έχει αποδειχθεί ότι οι πρώτες ύλες που είχαν υψηλό ποσοστό περιεχόμενης τέφρας, απέδωσαν μικρή σχετικά παραγωγή βιοελαίων, γενικά μικρότερη του 50%. Μείωση της περιεχόμενης τέφρας και ειδικότερα των επιπέδων των αλκαλικών μετάλλων, με έκπλυση των καυσίμων πριν την

πυρόλυση, είχε σαν αποτέλεσμα αύξηση της παραγωγής των υγρών καυσίμων, έως και 60% και πλησιέστερα στα αναμενόμενα επίπεδα για τα χαμηλού περιεχομένου σε τέφρα υλικά από βιομάζα.

Υπήρχε επίσης ένας προβληματισμός για την πιθανή συσσωμάτωση σωματιδίων στις κλίνες, όπου γίνεται η πυρόλυση. Το ενδιαφέρον ήταν το ίδιο με αυτούς που περιγράφηκαν για την καύση και την αεριοποίηση. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι θερμοκρασίες σύντηξης των σωματιδίων της τέφρας από βιομάζα, και ιδιαιτέρως αυτής που είναι πλούσια σε αλκαλικά μεταλλικά συστατικά, μπορεί να είναι σχετικά χαμηλή, και αυτό μπορεί να έχει επιπτώσεις στο σχεδιασμό των θερμοκρασιών στις ρευστοποιημένες κλίνες που χρησιμοποιούνται σαν αντιδραστήρες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προτείνεται το εξανθράκωμα που παράγεται στους αντιδραστήρες της πυρόλυσης να καίγεται στις μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης καύσεως προκειμένου να παραχθεί η θερμότητα που απαιτεί η διαδικασία της καύσης. Δεδομένου του γεγονότος ότι η μεγάλη πλειοψηφία των ανόργανων συστατικών συνδέεται με το εξανθράκωμα, το περιεχόμενο σε τέφρα του εξανθρακώματος θα συγκεντρώνεται με δείκτη το πέντε ή παραπάνω, σε σύγκριση με αυτό της βιομάζας ανάλογα με την παραγωγή του εξανθρακώματος. Υπάρχουν για το λόγο αυτό, σοβαροί λόγοι ανησυχίας για δημιουργία πιθανών προβλημάτων συσσωμάτωσης στις κλίνες αυτών των μονάδων, όπως περιγράφηκε παραπάνω γενικότερα, για τους καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης [16].

### **3.3 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ [14]**

Τέφρα ή στερεά υπολείμματα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από εμπορικές εγκαταστάσεις που μετατρέπουν τη βιομάζα σε ενέργεια ή άλλα προϊόντα με θερμοχημικές διεργασίες. Η διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση αυτών των στερών αποβλήτων είναι ένα συνεχόμενο πρόβλημα, καθώς αφ' ενός οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί για την εναπόθεσή τους σε εκτάσεις γίνονται όλο και αυστηρότεροι, και αφετέρου οι εκτάσεις που διατίθενται γίνονται λιγότερο διαθέσιμες ή περισσότερο ακριβές οικονομικά.

Παρακάτω, θα αναλυθούν τα συστατικά της τέφρας από ποικίλες θερμοχημικές μεθόδους, και θα αναλυθεί πως αυτοί οι δείκτες επηρεάζουν την εξέλιξη της κατάλληλης μεθόδου εναπόθεσης και διάθεσης για αυτά τα υλικά.

Οι ιδιότητες για το χαρακτηρισμό της τέφρας, συγκεντρώθηκαν από τον Giford και τους συνεργάτες του [96] όπως φαίνεται από τους πίνακες 3.2α και 3.2β. Για αυτήν τη μελέτη δείγματα τέφρας συγκεντρώθηκαν από επτά διαφορετικά εργοστάσια θερμοχημικής επεξεργασίας. Τα πέντε από αυτά ήταν από εγκαταστάσεις καύσης, ένα από εγκατάσταση

## Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

αεριοποίησης και ένα από εγκατάσταση πυρόλυσης. Έγινε υπόθεση ότι τα δείγματα τέφρας που λήφθηκαν για αξιολόγηση, ήταν αντιπροσωπευτικά δείγματα τέφρας που εν τέλει θα ήταν διαθέσιμα για επαναχρησιμοποίηση ή διάθεση. Όλα τα δείγματα θεωρήθηκαν σαν τέφρα του πυθμένα, σε αντιδιαστολή με την υπάμενη τέφρα. Για το κάθε δείγμα καθορίστηκαν τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του καθώς και τα χαρακτηριστικά εκχυλισιμότητας τους (leaching characteristics).

*Πίνακας 3.2α: Συγκεντρώσεις χημικών συστατικών από τις διηθήσεις δειγμάτων τέφρας από βιομάζα (mg/l) [14]*

ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	Al	As	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	<0.24	<0.16	2.19	284	0.06	<0.04	0.09	366	69.3	12.5
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	0.36	<0.12	20.8	824	0.16	0.06	0.21	1042	210	13.6
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	0.72	<0.12	1.05	1006	0.06	0.09	0.12	212	56.6	4.26
Αεριοποίηση τύρφης	1.70	<0.12	0.44	726	0.07	0.34	18.61	10.3	46.8	3.77
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	<0.24	<0.12	6.33	910	0.06	<0.04	0.13	2743	<0.24	0.01
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	<2.43	<1.22	<0.24	1546	<0.12	<0.37	<0.37	2898	<2.43	0.06
Πυρόλυση ξύλου	1.11	<0.12	0.46	51.72	<0.01	0.07	4.14	262	8.52	2.19

*Πίνακας 3.2β: Συγκεντρώσεις χημικών συστατικών από τις διηθήσεις δειγμάτων τέφρας από βιομάζα (mg/l) [14]*

ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	Na	Ni	P	Pb	S	Se	Si	Sn	Sr	Zn
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	50.5	<0.02	21.1	<0.24	31.6	<0.36	18.9	<0.04	2.07	1.16
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	30.4	<0.02	11.2	<0.24	56	<0.36	43.8	<0.04	4.62	0.21
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	30.4	<0.02	<0.24	<0.24	28.6	<0.36	54.1	<0.04	2.8	2.8
Αεριοποίηση τύρφης	11.4	<0.02	<0.24	<0.24	126	<0.36	167	<0.06	4.26	26.8
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	233	<0.02	<0.24	<0.24	268	<0.36	4.99	<0.04	6.45	6.08
Καύση υπολλειμάτων ξύλου	28.6	<0.02	<2.43	<2.43	18.7	<3.65	12.2	<0.36	13.1	0.4
Πυρόλυση ξύλου	62.1	0.06	3.53	<0.24	5.96	<0.36	3.7	<0.04	0.43	1.1

Οι φυσικές παράμετροι των δειγμάτων που καθορίστηκαν ήταν η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, η πυκνότητα, η επιφάνεια, η μορφή και η δομή των σωματιδίων. Η στοιχειομετρική σύσταση κάθε είδους τέφρας διερευνήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού (X-ray fluorescence spectroscopy). Οι τέφρες εκχυλίστηκαν, χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη έκδοση της διαδικασίας εκχύλισης για προσδιορισμό της τοξικότητας.

Τα τελικά αποτελέσματα που εξήχθησαν από αυτήν τη μελέτη έχουν ως εξής:

α) Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων της τέφρας θα εξαρτάται από το μέγεθος των

σωματιδίων της πρώτης ύλης αλλά και από τις συνθήκες της θερμοχημικής μετατροπής. Κατά τη διάρκεια της μετατροπής, μπορεί να συμβεί τόσο μείωση του μεγέθους των σωματιδίων όσο και ανάμειξη.

β) Μεγάλου μεγέθους κλάσματα σωματιδίων με πορώδη δομή, έχουν μεγάλες επιφάνειες. Τα σωματίδια με πορώδη δομή, έχουν υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα.

γ) Τα μικρού μεγέθους κλάσματα σωματιδίων (<63μm), στην τέφρα της βιομάζας που προέρχεται από καύση, είναι σχετικά πορώδη.

δ) Τα κυριότερα στοιχεία που βρέθηκαν στα δείγματα αυτά ήταν Ca,K,Mg,Si και ο P. Μικρότερη συγκέντρωση έχουν ο Fe, Al,Ni.

ε) Η μόλυνση των καυσίμων της βιομάζας με στερεά και άλλου είδους ακαθαρσίες, θα επιρρεάσει αισθητά το περιεχόμενο σε Si της εναπομείνουσας τέφρας.

στ) Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα αρχικά δείγματα τέφρας ήταν χαμηλή (συνήχ χαμηλότερη από το όριο των 10mg/lit).

ζ) Το χημικό περιεχόμενο του μεγέθους των κλασμάτων των σωματιδίων ποικίλει, και αυτές οι διαφορές προκαλούνται από την επιμόλυνση του εδάφους, τα πτητικά αλκαλικά μέταλλα, και από ορισμένα στοιχεία που λειτουργούν σα σωματίδια πυρήνωσης .

η) Τα κυριότερα στοιχεία που εκχυλίζονται από την τέφρα (βασιζόμενοι στο ποσοστό που εκχυλίστηκε συγκριτικά με το μέγεθος της αρχικής τέφρας), ήταν το κάλλιο K, το θείο S, το ασβέστιο Ca, το μαγνήσιο Mg, και το μαγγάνιο Mn.

θ) Βασιζόμενοι στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε κανένα από τα δείγματα τέφρας που εξετάστηκαν δεν είχαν χημικές συγκεντρώσεις σε τοξικά στοιχεία πάνω από τις θεσπισμένες οριακές τιμές από την EPA (US Environmental Protection Agency). Οπότε η τέφρα από τη βιομάζα δεν μπορεί να θεωρηθεί επικίνδυνη, σύμφωνα με τους κανονισμούς που είναι θεσπισμένοι απο την EPA.

ι) Η τέφρα με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου Fe, αργιλίου Al, θείου Si εκχυλίζει λιγότερο Ca, και κάλλιο K από την τέφρα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις των προηγούμενων στοιχείων.

κ) Οι τέφρες με υψηλή ενεργή επιφάνεια (και με υψηλό περιεχόμενο άνθρακα), διηθούν εύκολα ασβέστιο Ca, και κάλλιο K. Αυτές δημιουργούνται συνήθως από κλιβάνους με χαμηλές αποδόσεις μετατροπής καυσίμων.

Η παραπάνω μελέτη απέδειξε ότι τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά της τέφρας έχουν μεγάλη ποικιλία και αυτοί ακριβώς οι δείκτες θα επιρρεάσουν τα χαρακτηριστικά της εκχύλισης των χημικών συστατικών που απαρτίζουν την τέφρα. Βασιζόμενοι σε φυσικές και χημικές παραμέτρους, πιθανόν να μπορούν να προβλεφθούν τα χαρακτηριστικά από την εκχύλιση της τέφρας. Τέτοιου είδους προγνώσεις θα μπορέσουν έπειτα να χρησιμοποιηθούν, για να

επιλεγούν οι χρήσεις για τα υπολλείμματα τέφρας, που θα είναι το δυνατόν πιο οφέλιμα σε μια περαιτέρω επεξεργασία. Παρόλα αυτά, όσο μεγαλύτερο εύρος δειγμάτων υπάρχει, τόσο πιο βελτιωμένα και ακριβή θα είναι τα προγνωστικά στοιχεία που θα εξαχθούν.

### **3.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ**

#### **3.4.1 Συγκεντρώσεις των ανόργανων συστατικών των φυτών σε διάφορα είδη τέφρας [15, 6]**

Στην τέφρα της βιομάζας, όπως και σε όλα τα στερεά καύσιμα περιέχονται ποσότητες ανόργανων συστατικών, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα ανάλογα με τη μορφή και τις συγκεντρώσεις που αυτά απαντώνται. Τα ανόργανα αυτά συστατικά μπορεί να είναι βαρέα μέταλλα, θρεπτικά συστατικά από τα φυτά που προέρχονται οι πρώτες ύλες βιομάζας, ή και ορισμένα ανθρακικά άλατα.

Σε γενικές ανάλογα με την προέλευσή τους, τα ανόργανα συστατικά, μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες :

Τα **εγγενή ανόργανα συστατικά**, τα οποία υπάρχουν σαν μέρος της οργανικής δομής του καυσίμου, και συνήθως συσχετίζονται με τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, θείο και άζωτο. Αυτές οι χαρακτηριστικές ομάδες παρέχουν κατάλληλες θέσεις στις ανόργανες ουσίες για να συνδεθούν χημικά με τη μορφή κατιόντων ή χηλικών ενώσεων. Οι πρώτες ύλες από βιομάζα, έχουν σχετικά πλούσιες σε οξυγόνο λειτουργικές μονάδες, και ένα σημαντικό μέρος των ανόργανων υλικών στα κατώτερα καύσιμα βιομάζας έχει συνήθως αυτή τη μορφή. Είναι επίσης πιθανό για τις ανόργανες ύλες να υφίστανται υπό μορφή πολύ λεπτών σωματιδίων εντός της οργανικής δομής σε ορισμένα καύσιμα, και να συμπεριφέρονται οσάν να ήταν ένα εγγενές συστατικό του καυσίμου.

Τα **εξωγενή ανόργανα συστατικά**, τα οποία προστίθενται στα καύσιμα μέσω γεωλογικών διεργασιών, ή κατά τη διάρκεια της συγκομιδής, της διαχείρισης και της επεξεργασίας των καυσίμων. Τα καύσιμα της βιομάζας είναι για παράδειγμα επιμολυσμένα συχνά με χώμα και άλλα υλικά, τα οποία αναμειγνύονται με το καύσιμο κατά τη διάρκεια της συλλογής, της επεξεργασίας ή της αποθήκευσης.

Μια λίστα των βασικότερων ανόργανων ουσιών που ευρίσκονται στις τέφρες σε εγκαταστάσεις αναβαθμισμένης επεξεργασίας, φαίνονται στον πίνακα 3.3.

**Πίνακας 3.3: Τυπική μοριακή ανάλυση της τέφρας -κυριότερα στοιχεία- για ένα πλήθος από σημαντικά βιομηχανικά καύσιμα βιομάζας - Αυτά τα δεδομένα είναι για σχετικά καθαρά υλικά [15]**

Biomass type	Coniferous forestry residue	SRC willow	Cereal straw	Oil seed rape straw	Miscanthus	Reed canary grass	Olive residue	Palm Kernel	Poultry litter
Sulphur content (% w/w, dry ash-free basis)	0.04	0.05	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
Chlorine content (% w/w, dry ash free basis)	0.01	0.03	0.4	0.5	0.2	0.6	0.2	0.1	-
Ash content (% w/w, dry basis)	2	2	5	5	4	6	7	4	13
Elemental analysis (mg kg <sup>-1</sup> , dry basis)									
Al	-	-	50	50	-	-	1,500	750	600
Ca	5,000	5,000	4,000	15,000	2,000	3,500	6,000	3,000	20,000
Fe	-	100	100	100	100	-	900	2,500	900
K	2,000	3,000	10,000	10,000	7,000	12,000	23,000	3,000	21,000
Mg	800	500	700	700	600	1,300	2,000	3,000	5,000
Na	200	-	500	500	-	200	100	200	3,000
P	500	800	1,000	1,000	700	1,700	1,500	7,000	14,000
Si	3,000	-	10,000	1,000	-	12,000	5,000	3,000	9,000

#### **3.4.1.1 Παρουσία και συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών των φυτών σε διάφορα είδη τέφρας [6]**

Οι πίνακες 3.4 και 3.5 δείχνουν τις μέσες τιμές συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών σε τέφρα από φλοιούς, κομμάτια ξύλου, άχυρο, δημητριακά και πριονίδια. Οι τέφρες που έχουν αναλυθεί περιέχουν σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, γεγονός που καθιστά την επαναχρησιμοποίηση της τέφρας οικονομικά ενδιαφέρουσα. Το μόνο συστατικό που απουσιάζει φαίνεται να είναι το άζωτο. Κατά τη διάρκεια της καύσης το άζωτο εξατμίζεται και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα ολοκληρωτικά σχεδόν με τα απαέρια.

Οι συγκεντρώσεις ασβεστίου στην τέφρα από φλοιούς δέντρων και κομμάτια ξύλου είναι εμφανώς υψηλότερες από αυτές που παρουσιάζει το καλάμι και τα δημητριακά. Για το κάλλιο ισχύει το αντίστροφο. Οι συγκεντρώσεις μαγνησίου είναι όμοιες σε όλα τα καύσιμα που

### Περιβαλλοντικός Έλεγχος από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα

διερευνήθηκαν. Ο φώσφορος είναι αυξημένος στην τέφρα από τα δημητριακά, εξαιτίας του γεγονότος ότι το καλαμπόκι περιέχει περίπου τέσσερις φορές περισσότερο φώσφορο από ότι το άχυρο.

*Πίνακας 3.4: Μέσες συγκεντρώσεις (%κ.β.) των θρεπτικών συστατικών των φυτών στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται από φλοιούς δέντρων, ξύλο και πριονίδια [6]*

	Τέφρα του πυθμένα	Ιπτάμενη τέφρα των κυκλώνων	Ιπτάμενη τέφρα των φίλτρων	
Συστατικό	Μέση Τιμή	Μέση Τιμή	Τυπ. Απόκλ.	
CaO	41.7	35.2	32.2	
MgO	6.0	4.4	3.6	
K <sub>2</sub> O	6.4	6.8	14.3	
P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.6	2.5	2.8	
Na <sub>2</sub> O	0.7	0.6	0.8	

*Πίνακας 3.5: Μέσες συγκεντρώσεις (%κ.β.) των θρεπτικών συστατικών των φυτών στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται από καλάμια και δημητριακά, σε εργοστάσια καύσεως βιομάζας [6]*

	Τέφρα του πυθμένα	Ιπτάμενη τέφρα των κυκλώνων	Ιπτάμενη τέφρα των φίλτρων	
Συστατικό	Μέση Τιμή	Μέση Τιμή	Τυπ. Απόκλ.	
CaO	7.8	5.9	1.2	
MgO	4.3	3.4	0.7	
K <sub>2</sub> O	14.3	11.6	48.0	
P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.2	1.9	1.1	
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.3	0.5	

Από τον πίνακα 3.6 φαίνεται η χημική σύσταση της τέφρας από υπολείμματα ξύλου. Η σύνθεση της τέφρας από υπολείμματα ξύλου είναι παρόμοια με αυτήν από το υγρό ξύλο. Η τέφρα από το υπολείμματα ξύλου έχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών εξαιτίας των υψηλών συστατικών σε ανόργανες και μεταλλικές ουσίες.

Πίνακας 3.6: Μέσες συγκεντρώσεις (%κ.β.) των θρεπτικών συστατικών των φυτών στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται υπολείμματα ξύλου και απορίμματα ξύλου [146 ,147 ,148]

Συστατικό	Τέφρα του πυθμένα		Ιπτάμενη τέφρα των κυκλώνων		Ιπτάμενη τέφρα των φίλτρων	
	Υπ/ματα Ξύλου	Απορρίματα Ξύλου	Υπ/ματα Ξύλου	Απορρίματα Ξύλου	Υπ/ματα Ξύλου	Απορρίματα Ξύλου
CaO	32.6	31.1	32.3	28.5	-	16.7
MgO	3.0	2.8	3.2	3.0	-	0.5
K <sub>2</sub> O	6.6	2.3	7.5	2.7	-	7.5
P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.9	0.9	1.3	1.4	-	0.4
Na <sub>2</sub> O	-	1.1	-	1.1	-	3.3

#### 3.4.1.2 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε διάφορα είδη τέφρας

	Τέφρα του πυθμένα Ιπτάμενη	Τέφρα των κυκλώνων	Ιπτάμενη Τέφρα των φίλτρων
Cu	164,6	143,1	389,2
Zn	432,5	1.870,4	12.980,7
Co	21,0	19,0	17,5
Mo	2,8	4,2	13,2
As	4,1	6,7	37,4
Ni	66,0	59,6	63,4
Cr	325,0	158,4	231,3
Pb	13,6	57,6	1.053,3
Cd	1,2	21,6	80,7
V	43,0	40,5	23,6
Hg	0,01	0,04	1,47

Πίνακας 3.7: Μέσες συγκεντρώσεις mg/kg (d.b.) των βαρέων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται από αποτεφρωτήρες φλοιών δέντρων, κομματιών ξύλου και πριονιδιών [6]

Οι πίνακες 3.7, 3.8, 3.9 δείχνουν τη μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε τέφρα από φλοιούς ξύλων, άχυρο, και δημητριακά, σε συνθήκες καύσης σταθερής κλίνης. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών υψηλής πηκτικότητας και των βαρέων μετάλλων αυξάνονται από την τέφρα του πυθμένα στην ιπτάμενη τέφρα

των φίλτρων εξ' αιτίας του γεγονότος ότι τα πηκτικά βαρέα μέταλλα μεταπίπτουν στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της καύσης κι έπειτα συμπυκνώνονται και αντιδρούν, σχηματίζοντας νέα και πολύ λεπτά σωματίδια (αερολύματα κολλοειδή), ή συγκεντρώνονται στην επιφάνεια



των ήδη υφισταμένων σωματιδίων υπάμενης τέφρας. Το μικρότερο κλάσμα τέφρας - η υπάμενη τέφρα των φίλτρων- υπερβαίνει σημαντικά τα καθορισμένα κατώτερα όρια για την επαναχρησιμοποίηση της τέφρας σε αγροτικές ή δασικές εκτάσεις.

Γι ' αυτό το λόγο και αυτό το κλάσμα της τέφρας πρέπει να επαποτεθεί με κάποιο τρόπο ή να μεταποιηθεί βιομηχανικά. Το υπόλοιπο μέρος -δηλ. η τέφρα του πυθμένα και η υπάμενη τέφρα των κυκλώνων που αντιπροσωπεύει το 90% κ.β. της συνολικής ποσότητας της τέφρας- πρέπει να αναμειχθεί με μια συγκεκριμένη αναλογία - και συνήθως χρησιμοποιείται σε αγροτικές εκτάσεις ή σε δασικές σαν δεύτερο εδαφικό υλικό, για λίπασμα ή σαν πρόσθετο ασβεστίου.

*Πίνακας 3.8: Μέσες συγκεντρώσεις mg/kg (d.b.) των βαρέων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται από αποτεφρωτήρες υπολλειμμάτωνκαι αποριμμάτων ξύλου [58, 60]*

Στοιχείο	Τέφρα του πυθμένα		Υπάμενη Τέφρα των κυκλώνων		Υπάμενη Τέφρα των φίλτρων	
	Υπολ. Ξύλου	Απορ. Ξύλου	Υπολ. Ξύλου	Απορ. Ξύλου	Υπολ. Ξύλου	Απορ. Ξύλου
Cu	170	1.234,00	226,00	437,00	-	422,00
Zn	503	6.914,00	3.656,00	15.667,00	-	164.000,00
Co	25	21,00	18,00	30,00	-	5,00
Mo	6,6	7,00	10,00	11,00	-	11,00
As	-	17,00	-	59,00	-	104,00
Ni	113	179,00	61,00	167,00	-	74,00
Cr	236	466,00	212,00	1.415,00	-	404,00
Pb	363	2.144,00	1.182,00	8.383,00	-	50.000,00
Cd	3,3	20,00	16,00	70,00	-	456,00
V	-	171,00	-	260,00	-	153,00
Hg	<0,5	<0,5	<0,7	0,7	-	<0,5

Οι τέφρες από τις εγκαταστάσεις καύσεως σιτηρών ή και καλαμιού περιέχουν 3 έως 20 φορές χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από αυτές που προκύπτουν από καύση ξύλου. Σε αυτήν την περίπτωση, η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων της τέφρας του πυθμένα και της υπάμενης τέφρας των κυκλώνων, παραμένει κάτω από τα όρια που ισχύουν για παράδειγμα στην Αυστρία, ενώ τα όρια αυτά τα υπερβαίνουν μόνο οι υπάμενες τέφρες από τα φίλτρα.

Οι λόγοι για τους οποίους οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι σαφώς χαμηλότερες στα σιτηρά και στα καλάμια από τις τέφρες που προκύπτουν από τη χρήση ξύλου είναι

διάφοροι: καταρχήν χαμηλότερες εναποθέσεις υγρών και ξηρών βαρέων μετάλλων σε εδάφη αγροτικών σε σχέση με αυτές των δασικών, υψηλότερη τιμή του pH στα εδάφη, μικρός χρόνος κύκλου επαναφοράς, ο οποίος παρεμποδίζει τη συσσώρευση που προκαλείται με το πέρασμα των χρόνων.

Συγκριτικά με την τέφρα από βιομάζα χλωρού ξύλου ή φυλλώδων φυτών, οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από υπολείμματα ξύλου ή αποτεφρωτήρες ξύλου είναι σαφώς υψηλότερες σε κάθε είδος σχηματιζόμενης τέφρας, ξεπερνώντας τα υπάρχοντα όρια κάθε φορά. Για αυτό το λόγο και η επαναχρησιμοποίηση τέτοιου είδους μολυσμένων ειδών τέφρας δεν είναι δυνατή. Επίσης μίγματα μολυσμένων και “φρέσκων” καυσίμων βιομάζας δε συνιστώνται επίσης για επαναχρησιμοποίηση.

*Πίνακας 3.9: Μέσες συγκεντρώσεις mg/kg (d.b.) των βαρέων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα τέφρας που προέρχεται από εργοστάσια καύσεως καλαμιών και δημητριακών [55]*

	Τέφρα του πυθμένα		Ιπτάμενη Τέφρα των κυκλώνων		Ιπτάμενη Τέφρα των φίλτρων	
Στοιχείο	Άχυρο	Δημητριακά	Άχυρο	Δημητριακά	Άχυρο	Δημητριακά
Cu	17,0	47,0	26,0	60,0	44,0	68,0
Zn	75,0	150,0	172,0	450,0	520,0	1.950,00
Co	2,0	3,1	1,0	1,6	<1,0	<1,0
Mo	<10,0	<10,0	<10,0	10,0	10,	18,0
As	<5,0	<5,0	<5,0	5,0	22,0	16,2
Ni	4,0	10,5	<2,5	7,5	<2,5	<2,5
Cr	13,5	20,4	17,5	16,5	6,8	5,8
Pb	5,1	4,5	21,5	15,0	80,0	67,5
Cd	0,2	0,2	1,8	1,4	5,2	5,1
V	<10,0	20,5	<10,0	16,0	<10,0	<10,0
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,7	0,1

#### 3.4.1.3 Οι συγκεντρώσεις του Si,Al,Fe,Mn και των ανθρακικών αλάτων στην τέφρα από βιομάζα

Ο πίνακας 3.10 δείχνει τη μέση συγκέντρωση για καθένα από τα πυρίτιο Si, αργίλιο Al, σίδηρο Fe, μαγγάνιο Mn και των ανθρακικών αλάτων (τα τελευταία εκφρασμένα σαν CO<sub>2</sub>), για διαφορετικά είδη καυσίμων βιομάζας. Οι οικολογικές επιπτώσεις από την ανακύκλωση αυτού του είδους της τέφρας στο έδαφος παρατίθενται παρακάτω, για τα καθένα από αυτά τα

συστατικά.

Το πυρίτιο Si είναι ουδέτερο οικολογικά, αδιάλυτο και μπορεί να βελτιώσει τη δομή των εδαφών [61]. Οι τέφρες από φυλλώδη καύσιμα δείχνουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυριτίου εξαιτίας του υψηλού περιεχομένου Si στο μίσχο τους.

Το περιεχόμενο σε αργίλιο Al, στο ανώτερο επίπεδο των εδαφών, είναι π.χ. για την Αυστρία από 15.000 έως 60.000 mg/kg επί ξηρής βάσεως (d.b.) [62]. Για αυτό το λόγο μόνο οι σχηματιζόμενες τέφρες από φλοιούς δέντρων έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Al από ότι συμβαίνει στα εδάφη. Εάν οι τιμές του pH στο έδαφος είναι μεγαλύτερες από 5, το αργίλιο δεν είναι διαλυτό οπότε και οικολογικά όχι ουδέτερο (είναι δεσμευμένο σαν οξείδια ή υδροξείδια). Όταν η τιμή του pH είναι χαμηλότερα από 3.8 (δασικά εδάφη), η απελευθέρωση ιόντων αργιλίου θα αυξηθεί και το φυτό θα υποστεί ζημιά. Για αυτό το λόγο και το περιεχόμενο αργιλίου της τέφρας δεν αποτελεί πρόβλημα για τα εδάφη με pH πάνω από 3.8. Οι αλκαλικές ιδιότητες της τέφρας από βιομάζα θα αυξήσουν περαιτέρω την τιμή του pH στα εδάφη και θα παρακωλύσουν την απελευθέρωση Al [56].

*Πίνακας 3.10: Συγκεντρώσεις των Si, Al, Fe, Mn και ανθρακικών αλάτων στα διάφορα μείγματα τέφρας από διάφορα είδη καυσίμων βιομάζας (σε μείγματα τέφρας του πυθμένα και ιπτάμενης τέφρας των κυκλώνων) [6]*

Ιδιότητα [% (κ.β.) επί ξηρού]	Μείγματα από τέφρα του πυθμένα και ιπτάμενη τέφρα των κυκλώνων				
	Καύση φλοιών	Καύση κομματιών ξύλου	Καύση πριονιδιών	Καύση άχυρου	Καύση σιτηρών
SiO <sub>2</sub>	26,0	25,0	25,0	54,0	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,1	4,6	2,3	1,8	3,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	2,3	3,8	0,8	3,2
MnO	1,5	1,7	2,6	0	0
SO <sub>3</sub>	0,6	1,9	2,4	1,2	0,8
CO <sub>2</sub>	4,0	3,2	7,9	1,6	1,2

Ο σίδηρος Fe και το μαγγάνιο Mn είναι από τα βασικά θρεπτικά συστατικά των φυτών. Εξ' αιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων του θείου στην τέφρα, το θείο μπορεί επίσης να θεωρηθεί σαν θρεπτικό συστατικό [61]. Το πυρίτιο Si και το μαγγάνιο Mn συγκεντρώνονται στην τέφρα του πυθμένα.

Τα στοιχεία της τέφρας του πυθμένα και της υπάμενης τέφρας από τους κυκλώνες διατίθενται κυρίως σαν οξείδια, αλλά επίσης υπάρχουν υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, και θειικά άλατα. Η ποσότητα των ανθρακικών αλάτων (εκφρασμένα σαν  $\text{CO}_2$ ), στα διάφορα κλάσματα τέφρας εξαρτάται αυστηρά από το χρόνο που η τέφρα εκτίθεται σε υγρασία και σε ατμόσφαιρα πλούσια σε  $\text{CO}_2$  (κανάλι απαερίων, περιβάλλον αέρας), καθώς και από τη θερμοκρασία του κλιβάνου. Αυτό σημαίνει ότι εάν οι θερμοκρασίες του κλιβάνου είναι υψηλές και οι χρόνοι παραμονής των απαερίων στους αγωγούς χαμηλοί (σε λειτουργία του εργοστασίου με πλήρες φορτίο), το περιεχόμενο σε άνθρακα της τέφρας θα είναι χαμηλό. Ο δεύτερος παράγοντας επιρροής για το σχηματισμό ανθρακικών αλάτων είναι η συγκέντρωση του ασβεστίου και του μαγνησίου στις τέφρες. Γι' αυτό και το περιεχόμενο σε ανθρακικά άλατα είναι χαμηλό σε εγκαταστάσεις καύσεως αχύρου, παρά των χαμηλών θερμοκρασιών των κλιβάνων. (το Si σχηματίζει οξείδια, το K σχηματίζει οξείδια, χλωρίδια ή θειικά άλατα).

#### **3.4.1.4 Συγκεντρώσεις οργανικών ρυπαντών και οργανικών ενώσεων άνθρακα σε διάφορα είδη τέφρας**

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ρυπαντών (PCDD/F, PAH) στην τέφρα του πυθμένα και στην υπάμενη τέφρα των κυκλώνων από τις εγκαταστάσεις καύσεως βιομάζας είναι γενικά χαμηλές, πολύ περισσότερο από τα υπάρχοντα όρια, και είναι περιβαλλοντικά ακίνδυνες. Στην υπάμενη τέφρα των φίλτρων οι οργανικοί ρυπαντές εμπλουτίζονται σημαντικά. Γι' αυτό και αυτό το μέρος της υπάμενης τέφρας πρέπει να συλλέγεται χωριστά και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε εδάφη.

Έρευνες της τέφρας από φλοιούς δέντρων και ξύλα απέδειξε ότι υπάρχει μία συσχέτιση μεταξύ του οργανικού άνθρακα της υπάμενης τέφρας των κυκλώνων και των περιεχομένων PAH. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει άλλη μια φορά τη σημασία της καλής καύσης της υπάμενης τέφρας. Ο περιεχόμενος οργανικός άνθρακας μέσα στην τέφρα από βιομάζα πρέπει να είναι χαμηλότερα από το 5% (κ.β.)(d.p.) επί ξηρής βάσεως, στην περίπτωση που θέλουμε να τη χρησιμοποιήσουμε σε αγροτικές καλλιέργειες, ειδικά σε χώρες όπως η Αυστρία και η Δανία. Υψηλότερο ποσοστό οργανικού άνθρακα απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση και καθορισμό των (PCDD/F, PAH) στην τέφρα. Η σύγκριση της τέφρας από ξύλο/φλοιούς δέντρων και άχυρο/σιτηρά, έδειξε υψηλότερους δείκτες PCDD/F, για τα καύσιμα από φυλλώδη βιομάζα. Αυτό πιθανόν να εξηγείται από το υψηλό περιεχόμενο χλώριο στα φυλλώδη καύσιμα, το οποίο χλώριο δρα υποστηρικτικά στη δημιουργία των PCDD/F. Οπότε προς αποφυγή του σχηματισμού των οργανικών ρυπαντών είναι απαραίτητη η καλή καύση των απαερίων και η χρήση καυσίμων με χαμηλό ποσοστό χλωρίου.

#### **3.4.1.5 Τιμή του pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα της τέφρας από βιομάζα**

Οι τιμές του pH από τις τέφρες ξύλου συνήθως κυμαίνονται από 12 έως 13. Οι αντίστοιχες τιμές για το άχυρο και τα σιτηρά είναι χαμηλότερες (από 10,50 έως 11,50 για τις τέφρες του πυθμένα και τις τέφρες από τους κυκλώνες και 6-9,50 για τις τέφρες από τα φίλτρα), εξαιτίας του χαμηλότερου περιεχομένου σε ασβέστιο και του υψηλότερου περιεχομένου σε θείο και χλώριο αυτών των ειδών της τέφρας. Αφότου η τέφρα εναποτίθεται στο έδαφος, μια γρήγορη μετατροπή των υδροξειδίων σε ανθρακικά άλατα θα λάβει χώρα, εξαιτίας του περιεχομένου CO<sub>2</sub> του αέρα στο έδαφος. Σύμφωνα με αυτά, η τιμή του pH της τέφρας θα μειωθεί προς την ουδέτερη τιμή ενώ η τιμή του pH του εδάφους θα αυξηθεί. Παράλληλα με αυτή την μετατροπή της ενανθράκωσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα επίσης θα μειωθεί μέσα στις επόμενες μέρες στην κανονική τιμή για τα εδάφη (κάτω από 0,75mS/cm). Μέχρι της παρούσης δεν έχουν εντοπισθεί αρνητικά αποτελέσματα στις εφαρμογές της τέφρας από βιομάζα σε εδάφη, λόγω των διαταραχών αυτών του pH [56].

#### **3.4.1.6 Οι ιδιότητες εκχύλισης της τέφρας από βιομάζα**

Περίπου το 30% του καλλίου από την τέφρα της βιομάζας από σιτηρά ή καλάμια είναι υδατοδιαλυτά. Η διαλυτότητα του καλλίου σε αυτές τις τέφρες είναι πάνω από δύο φορές υψηλότερη από αυτήν της τέφρας από καύση φλοιών των δέντρων ή κομματιών ξύλου. Ο φώσφορος P είναι εν μέρει υδατο-διαλυτός στην τέφρα από άχυρο ή σιτηρά, και σχεδόν αδιάλυτος σε αυτήν από κομμάτια ξύλου ή φλοιούς δέντρων. Αφού το κάλλιο και ο φώσφορος είναι τα πιο σημαντικά συστατικά στην τέφρα από βιομάζα, η πρόσκαιρη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών στην τέφρα από καλάμι ή σιτηρά, πρέπει να είναι υψηλότερη από αυτήν των εγκαταστάσεων καύσεως φλοιών δέντρων ή κομματιών ξύλου. Το Cl είναι σχεδόν διαλυτό στο νερό. Το ίδιο ισχύει για το θείο S της τέφρας του άχυρου και των σιτηρών, ενώ το αντίστοιχο για την τέφρα από ξύλο είναι μερικώς διαλυτό στο νερό (περίπου 20%). Αναφορικά με την ικανότητα εκχύλισης των βαρέων μετάλλων, η τέφρα του πυθμένα και η υπάμενη τέφρα των κυκλώνων είναι ακίνδυνες σαν λιπαντικός παράγοντας των εδαφών. Εάν η τέφρα από βιομάζα εναποτίθεται, τα σχετικά περιοριστικά όρια τιμών για τα βαρέα μέταλλα της διήθησης σε κοκκώδη μέσα, πρέπει να ληφθούν υπόψιν [54, 56].

### **3.5 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ**

Παρακάτω θα εξετάσουμε τις προοπτικές αξιοποίησης της τέφρας που προέρχεται από την καύση και την αεριοποίηση. Μια από τις σημαντικότερες αυτές προοπτικές είναι η επαναχρησιμοποίησή της σαν εδαφοβελτιωτικό. Αλλά προκειμένου η τέφρα να μπορεί να

επαναχρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να πληρεί συγκεκριμένες προϋποθέσεις και να οριστούν οι παράμετροι εκείνες ώστε να κλείσει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο ο “κύκλος” της τέφρας, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο παρακάτω σχήμα

**Έδαφος/συστατικά → ρίζα / φυτό → καύση → τέφρα → έδαφος**

Για το λόγο αυτό και θα εξεταστούν ενδελεχώς, οι παράμετροι και οι περιορισμοί που κάθε φορά πρέπει να θέτονται για μια βιώσιμη και περιβαλλοντικά αποδεκτή χρήση της τέφρας από τη βιομάζα.

Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι η γενικότερη εικόνα της χρησιμοποίησης της υπάμενης τέφρας στην Ευρώπη είναι περίπου 50%, αλλά το ποσοστό αυτό αλλάζει στις διάφορες επιμέρους χώρες. Στην Ολλανδία, το Βέλγιο, τη Γερμανία και την Ιταλία και τη Δανία, τα ποσοστά χρήσης είναι πάνω από 80%, και σημαντικές πρόοδοι έχουν γίνει στην αποκατάσταση των παλαιών χώρων εναπόθεσης της τέφρας. Στις άλλες χώρες τα ποσοστά επαναχρησιμοποίησης είναι ακόμα χαμηλότερα. Στη Βρετανία για παράδειγμα η οποία παράγει περίπου 10 εκατομμύρια τόνους ετησίως, η χρησιμοποίηση είναι λιγότερη από 50%.

Η Αυστρία, ήταν η πρώτη χώρα της Ευρώπης που θέσπισε νομοθεσία για τη χρησιμοποίηση της τέφρας. Για το λόγο αυτό θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στους θεσπισμένους αυτούς κανονισμούς και στον τρόπο εφαρμογής τους.

### **3.5.1 Προοπτικές και Παράμετροι Αξιοποίησης της Τέφρας από την καύση [15]**

Με την αύξηση της χρήσης της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα για την παραγωγή θέρμανσης και ισχύος, αλλά και της σύνκαυσής της με ορυκτά καύσιμα σε μεγάλες εγκαταστάσεις, η βελτιστοποίηση της χρήσης της τέφρας που προκύπτει για επωφελείς σκοπούς και η ελαχιστοποίηση των πιθανών αρνητικών επιπτώσεων από την εναπόθεση της τέφρας έχουν αποκτήσει μεγάλη σημασία. Για τη βιώσιμη χρησιμοποίηση της βιομάζας στα εξειδικευμένα εργοστάσια κάυσεως, η πιο προνομιακή προσέγγιση είναι αυτή που αφορά την επιστροφή των αποβλήτων τέφρας στις εκτάσεις εκείνες ή στα δάση, σαν εδαφοβελτιωτικό χαμηλού βαθμού, που θα βασιζεται κυρίως στο περιεχόμενο οξείδιο του ασβεστίου, στο κάλλιο και στο φώσφορο της τέφρας.

Για καθαρές, μη επεξεργασμένες πρώτες ύλες βιομάζας, αυτό εφαρμόζεται ευρέως παγκοσμίως. Στις πιο βιομηχανοποιημένες χώρες, όπου η βιομάζα μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες

ανόργανων ρυπαντών, και για τις τέφρες από εργοστάσια καύσεως ανεπεξέργαστης βιομάζας, υπάρχουν πιθανότατα κάποιοι περιορισμοί, όσον αφορά τις ποσότητες της τέφρας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αυτόν τον τρόπο, ή συγκεκριμένα όρια για τις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων μικροσωματιδίων, ή στοιχείων βαρέων μετάλλων, τα οποία μπορούν να επιστραφούν στο έδαφος. Τα επίπεδα των ανόργανων ρυπαντών στις τέφρες εξαρτώνται αποκλειστικά από τη σύνθεση των καυσίμων που χρησιμοποιούνται.

Υπάρχουν επίσης κάποιοι λόγοι ανησυχίας, όσον αφορά την πιθανότητα να περιέχονται μέσα στις τέφρες σημαντικά ποσοστά ουσιών οργανικών ρυπαντών όπως οι PCDD/F και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH's. Οι ανησυχίες αυτές αφορούν κυρίως τις υπάμενες τέφρες και τις ουσίες που επικάθονται στους λέβητες από τις εσχάρες και τους λέβητες των ρευστοποιημένων κλινών, και ειδικά στις περιπτώσεις όπου οι συνθήκες καύσης είναι σχετικά φτωχές και τα επίπεδα μη καύσεως στις υπάμενες τέφρες σχετικά υψηλά. Οι ανησυχίες αυτές μειώνονται για τις τέφρες του πυθμένα. Από τη στιγμή που οι οργανικοί ρυπαντές είναι πρωτίστως προϊόντα των συνθηκών ατελούς καύσης, τα προτιμώμενα μέσα ελέγχου τους στις τέφρες, είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων ο καθορισμός ενός μέγιστου άκαυστου επιπέδου άνθρακα στις τέφρες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για έναν συγκεκριμένο σκοπό.

Εάν η τέφρα δεν μπορεί να ανακυκλωθεί στον τόπο από τον οποίο προέρχεται η βιομάζα, ή να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό, υπάρχουν ένα πλήθος άλλων επικερδών χρήσεων της, όπως :

- Η χρησιμοποίηση της τέφρας του πυθμένα από τους κλιβάνους ρευστοποιημένης κλίνης ή με εσχάρες, σαν υλικά κατασκευής δρόμων ή διαμόρφωσης χώρων
- Η χρησιμοποίηση της τέφρας σε μείγμα τσιμέντου ή κονιάματος
- Η χρησιμοποίηση της τέφρας σαν συστατικό κονιαμάτων

Οι βασικοί ενδοιασμοί, που αφορούν τεχνικά και εμπορικά ζητήματα για τις παραπάνω χρήσεις, είναι ότι οι τέφρες τείνουν να είναι διαθέσιμες σε σχετικά μικρές ποσότητες, σε σύγκριση με άλλα ανταγωνιστικά υλικά, και ότι υπάρχει η αντίληψη από τους τελικούς χρήστες ότι η ποιότητα της υπάμενης τέφρας από τέτοιου είδους διαδικασίες τείνει να είναι σχετικά ασταθής.

Η απορριπτόμενη τέφρα σχηματίζεται και αποβάλλεται από ποικίλες πηγές, για το λόγο αυτό και διαχωρίζεται σε :

- Τις υπάμενες τέφρες από τις ηλεκτροστατικές συσκευές καθίζησης και τα υφασμάτινα φίλτρα, και τις τέφρες των λεβήτων από τις χοάνες τέφρας.
- Τις τέφρες του πυθμένα και τις σκωρίες από τις χοάνες των τεφρών των κλιβάνων.

Κατά μέσο όρο, περίπου το 80% από τη συνολική παραγωγή τέφρας από τα μεγάλα εργοστάσια καύσης κονιοποιημένων καυσίμων, έχουν τη μορφή ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από τις συσκευές περισυλλογής της σωματιδιακής ύλης και από τις χοάνες του αέρα προθέρμανσης. Αυτό είναι κυρίως μια λεπτή, ελεύθερη ροή, ξηρής πούδρας, με τη μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων να έχουν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από 50μm σε διάμετρο.

Γενικότερα υπάρχει μια τάση για αύξηση της χρησιμοποιούμενης ιπτάμενης τέφρας, ιδιαίτερα για πιο αναβαθμισμένες χρήσεις, σαν υποκατάστατο υλικών κατασκευής.

Για ορισμένες χρήσεις μεγάλης αξίας, που μπορεί να πάρει η τέφρα, όπως για τις εφαρμογές του τσιμέντου, η ποιότητα της ιπτάμενης τέφρας ελέγχεται από ένα συγκεκριμένο σύστημα κατηγοριοποίησης και αξιολόγησης.

Αυτές οι προδιαγραφές συνήθως καθορίζουν την απώλεια βάρους κατά την ανάφλεξη, το περιεχόμενο σε τριοξείδιο του θείου  $SO_3$ , την λεπτότητα της τέφρας, και κάποιες φορές περιλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο επίπεδο συμπεριφοράς σαν πουζολάνη, π.χ. η τάση να γίνεται σκληρή όταν αναμειγνύεται με τον ασβέστη και το νερό και κατά πόσο καθίσταται ξηρή. Στις περισσότερες χώρες, εξειδικευμένες εταιρείες έχουν σαν αντικείμενο την επεξεργασία, την αποθήκευση και την πώληση τέφρας από λέβητες, κυρίως σε παραγωγούς κατασκευαστικών υλικών αλλά και γενικότερα στη βιομηχανία που σχετίζεται με έργα πολιτικού μηχανικού.

### **3.5.2 Προοπτικές και Παράμετροι Αξιοποίησης της Τέφρας από την Αεριοποίηση [15]**

Η επιτυχία της εμπορευματοποίησης των τεχνολογιών αεριοποίησης για την παραγωγή θερμότητας και ισχύος, εξαρτάται τουλάχιστον μερικώς από τη διαθεσιμότητα των κατάλληλων διεξόδων για τα στερεά κατάλοιπα από τις εν λόγω εγκαταστάσεις. Αυτό βέβαια είναι και το σοβαρότερο πρόβλημα και για τις εγκαταστάσεις καύσεως, όπως ήδη έχει αναφερθεί, παρόλο που τα στερεά κατάλοιπα από τις διεργασίες αεριοποίησης παρουσιάζουν επιπρόσθαιτα προβλήματα σε αυτόν τον τομέα και πιθανόν να απαιτούν μεγάλη επεξεργασία πριν τη χρήση ή τη διάθεσή ή την εναπόθεσή τους [18].

Τα βασικά τεχνικά θέματα σχετίζονται με τα υψηλά επίπεδα των ανθρακούχων υλικών, και την ατελή οξείδωση των ανόργανων συστατικών των στερεών υπολλειμμάτων από τις περισσότερες διαδικασίες αεριοποίησης. Αυτά τα θέματα αντικατοπτρίζουν, όπως είναι φυσικό, διαμάχες τόσο για την χρησιμοποίηση όσο και για την πορεία που πρέπει να ακολουθήσει η διάθεση των υπολλειμμάτων. Για τις περισσότερες εφαρμογές, πιθανόν να είναι απαραίτητη μια περαιτέρω επεξεργασία και πρωτοβάθμια οξείδωση της τέφρας για τη μείωση του περιεχομένου της πίσσας, και τα επίπεδα των απορροφούμενων οργανικών ουσιών, και τη μετατροπή των συστατικών της τέφρας σε οξείδια σε μεγαλύτερες οξειδωτικές καταστάσεις. Υπάρχει επίσης ενδιαφέρον για



την απλή κλασματοποίηση της τέφρας της αεριοποίησης σε διαφορετικούς βαθμούς, βασιζόμενοι είτε στο μέγεθος των σωματιδίων ή στο περιεχόμενο του άνθρακα για διαφορετικές εφαρμογές.

Όπως και με τα υπολλείμματα της καύσης, η προτιμώμενη διαδρομή για τη χρήση των υπολλειμμάτων των αεριοποιητών είναι να ανακυκλωθούν άμεσα στο έδαφος στο οποίο παρήχθει το καύσιμο της βιομάζας, ή να επαναχρησιμοποιηθούν τα υπολλείμματα σαν χαμηλής ποιότητας εδαφοβελτιωτικό [20]. Τα πρότυπα της ποιότητας για αυτήν την πορεία της χρήσης είναι υψηλά όταν προκειται να χρησιμοποιηθούν για την αντικατάσταση των φυσικών υλικών, και είναι σαφές ότι σε πολλές περιπτώσεις, τα υπολλείμματα της αεριοποίησης πιθανόν απαιτούν σημαντική και σχετικά ακριβή επεξεργασία πριν τη χρήση.

Η εναλλακτική λύση είναι η εναπόθεση των υπολλειμάτων αυτών σε εκτάσεις, παρόλα αυτά η αύξηση των περιβαλλοντικών προτύπων που αφορούν τις εναποθέσεις στερεών ή άλλων ουσιών θα αυξήσει και τα κόστη εναπόθεσης, και θα προκαλέσει διαμάχες στην εναπόθεση των μη επεξεργασμένων υπολλειμμάτων.

Απο έρευνες και εργασίες που έχουν γίνει για την επισήμανση των πιθανών προβλημάτων που θα δημιουργηθούν από την εναπόθεση των υπολλειμμάτων τέφρας από αεριοποίηση, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη τέφρα τείνει να είναι πολύ λιγότερο ελκυστική για τις περισσότερες προοπτικές χρήσης και εναπόθεσης, για όλους τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτείται περαιτέρω οξείδωση των υπολλειμμάτων. Υπάρχει η πιθανότητα τα υπολλείμματα αυτά να έχουν κάποια αξία σαν καύσιμα χαμηλής ποιότητας για τις διεργασίες καύσης, όταν το καύσιμο περιεχόμενο είναι μεγαλύτερο από 35-40%. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα περαιτέρω επεξεργασίας των στερεών υπολλειμμάτων με μεθόδους διήθησης και έκπλυσης για τη μείωση του επιπέδου των ρυπαντών, ο μηχανικός διαχωρισμός σε κλάσματα και η πελλετοποίηση. Από οικονομικής άποψης αυτή η επεξεργασία δεν είναι αποσαφηνισμένη, και οι βασικοί στόχοι για την εναπόθεση των υπολλειμμάτων στο μέλλον, θα είναι οι απαιτήσεις ποιότητας και τα έξοδα εισόδου σε ειδικούς χώρους εναπόθεσης.

Παράδειγμα, αποτελεί εργοστάσιο με λέβητα καύσης κορτοποιημένου γαιάνθρακα στο Kymijärvi στη Φιλανδία, το οποίο συμπαρήγαγε ηλεκτρισμό και θερμότητα. Στο παραπάνω εργοστάσιο προστέθηκε ένας αεριοποιητής βιομάζας. Μαζί με τη βιομάζα γινόταν και σύνκαυση με άλλα άχρηστα υλικά, όπως τα λάστιχα. Ο συνδιασμός της λειτουργίας τόσο του λέβητα, όσο και του αεριοποιητή, δημιούργησε τρία μεγάλα ρεύματα στερών αποβλήτων

- Την τέφρα του πυθμένα από τον αεριοποιητή βιομάζας/αποβλήτων
- Την τέφρα του πυθμένα από τον λέβητα του άνθρακα

- Την τέφρα από τα φίλτρα του λέβητα

Η τέφρα του πυθμένα από τον αεριοποιητή περιλάμβανε κυρίως άμμο και συστατικά ασβεστολίθου της κλίνης, με μικρές ποσότητες δεσμευμένων/παγιδευμένων ανόργανων υλών από το καύσιμο, όπως μικρά κομμάτια μετάλλου, γυαλιού, τσιμέντου κτλ.

Τα στερεά αποβλήτα από τους λέβητες γαιάνθρακα, περιλάμβαναν κυρίως τέφρα από γαιάνθρακα αναμεμειγμένη με ένα ποσοστό της τάξεως του 3-5% με την τέφρα από τη βιομάζα. Σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα ενδεδειγμένων μετρήσεων και πειραμάτων, έδειξαν ότι τα επίπεδα του άκαυστου άνθρακα και των βασικών οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από τη σύνκαυση κυμαίνονταν εντός των επιπέδων που φυσιολογικά υπολογιζόταν από την καύση του γαιάνθρακα μεμονωμένου. Το ίδιο ίσχυσε και για τις ιδιότητες, οπότε οι Φιλανδικές Αρχές συνέχισαν να επιτρέπουν τη χρήση της τέφρας από την σύνκαυση σαν συστατικό για παραγωγή κατασκευαστικών υλικών, αν και εισηγήθηκαν ότι στην περίπτωση που αλλάξει οτιδήποτε οτιδήποτε από τα μέχρι τώρα ισχύοντα, νέες άδειες πρέπει να εκδοθούν. Γενικότερα τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας έδειξαν ότι η σύνκαυση σε ένα ποσοστό 10-15% του αερίου σύνθεσης που προκύπτει από την αεριοποίηση της βιομάζας και δευτερευόντων υλικών σε μία θερμή βάση, μπορεί να επιτευχθεί χωρίς σοβαρές επιπλέον περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με την 100% καύση του γαιάνθρακα [21].

### **3.5.3 Παράμετροι Σχεδιασμού για την Αξιοποίηση της Τέφρας από την Καύση**

#### **3.5.3.1 Παράμετροι που αφορούν την τεχνολογία καύσης**

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι προκειμένου να επηρεαστεί η σύνθεση και τα χαρακτηριστικά της τέφρας. Τα μέτρα -πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια- που αναφέρονται εδώ, και φαίνονται επιγραμματικά στον πίνακα 3.11, στοχεύουν στο να μεγιστοποιήσουν την ποσότητα της τέφρας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τρόπο περιβαλλοντικά φιλικό.

*Πίνακας 3.11: Πιθανοί τρόποι επιστροφής της σύνθεσης και των χαρακτηριστικών της τέφρας από την καύση της βιομάζας [65].*

<b>Πρωτοβάθμια μέτρα κατά την καύση Τεχνολογία καύσης και καθίζησης</b>	<b>Δευτεροβάθμια Μέτρα Επεξεργασία μετά την καύση</b>
Καλή καύση	Χημική επεξεργασία της τέφρας
Παραγωγή χαμηλών ποσοτήτων υπάμενης τέφρας	Βιοχημική επεξεργασία της τέφρας
Ελεγχόμενη καθίζηση της τέφρας	Θερμική επεξεργασία της τέφρας
Ελεγχόμενη θερμοκρασία καθίζησης της τέφρας	Συνδυαστικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι τεχνολογίες κλασματικού διαχωρισμού των βαρέων μετάλλων, σαν πρωτοβάθμια μέτρα επιρρεάζουν την καύση και την καθίζηση υπάμενης τέφρας, προκειμένου να συγκεντρωθούν τα βαρέα μέταλλα στα φίλτρα της υπάμενης τέφρας. Με αυτόν τον τρόπο, οικονομικά ακριβά και περίπλοκα δευτεροβάθμια μέτρα, μπορούν να αποφευχθούν. Η επεξεργασία της τέφρας, που στοχέυει στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, μπορεί να έχει ενδιαφέρον για τα κλάσματα εκείνα που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα εδάφη. Οι διαφορετικές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν φαίνονται στον παραπάνω πίνακα [56, 156]. Αυτές οι μέθοδοι έχουν ενδιαφέρον και για την τέφρα από τα υπολείμματα ξύλου. Στην πράξη βέβαια, όλες αυτές οι μέθοδοι θα χρησιμοποιηθούν όταν τα συνολικά κόστη είναι φθηνότερα από το κόστος της διευθέτησης. Μετά το διαχωρισμό των βαρέων μετάλλων, μπορούμε να τα χρησιμοποιήσουμε σαν φυσικά υλικά ( ήτοι σε μεταλλουργικές εφαρμογές).

### 3.5.3.2 Παράμετροι που αφορούν διαδικασίες κατάντι (downstream processes) προ-επεξεργασία της τέφρας και επαναχρησιμοποίησή της [6]

*Πίνακας 3.12: Συνθήκες για μια ελεγχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική επαναχρησιμοποίηση της τέφρας [6].*

<u>Συνθήκες για μια ελεγχόμενη και οικολογικά φιλική επαναχρησιμοποίηση της τέφρας</u>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Αποκλειστική χρήση της τέφρας απο χημικά μη επεξεργασμένα καύσιμα βιομάζας</li><li>• Περιοδική ανάλυση των κλασμάτων της τέφρας που χρησιμοποιείται για ανοργανα συστατικά και άλλες θρεπτικές ουσίες</li><li>• Περιοδική ανάλυση των εδαφών σχετικά με την καταλληλότητά τους για τέφρα που προέρχεται από την καύση της βιομάζας</li><li>• Καθορισμός :<ul style="list-style-type: none"><li>α ) των παραμέτρων που χρειάζεται να αναλυθούν</li><li>β ) των οριακών τιμών των ρυπαντών</li><li>γ ) των κατάλληλων μεθόδων ανάλυσης</li></ul></li><li>• Κανόνες και νόμοι για τις ποσότητες της τέφρας που χρησιμοποιείται σε δάση και σε αγροτικές εκτάσεις</li><li>• Υποχρεωτική καταγραφή των ποσοτήτων της τέφρας που παράγεται από τον άνθρωπο που χειρίζεται την εγκατάσταση</li><li>• Ανακύκλωση της τέφρας σε έδαφος του ίδιου τύπου με το έδαφος από το οποίο έχει ληφθεί το καύσιμο ( π.χ. τέφρα από ξύλο σε δασικές εκτάσεις, και τέφρα από άχυρο σε γεωργικές)</li></ul>

Ο πίνακας 3.12 συγκεντρώνει τις πιο σημαντικές συνθήκες για μια ελεγχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική επαναχρησιμοποίηση της τέφρας από βιομάζα. Θα ήταν ενδεδειγμένο να επισημανθούν οι συνθήκες που είναι απαραίτητες για την ελεγχόμενη και αειφόρα χρήση της τέφρας, μέσα από τις κατευθυντήριες οδηγίες ή τις νομικές παροχές.

Ο πίνακας 3.13 δείχνει μια γενικότερη άποψη των απαιτήσεων για μια ομαλή μεταφορά της τέφρας, από τα εργοστάσια παραγωγής της στον αγρότη τον ίδιο (προ-επεξεργασία της τέφρας, μετέπειτα τεχνολογικές διαδικασίες), και από τον γεωργό στη φύση (επαναχρησιμοποίηση και διασπορά της τέφρας).

Στην επιλογή μιας μετέπειτα τεχνολογικής διαδικασίας για μια εγκατάσταση καύσης, η χωριτικότητα της μονάδας και το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται, πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Τέλος θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν και όλα τα παραπάνω σημεία που έχουν ήδη θειχτεί, και που αφορούν την επιλογή μιας διαδικασίας επαναχρησιμοποίησης της τέφρας.

*Πίνακας 3.13: Βασικές αρχές που πρέπει να τηρούνται κατά τον κύκλο της τέφρας, προκειμένου να λειτουργεί σωστά [66]*

**Διοικητική εποπτεία ενός κύκλου τέφρας από βιομάζα που λειτουργεί σωστά**

Μετέπειτα τεχνολογικές διαδικασίες

- Σωστή ανάμειξη των κλασμάτων της τέφρας για τη χρησιμοποίηση της σε εδάφη με τη σωστή αναλογία
- Εφοδιασμός της τέφρας με τρόπο ώστε να γίνεται η χρήση της με συμβατικά μέσα λίπανσης
- Παρεμπόδιση των εκπομπών σκόνης κατά την εκμετάλλευση της τέφρας
- Πιθανότητα αποθήκευσης της τέφρας στο εργοστάσιο που παράγεται

Χρησιμοποίηση της τέφρας και τεχνολογίες διασποράς και εξάπλωσής της

- Άμεση ή έμμεση χρησιμοποίηση της τέφρας, αναλόγως της υφιστάμενης αγροτικής υποδομής
- Επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας εξάπλωσης (εξαρτάται από την ίδια την τέφρα και τις επί τόπου συνθήκες)
- Επιλογή της κατάλληλης περιόδου για την διασπορά της

**Απαιτήσεις που αφορούν την μετέπειτα τεχνολογική διαδικασία**

Οι παρακάτω απαιτήσεις πρέπει να πληρούνται προκειμένου να εφοδιάζεται ένας γεωργός με ένα χρήσιμο προϊόν:

α) η τέφρα του πυθμένα και η υπάμενη τέφρα των κυκλώνων πρέπει να αναμειγνύονται, με μια συγκεκριμένη αναλογία. Η υπάμενη τέφρα των φίλτρων πρέπει να διευθετείται κατάλληλα ή να επεξεργάζεται πριν την επαναχρησιμοποίησή της.

β) Η τέφρα πρέπει να είναι κατάλληλη για γαιοδιαμορφωτές λιπασμάτων, π.χ. απαλλαγμένη από σκωρία, πέτρες, ή σωματίδια μεγαλύτερα από 15-20mm

γ) Ακαθαρσίες, όπως είναι οι κόκκοι μετάλλων, πρέπει να διαχωρίζονται

Για να πληρούνται αυτές οι διαδικασίες πολλά βήματα πρέπει να ενσωματωθούν στην αλυσίδα επεξεργασίας στο εργοστάσιο καύσης, π.χ. προσεκτικός έλεγχος, διαχωρισμός και κοσκίνισμα καθώς και σωστή διαχείριση των συσκευασιών τους. Τα εργοστάσια καύσης της βιομάζας με μία ονομαστική θερμική δυναμικότητα 1MW, είναι εξοπλισμένα με ένα μόνο χειροκίνητο σύστημα απομάκρυνσης της τέφρας. Εξ' αιτίας των χαμηλών ποσοτήτων της παραγόμενης τέφρας και της λεπτότητας των σωματιδίων της τέφρας (σε αυτές τις εγκαταστάσεις χρησιμοποιούνται μόνο μόνο μικρά κομμάτια ξύλου και άχυρου), δεν είναι απαραίτητη κάποια προεπεξεργασία.

Για μεγαλύτερης δυναμικότητας εγκαταστάσεις, συνιστάται να χρησιμοποιούνται εγκαταστάσεις απομάκρυνσης της τέφρας μηχανοκίνητες και αυτοματοποιημένες. Εάν το περιεχόμενο σε φλοιό του καυσίμου ξεπερνά το 30%, ειδικές διεργασίες προεπεξεργασίας είναι απαραίτητες (άλεσμα και μηχανικός διαχωρισμός ανά μέγεθος σωματιδίων). Οι φλοιοί συνήθως έχουν να επιδείξουν ένα υψηλό περιεχόμενο ανόργανων ουσιών (όπως άμμος ή και μικρές πέτρες), το οποίο προκαλεί τοπική αποσύνθεση στις εσχάρες. Επίσης οι μονάδες καύσης της φυλλώδους βιομάζας, απαιτούν προεπεξεργασία της τέφρας, εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξης αυτών των καυσίμων. Επιπροσθέτως ο διαχωρισμός των μεταλλικών μερών από έναν μαγνητικό διαχωριστή τοποθετημένο στο κανάλι μεταφοράς της τέφρας, συνιστάται για τα καύσιμα από ξύλο.

#### Απαιτήσεις που αφορούν τη διασπορά της τέφρας

Η τεχνολογία που θα χρησιμοποιείται για την εξάπλωση της τέφρας, θα πρέπει να επιτρέπει εξοικονόμηση χρόνου, ήπια και χαμηλή παραγωγή σε σκόνη.

Για τη διασπορά της τέφρας σε αγροτικές εκτάσεις και λειβάδια, είναι κατάλληλοι γαιοδιαμορφωτές εμπλουτισμού με προστασία για τη δημιουργία της σκόνης. Από αυτούς που δεν έχουν προστασία για τη δημιουργία της σκόνης, μόνο αυτοί που είναι κοχλιωτού τύπου είναι κατάλληλοι. Οι συγκεκριμένοι μπορούν να διαχειριστούν υγρή και άμορφη τέφρα, καθώς τα συσσωματώματα σωματιδίων τέφρας θρυμματίζονται από τους κοχλιωτούς ταινιοδρόμους.

Η χρησιμοποίηση της τέφρας στα δάση απαιτεί εξοπλισμό που μπορεί να κινεί με τον αέρα την τέφρα από το δρόμο στο δάσος. Σε επίπεδες οριζόντιες εκτάσεις, μια τέτοιου είδους διασπορά

μπορεί να φτάσει και τα 50m, με γαιοδιαμορφωτές εμπλουτισμού. Σε πρακτικές ασκήσεις που έχουν γίνει, μικρού μεγέθους γαιοδιαμορφωτές, δεν επιφέρουν ζημιά στα μικρά δέντρα που εκτίθενται άμεσα σε αυτό το “ρεύμα” της τέφρας.

Οι τέφρες από τη βιομάζα, όπως ήδη έχει αναφερθεί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρόσθετο στο προϊόν κομποστοποίησης στη γεωργία. Αυτή η έμμεση χρήση της τέφρας έχει σαν πλεονέκτημα τις χαμηλές εκπομπές σκόνης. Επιπροσθαίτως, εξαλείφουν τα μεγάλα κομμάτια σκωρίας, τα οποία επιφέρουν θρυμματισμό ή διαχωρισμό κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης. Γενικότερα η ποσότητα της τέφρας από βιομάζα, δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.ο. επί του συνολικού όγκου των υλικών που χρησιμοποιούνται για κομποστοποίηση [67].

### **3.6 ΕΝΔΕΛΕΙΓΜΕΝΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΕΦΡΑΣ-ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΣΤΗΝ ΑΥΣΤΡΙΑ [6]**

Οι παρακάτω συστάσεις βασίζονται σε ενδελεχή ανάλυση της τέφρας, σε δοκιμές σε αγροτικές εκτάσεις και ισοζύγια υλικών πάνω στο σύστημα “Σχέδιο Τέφρα-Εδαφος/Υπόγεια Νερά”, που εφαρμόστηκε στην Αυστρία για αγροτικές εκτάσεις, αγροναπαύσεις και δάση [68, 69]. Επίσης αυτές οι συστάσεις εφαρμόζονται σε συνδιασμό με τις κατευθυντήριες γραμμές στην Αυστρία για τη χρήση της βιομάζας σε εδάφη.

Από την τέφρα που παράγεται στις εγκαταστάσεις καύσεως της βιομάζας, ένα μείγμα από την τέφρα πυθμένα και την υπάμενη τέφρα των κυκλώνων, σε μια συγκεκριμένη και σχεδιασμένη αναλογία ανάμειξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δευτερεύον φυσικό υλικό, με εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες.

Προκειμένου να αποφευχθούν οικολογικές ανωμαλίες, τυχούσες μη συμβατότητες ή και πιθανόν ζημιές, η παρακάτω διαδικασία πρέπει να ακολουθηθεί :

1. Πρέπει να χρησιμοποιηθούν μόνο οι τέφρες από καύση χημικώς μη επεξεργασμένων καυσίμων βιομάζας
2. Η υπάμενη τέφρα από τους κυκλώνες και τα φίλτρα πρέπει να συλλέγονται χωριστά. Ειδικά η υπάμενη τέφρα από τα φίλτρα, πρέπει να εναποτεθεί καταλλήλως ή να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία (μετά από κατάλληλη επεξεργασία).
3. Η τέφρα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, πρέπει πρώτα να αναλυθεί για το περιεχόμενό της σε βαρέα μέταλλα και τις θρεπτικές ουσίες που πιθανόν περιέχει, πριν χρησιμοποιηθεί σε εδάφη. Η ανάλυση αυτή πρέπει να επαναλαμβάνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα.
4. Τα παρακάτω ποσοτικά όρια, συνιστώνται για τη διαχείριση της χρήσιμης τέφρας [68,69].
  - α ) 1000kg ανά εκτάριο και ανά έτος , σε γεωργικές εκτάσεις
  - β ) 750 kg ανά εκτάριο και ανά έτος , σε χορτολειαδικές εκτάσεις(greenland)

γ ) 3000 kg ανά εκτάριο 1 φορά ανά 50έτη , σε δασικές εκτάσεις

5. Οι ποσότητες της εύχρηστης τέφρας από καύση άχυρου και σιτηρών, πρέπει να καθορίζεται σύμφωνα με τις απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά των φυτών και των εδαφών. Εξ' αιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης σε βαρέα μέταλλα αυτής της τέφρας, δεν υπάρχουν περιβαλλοντικοί περιορισμοί για τη χρήση της σε εδάφη, αρκεί προηγουμένως η υπάμενη τέφρα από τα φίλτρα να έχει διαχωριστεί .

Τα όρια που χρησιμοποιούνται στην Αυστρία, για τη χρήση της τέφρας από βιομάζα σε αγροτικές εκτάσεις και σε δάση, καθώς και ενδεικτικές τιμές για τα εδάφη φαίνονται στον πίνακα 3.14.

*Πίνακας 3.14: Οριακές τιμές ,για τη χρήση της τέφρας από βιομάζα σε αγροτικές εκτάσεις και σε δάση, καθώς και ενδεικτικές τιμές για τα εδάφη , σύμφωνα με την Αυστριακή νομοθεσία [68, 69].*

Στοιχείο	Οριακές Τιμές για τα Δάση	Οριακές Τιμές για τη Γεωργία	Ενδεικτικές Τιμές για τα Εδάφη
Cu	250	250	100
Zn	1500	1000	300
Ni	100	100	60
Cr	250	250	100
Pb	100	250	100
Cd	8	5	1

Τα όρια του μεγέθους της τέφρας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις γεωργικές εκτάσεις και στις χορτολειαδικές εκτάσεις βασίζονται στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων της τέφρας. Όσο η συγκέντρωση αυτή είναι χαμηλότερη από τις οριακές τιμές , η ποσότητα της τέφρας μπορεί να αυξηθεί [69].

Το όριο της ποσότητας της τέφρας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα δάση βασίζεται στο περιεχόμενο του καδμίου Cd στην τέφρα. Αυτό το όριο είναι στη ουσία η εγγύηση ότι το όριο του καδμίου Cd, στο δάσος εξ' αιτίας της ανακύκλωσης της τέφρας, δεν υπερβαίνει το Cd του δάσους από τη συγκομιδή του ξύλου [63,64,68].

Οι τέφρες από την καύση φλοιών ή ξύλου, θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε δάση, ενώ αυτές που προέρχονται από την καύση σιτηρών ή άχυρου, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε αγροτικές εκτάσεις.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**



#### **4 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

##### **4.1 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ/ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ**

Η συμπύκνωση των απαερίων είναι μια διαδικασία ανάκτησης θερμότητας, με την οποία η γενικότερη απόδοση μιας εγκατάστασης αυξάνεται. Μια τέτοιου είδους διαδικασία, σχετίζεται όμως και με την καθίζηση της υπάμενης τέφρας. Η επαφή μεταξύ υπάμενης τέφρας, απαερίων και νερού, υποδεικνύει μερική διάλυση των στερεών συστατικών στην τέφρα και μια απορρόφηση των αερίων συστατικών στο προϊόν της συμπύκνωσης. Το υπόλοιπο της υπάμενης τέφρας καθιζάνει σε συμπυκνωμένη λάσπη.

Η υγροποίηση των απαερίων έχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον όταν γίνεται καύση της βιομάζας με υψηλό περιεχόμενο υγρασίας, όπως κομμάτια δασικής ξυλείας (σε αντίθεση με το άχυρο). Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθεί και το συμπύκνωμα από την καύση ξυλείας.

Το συμπύκνωμα αυτό περιέχει διάφορα επιβλαβή στοιχεία, εκ των οποίων τα **βαρέα μέταλλα** αποτελούν μια σοβαρή απειλή για το περιβάλλον. Τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα όμως, που συναντώνται στη συμπυκνωμένη λάσπη, και τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από το συμπύκνωμα λιγότερο ή περισσότερο αποδοτικά, εξαρτώνται από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται. Γι' αυτό και η γνώση της σύνθεσης του συμπυκνώματος και των λυμάτων, καθώς και των σημαντικών παραμέτρων για τη σύνθεση, είναι μεγάλης σημασίας, προκειμένου να γίνει σωστή επεξεργασία και του συμπυκνώματος και των λυμάτων, πριν εναποτεθούν ή να διατεθούν στο περιβάλλον.

##### **4.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

###### **4.2.1 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν από εκχυλίσσεις κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της πρώτης ύλης (ειδικότερα για το ξύλο)-Εκχυλίσσεις που προκύπτουν κατά το στάδιο αποθήκευσης (χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη ξύλο) [14]**

Κατά τη διάρκεια της εσοδείας, τα περισσότερα είδη ξύλου εμπεριέχουν 50% υγρασία και 50% ξηρό υλικό. Προκειμένου να διευκολυνθεί η αποθήκευση και να μειωθεί το μέγεθος του καυσίμου κατά τρόπο ώστε να μπορεί να μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί, ο τεμαχισμός σε μικρότερα κομμάτια ξύλου είναι η πιο συνήθης τεχνική. Για την επεξεργασία του με τη μέθοδο της καύσης ή της αεριοποίησης, το μέγεθος του ξύλου που θα χρησιμοποιηθεί στην τροφοδοσία μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας.

Για την πυρόλυση ειδικότερα, η αρχική πρώτη ύλη ξύλου απαιτεί περαιτέρω μείωση του μεγέθους της πρώτης ύλης και της περιεχόμενης υγρασίας.

Τα κομμάτια αυτά ξύλου, που αποθηκεύονται σε μεγάλους σωρούς, δημιουργούν τη δική τους θερμότητα εξαιτίας της αναπνοής των ζωντανών οργανισμών του ξύλου. Οι θερμοκρασίες εντός ενός τέτοιου αποθηκευμένου σωρού ξύλου, αυξάνονται από 40-50°C, γεγονός το οποίο μεταφέρει την υγρασία από το κέντρο του σωρού. Τυπικά, τα επίπεδα υγρασίας κοντά στην επιφάνεια των σωρών είναι μεγαλύτερα από το κέντρο, εξαιτίας του γεγονότος ότι η υγρασία συμπύκνώνεται στις εξωτερικές περιοχές, και όταν ειδικά αυτή η επιφάνεια μένει ακάλυπτη, μια τυχούσα βροχή, θα μουσκέψει τις εξωτερικές αυτές στρώσεις. Έαν οι σωροί αυτοί καλυφθούν, η μέση περιεχόμενη υγρασία θα μειωθεί.

Το είδος επίσης του ξύλου που είναι αποθηκευμένο, θα επηρεάζει άμεσα τη φύση και το είδος αυτών των εκχυλίσεων. Επί παραδείγματι, από αναλύσεις που έγιναν σε αποθηκευμένους σωρούς από πριονίδια τύπου *Pinus radiata*, ευρέθηκαν τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Πίν. 4.1).

**Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά υγρών λυμάτων από αποθήκευση πριονίδια τύπου *Pinus radiata*[14]**

COD (ολικό)	6300mg/l
COD (διαλυμένο)	4500mg/l
Ολικά Στερεά	1720mg/l
Ρητινούχα οξέα	Δεν προσδιορίστηκαν
Πτητικά Λιπαρά Οξέα	1600mg/l

Συμπερασματικά λοιπόν, μπορούν να επισημανθούν τα παρακάτω βασικά στοιχεία, για τις διηθήσεις που προκύπτουν από την αποθήκευση των καυσίμων βιομάζας, πριν την επεξεργασία τους:

Γενικά δεν υπάρχουν πολλές βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με αυτού του είδους τα υγρά, που δημιουργούνται από εκχυλίσες από καλυμμένους σωρούς. Όταν οι σωροί αυτοί είναι καλυμμένοι δεν δημιουργούνται εκχυλίσες. Μετά από την επαφή τους με τη βροχή, ενώ ήδη έχουν παραμείνει καιρό αποθηκευμένοι, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν τέτοιου είδους λύματα. Τέλος, αυτού του είδους τα λύματα, είναι πιθανόν να μπορούν εύκολα να επεξεργασθούν με βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.

#### **4.2.2 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν από την προετοιμασία των καυσίμων [14]**

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα καύσιμα της βιομάζας περιέχουν σημαντικά ποσοστά υγρασίας, της τάξης του 50-65%. Ειδικά η ακατέργαστη τύρφη περιέχει ακόμα υψηλότερα ποσοστά, έως

και 90%. Για το λόγο αυτό και τα υποψήφια καύσιμα βιομάζας, πρέπει να υποστούν ξήρανση, προτού υποστούν οποιαδήποτε θερμοχημική επεξεργασία, οπότε και θα δημιουργηθούν υγρά λύματα.

Οι συνήθεις μέθοδοι ξήρανσης είναι η ξήρανση με απαέρια ή με ατμό αέρα. Και με τις δύο αυτές μεθόδους, η βιομάζα συνήθως ξηραίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-400°C), υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μικρούς χρόνους παραμονής (0.50-6 sec). Όμως αυτή η θερμική επεξεργασία επιφέρει αλλαγές στο οργανικό περιεχόμενο των καυσίμων. Ακόμα και υπό ήπιες συνθήκες επεξεργασίας, οργανικά συστατικά εκλύονται από τη βιομάζα, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία είναι αποτέλεσμα των υγρών λυμάτων όταν αυτά συμπυκνωθούν ή εκπλυθούν.

Από έρευνες που εκπονήθηκαν, τα οργανικά αυτά συστατικά που απελευθερώθηκαν από την ξήρανση τύρφης ή φλοιών καθορίστηκαν, κάτω από τις διαφορετικές κάθε φορά συνθήκες ξήρανσης με τις παραπάνω μεθόδους, προκειμένου να προσδιοριστούν οι επιπτώσεις αυτών των συστατικών στο περιβάλλον, αλλά και στον εξοπλισμό από πιθανές επικαθήσεις που θα δημιουργηθούν.

Εκτός της θερμοκρασίας, βασικό ρόλο για την απελευθέρωση των οργανικών συστατικών, φαίνεται να παίζει -στην περίπτωση της ξήρανσης των φλοιών- και το είδος του δέντρου από το οποίο προέρχονταν.

Η ποσότητα των οργανικών συστατικών -TOC-, που απελευθερώθηκαν στους 150-350 °C, ήταν 0.1-11% για φλοιούς πεύκου και 0.3-17% για φλοιούς σημύδας. Τα επικρατέστερα είδη οργανικών συστατικών ήταν για την πρώτη περίπτωση καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες και υδρογονάνθρακες, ενώ στην περίπτωση της σημύδας ήταν καρβοξυλικά οξέα και τερπένια. Τα λιπίδια είχαν μια τάξη μεγέθους από 0.1-0,9% για το πεύκο, ενώ 0.0-10.5% για τη σημύδα. Οι κύριες κατηγορίες λιπιδίων ήταν λιπαρά οξέα και ρητινούχα οξέα.

#### **4.2.3 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση [14]**

Η ρύπανση των υγρών αποβλήτων από την αεριοποίηση της βιομάζας ποικίλει ανάλογα το το συγκεκριμένο σύστημα αεριοποίησης που εφαρμόζεται. Από έρευνες που έχουν γίνει, η ρύπανση της πίσσας στο παραγόμενο αέριο μπορεί να διαφοροποιείται σε σύνθεση σε τέτοιο βαθμό, που οι καταλυτικές διεργασίες καθαρισμού του αερίου που εφαρμόζονται σε ένα σύστημα πιθανόν να μην είναι κατάλληλες για κάποιο άλλο, εξ' αιτίας των διαφοροποιήσεων των χημικών συστατικών που τις αφορούν. Οι διαφορές στη χημική σύσταση των πυρολυτικών συστατικών, θα επιρρεάσει το μέγεθος και τον τύπο των διαλυμένων οργανικών ρυπαντών σε κάθε είδους υγρά απόβλητα.

Η εμφάνιση υγρών αποβλήτων από τις διαδικασίες αεριοποίησης, πιθανότατα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκεκριμένη διαδικασία και φύση της διεργασίας αεριοποίησης που χρησιμοποιείται. Έτσι, η αεριοποίηση που γίνεται υπό πίεση με αεριοστρόβιλο, θα τείνει να χρησιμοποιήσει καθαρισμό με θερμό αέριο, προκειμένου να επαναποκτηθούν οι θερμοκρασίες του αερίου, και για το λόγο αυτό δεν είναι πιθανόν να δημιουργηθούν υγρά αποβλήτα. Στην αεριοποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (με μηχανή), είναι προτιμότερο το νερό να ψύχει και να καθαρίζει το αέριο.

Στην αεριοποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (με τουρμπίνα), το νερό που θα εκπλύνει το αέριο είναι απαραίτητο, πριν από τη συμπίεση στην αρχή της τουρμπίνας.

Προκειμένου όμως αυτά τα υγρά απόβλητα να αξιολογηθούν προκειμένου να διευθετηθούν καταλλήλως, είναι αρχικά απαραίτητη η ανάλυσή τους.

#### **4.2.4 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση , χωρίς καθαρισμό με καταλύτες [14]**

Δείγματα ενός αεριοποιητή βιομάζας έμμεσης θέρμανσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες υπέστησαν ανάλυση. Η πρώτη ύλη του αεριοποιητή ήταν πριονίδια από ξύλο. Από την οργανική και την ανόργανη χημική ανάλυση του καθαρού νερού τροφοδοσίας και του νερού έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε, εξήχθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Τα δια συναγωγής συστατικά αυξάνονται με μια σειρά μεγέθους ( από 620 έως 2980 mMho/cm)
- Το βασικό ανόργανο συστατικό ρύπανσης είναι το άζωτο.
- Το COD αυξήθηκε από 48 p.p.m. σε 4500 p.p.m
- Οι κρεσόλες, η βενζίνη και οι πυριδίνες ήταν εκείνα τα οργανικά συστατικά που εντοπίστηκαν που λόγω της τοξικότητάς τους αποτελούσαν αιτία ανησυχία

Επίσης, η ανάλυση έδειξε ότι το νερό από την έκπλυση θα είναι μολυσμένο σε έναν περιορισμένο βαθμό από αζωτούχα ή οργανικά υποπροϊόντα της αεριοποίησης. Το ποσοστό της ρύπανσης θα εξαρτάται εν μέρει από τη θερμοκρασία στο διαχωριστή της πίσσας του αεριοποιητή, μιας και η διαλυτότητα των οργανικών συστατικών της πίσσας είναι χαμηλή στους 20 °C και πέφτει ακόμα περισσότερο στους 0 °C. Επαρκής ποσοτικοποίηση, οποιασδήποτε φάσης της πίσσας που συλλέγεται χωριστά από το νερό έκπλυσης, είναι σημαντική προκειμένου να έχουμε μια σαφή εικόνα.

#### **4.2.5 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την αεριοποίηση, με καθαρισμό με καταλύτες [14]**

Τα παραπάνω δείγματα αναλύθηκαν και στην περίπτωση ενός αεριοποιητή έμμεσης θέρμανσης σε συνθήκες λειτουργίας με και χωρίς ρευστοποιημένη κλίνη για τη διάσπαση της πίσσας με καταλύτη. Σε αυτήν την ανάλυση συμπεριλήφθηκαν δείγματα καθαρού νερού τροφοδοσίας και δείγματα καθαρισμού από εκκενώσεις από καθαρισμό πρώτου και δεύτερου σταδίου, που συλλέχθηκαν από τη μονάδα, η οποία λειτούργησε με και χωρίς στάδιο καταλύτη ρευστοποιημένης κλίνης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπήρχε μικρή διαφορά στην ποιότητα σε επίπεδο ευδιάλυτων οργανικών και ανοργάνων ουσιών στα υγρά της έκπλυσης από διεργασίες με ή χωρίς καταλύτη, και ότι η παρουσία του καταλύτη γίνεται πιο εμφανής στη μέτρηση της ποιότητας της συμπυκνωμένης πίσσας, τη σύσταση και την παραγωγή των αερίων.

#### **4.2.6 Υγρά Απόβλητα που προκύπτουν ειδικότερα από την πυρόλυση [14]**

Μια εγκατάσταση ταχείας πυρόλυσης (χωρίς αναβάθμιση των προϊόντων, δεν πρέπει να παράγει ρεύματα υγρών αποβλήτων, καθώς το υγρό κλάσμα των προϊόντων της πυρόλυσης, συμπαρασύρεται και διαλύεται με το πολικό οργανικό προϊόν. Παρόλα αυτά, εάν υπάρχουν μηχανικές βλάβες στον εξοπλισμό, διαρροές ή φαινόμενα διασποράς, το βιοέλαιο πρέπει να συλλεχθεί και να διαχειρισθεί κατάλληλα. Αυτό φυσιολογικά θα γίνει επί τόπου μέσω ενός φρεατίου αποστράγγισης και του συστήματος αποχέτευσης, όταν το βιοέλαιο έρχεται σε επαφή με το νερό, έχοντας σαν αποτέλεσμα ένα μολυσμένο σε μεγάλο βαθμό υγρό κλάσμα, και ένα ημίρρευστο κλάσμα πίσσας.

Κατά τη διάρκεια πειραμάτων, λήφθηκε ένας περιορισμένος αριθμός δειγμάτων υγρών λυμάτων, και επίσης προκειμένου να προσομοιωθεί μία τυπική κατάσταση διασποράς, δημιουργήθηκαν συνθετικά υγρά απόβλητα, αναμειγνύοντας βιοέλαιο με νερό και κορεσμό της υγρής φάσης. Η ανάλυση αυτών των ουσιών για περιβαλλοντικές παραμέτρους έδειξε ότι και ανεξάρτητα οργανικά συστατικά, και το ακατέγαστο βιοέλαιο, έχουν μεγάλα ρυπαντικά φορτία κάτω από αυτές τις πειραματικές συνθήκες ( $COD > 150 \text{ gr/l}$ ). Τέτοιου είδους υγρά απόβλητα θα ήταν προτιμότερο να συγκεντρωθούν και να καούν σαν μέθοδο διεύθετης, παρά να επεξεργαστούν με μια βιολογική μέθοδο. Άλλα πειράματα παρήγαγαν υγρά απόβλητα με ένα COD της τάξεως των  $3-10 \text{ gr/l}$ , με επικρατέστερο συστατικό τις μεθοξυφαινόλες.

#### **4.3 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ [6]**

Στην Αυστρία σε έρευνα που έγινε σε τρία εργοστάσια παραγωγής θερμότητας από βιομάζα, προέκυψε μια ένδειξη των ποσοτήτων του συμπυκνώματος και των υγρών αποβλήτων που

αναμένεται από την υγροποίηση των αερίων[56].

**Υγρά Λύματα:** 0.01-0.3 kg ξηρό περιεχόμενο ανά MWh παραγόμενης θερμότητας στο λέβητα.

Η ποσότητα επίσης των λυμάτων αυτών εξαρτάται από το φορτίο λειτουργίας της μονάδας (πλήρες/μερικό), καθώς η αποδοτικότητα άλλων συσκευών διαχωρισμού σωματιδίων πριν από τη διαδικασία συμπύκνωσης (όπως π.χ. οι πολυκυκλώνες), μπορεί κατά σειρά να εξαρτώνται από το φορτίο.

**Συμπύκνωμα :** 150-500 lt MWh παραγόμενης θερμότητας στο λέβητα.

Η ποσότητα του συμπυκνώματος εξαρτάται από την περιεχόμενη υγρασία του καυσίμου, τη θερμοκρασία των αερίων που εγκαταλείπει το συμπυκνωτή - διάταξη ψύξης και υγροποίησης αερίου- και το περιεχόμενο οξυγόνο στο απαέριο (την αναλογία της περίσσειας αέρα στη διαδικασία καύσης).

Μια γενική σχέση ανάμεσα στην ποσότητα του συμπυκνώματος και στην ποσότητα των υγρών λυμάτων δεν υπάρχει, αφού αυτές οι ποσότητες εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι έχουν περιγραφεί παραπάνω. Επιπλέον, η ποσότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της υπάμενης τέφρας στα απαέρια εξαρτάται από την κατασκευή και το τρόπο λειτουργίας του λέβητα, καθώς και τον τύπο του καυσίμου.

#### **4.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

##### **4.4.1 Περιεχόμενο σε Βαρέα Μέταλλα [6]**

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα είναι δεσμευμένα στα μόρια των υγρών αποβλήτων. Ρυθμίζοντας την τιμή του pH στο 7.5-8.5 και διεξάγοντας επαρκές φιλτράρισμα του συμπυκνώματος , είναι πιθανόν να εκφορτωθεί το συμπύκνωμα στον αποδέκτη -προφανώς ανάλογα από τις οριακές τιμές της υπό εξέταση χώρας. Τα υγρά απόβλητα από την άλλη πλευρά πρέπει να διευθετηθούν ή να χρησιμοποιηθούν για βιομηχανικούς λόγους. Σίγουρα δεν μπορούν να επιστραφούν στο έδαφος, εξ' αιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε βαρέα μέταλλα- και ιδιαίτερα σε ψευδάργυρο Zn, κάδμιο Cd, και μόλυβδο Pb.

Παραδείγματα των περιεχομένων ψευδαργύρου Zn, καδμίου Cd, και μολύβδου Pb στο συμπύκνωμα , μετά το διαχωρισμό των υγρών λυμάτων φαίνονται στον πίνακα 4.2, από δείγματα σε τρία Αυστριακά και δύο Δανέζικα εργοστάσια.

*Πίνακας 4.2: Παραδείγματα των περιεχομένων ψευδαργύρου Zn, καδμίου Cd, και μολύβδου Pb στο συμπύκνωμα, μετά το διαχωρισμό των υγρών λυμάτων [70].*

	Μέσες Τιμές από 15 δοκιμές σε 3 διαφορετικά Αυστριακά εργοστάσια	Μέσες Τιμές από 3 αναλύσεις στο Δανέζικο Εργοστάσιο Orum	Μέσες Τιμές από 3 αναλύσεις στο Δανέζικο Εργοστάσιο Uldum
Cd, µg/lit	5-160	3	39
Pb, µg/lit	10-100	13	16
Zn, µg/lit	630-5310	84	9816

Όπως μπορεί να φανεί από αυτόν τον πίνακα, τα περιεχόμενα του συμπυκνώματος σε βαρέα μέταλλα, στα πέντε αυτά εργοστάσια ποικίλλει. Αυτό έχει εν μέρει να κάνει με το γεγονός, ότι η αποδοτικότητα του διαχωρισμού του συμπυκνώματος και των υγρών λυμάτων παίζει μεγάλη σημασία για την ποσότητα και την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων στη στερεά ύλη που απομακρύνεται μαζί με το συμπύκνωμα. Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που εκπέμπονται μαζί με το συμπύκνωμα, επίσης επηρεάζεται από την απόδοση του διαχωρισμού, μιας και τα μικρότερα σωματίδια έχουν υψηλότερη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (εξαιτίας της σχετικά μεγαλύτερης επιφάνειάς τους).

Ο χρόνος παραμονής του συμπυκνώματος στη μονάδα διαχωρισμού μειώνεται, όσο αυξάνει το φορτίο της μονάδας και επομένως και η αποδοτικότητα της μονάδας διαχωρισμού.

#### **4.5 ΟΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ [97]**

Για μια οικολογική λειτουργία ενός εργοστασίου αεριοποίησης είναι απαραίτητο να αποχετευθούν τα υγρά απόβλητα, πριν καθαριστούν, τα οποία θα πρέπει να ικανοποιούν τα όρια των εκπομπών. Τα νερά από τον καθαρισμό και την ψύξη των αερίων περιέχει τους παρακάτω ρυπαντές:

- α) Μικροσωματίδια, διαλυμένα οργανικά και ανόργανα
- β) COD, PAH, VOC
- γ) φαινόλες, αμμωνία, κυανιούχα άλατα
- δ) αλιφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Πολλά από αυτά τα συστατικά θεωρούνται σαν καρκινογόνα. Για τη διαχείριση των βασικών οργανικά μολυσμένων υγρών αποβλήτων, είναι διαθέσιμοι πολλοί τρόποι, όπως :

- Τεχνολογίες μεμβρανών
- Εξάτμιση

- Αντίστροφη διαδικασία προσρόφησης – θερμική ή χημική
- Προσρόφηση
- Υγρή οξείδωση
- Αποτέφρωση
- Βιολογική μεταχείριση

Για ολοκληρωμένη επίτευξη των απαιτήσεων όσον αφορά τις εκπομπές, ο συνδιασμός των παραπάνω μεθόδων ίσως είναι μια ενδεδειγμένη λύση.

Με τις **τεχνολογίες των μεμβρανών** είναι πιθανός ένας διαχωρισμός των ανόργανων από τα οργανικά συστατικά, αλλά στην εποχή μας είναι απαραίτητη μια προεργασία για σταθερή λειτουργία χωρίς να δημιουργηθούν στη μεμβράνη προβλήματα βρωμιάς, ομαδοποίησης και αλλαγής κλίμακας. Οι μεμβράνες δεν είναι αρκετά ανθεκτικές στις απαιτήσεις αποβλήτων με υψηλή περιεχόμενη μόλυνση σε VOC. Η εξάτμιση από την άλλη θα παράγει ένα σχετικά μολυσμένο συμπύκνωμα, εξαιτίας του υψηλού περιεχομένου σε VOC. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη μια επιπρόσθαιτη διαχείριση.

Μια **διαδικασία αντίστροφη της προσρόφησης** για τους VOC εκτός των ρευμάτων νερών της διαδικασίας, θα απελευθερώσει μια μεγάλη ρύπανση του νερού, εξ' αιτίας του υψηλού περιεχομένου σε βαρείς πίσες. Τα αέρια από αυτήν τη διαδικασία χρειάζονται επίσης σωστή επεξεργασία. Αυτή η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων μόλυνσης.

Με την απορρόφηση μια μεγάλη ποσότητα VOC και άλλων βαρέων υδρογονοανθράκων μπορούν να διαχωριστούν από το νερό. Κατά τη διάρκεια της απορρόφησης μια ανταγωνιστική διαδικασία με γρήγορη απορρόφηση των συστατικών με χαμηλή μάζα και αργή αντίδραση των βαρέων συστατικών θα λάβει χώρα, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα υψηλές απαιτήσεις ενεργού άνθρακα, εξαιτίας της απορρόφησης πολλών συστατικών. Αλλά τα κόστη για τους ενεργούς άνθρακες είναι πολύ υψηλά.

Η **υγρή οξείδωση** είναι μια νέα εξελισσόμενη τεχνολογία, και οι παράμετροι της υψηλής πίεσης, της θερμοκρασίας και της UV- ακτινοβολίας είναι απαραίτητες. Αλλά η απόδοσή για να πληρούνται οι εκπομπές δεν είναι αρκετά καλή.

Η **κατανάλωση καυσίμου της αποτέφρωσης** είναι πολύ υψηλή, εξ' αιτίας της εξάτμισης του νερού. Για τις μικρού μεγέθους εγκαταστάσεις τα κόστη εγκατάστασης, και λειτουργίας είναι πολύ υψηλά.

Η **βιολογική μεταχείριση** μπορεί να μειώσει τη μόλυνση των υγρών αποβλήτων με βιολογική υποβάθμιση αλλά τα περισσότερα κλάσματα από τα υγρά απόβλητα περιέχουν μεγάλου βαθμού μόλυνση βλαβερά συστατικά, όπως αλδεΐδες και φαινόλες. Σε μικρές ποσότητες αυτά



τα συστατικά μπορούν να επεξεργαστούν επαρκώς, εξαιτίας του ότι είναι βιοδιασπάσιμα. Η αναερόβια διαχείριση μπορεί να είναι μια διεργασία με χαμηλό κόστος.

#### **4.5.1 Συστήματα επεξεργασίας νερού για υψηλής μόλυνσης υγρά απόβλητα-Πλυντρίδες**

Το νερό ανακύκλωσης της πρώτης πλυντρίδας είναι σχετικά υψηλά μολυσμένο, εξ' αιτίας της σκόνης και του φορτίου πίσσας του ακατέργαστου αερίου και του υψηλού ποσοστού εξάτμισης του νερού. Η μόλυνση συνίσταται από αιωρούμενα σωματίδια, διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ουσίες, και μια μικρή ποσότητα λάσπης από τις τέφρες, εξανθράκωμα και πίσσα.

Το φορτίο των σωματιδίων του νερού είναι περίπου 500-800mg/lit (μεγέθους 0,42  $\mu\text{m}$ ), το διαλυμένο φορτίο της πίσσας είναι περίπου 100-200mg/lit.

Εξ' αιτίας της φυσικά υψηλού περιεχομένου σε αμμωνία στο ακατέργαστο αέριο είναι 110-160mg/Nm<sup>3</sup>, το νερό είναι μολυσμένο με ποσοστό 400-600 mg/lit. Μια σχετικά καλή εκχύλιση αμμωνίας δεν είναι δυνατή, γιατί το νερό από τις πλυντρίδες έχει συνήθως ένα PH=8 και η θερμοκρασία της διαδικασίας ολόκληρης είναι μεγαλύτερη από 60°C. Ο λόγος αυτής της παραμέτρου της διαδικασίας είναι ένας καλύτερος διαχωρισμός των όξινων συστατικών από το αέριο (πρόσθεση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου).

Η πορεία της τελικής διαχείρισης του νερού από το πρώτο στάδιο του καθαρισμού με πλυντρίδες, είναι η εξάτμιση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η οποία συγκεντρώνει το νερό από 12gr/lit σε συγκέντρωση 250gr/lit. Η απαίτηση θερμότητας συχνά σε αυτό το στάδιο εξυπηρετείται από τη θερμότητα που επανακτείνεται από την ψύξη του ακατέργαστου αερίου. Οι ατμοί ψύχονται σε έναν ειδικό συμπυκνωτή, ο οποίος ίσως ανακτήσει την ενέργεια για τηλεθέρμανση.

Περίπου 15kg/h ακάθαρτου νερού μπορούν να εξατμιστούν, οπότε και να ανακυκλωθούν, εξ' αιτίας του γεγονότος ότι το συμπύκνωμα τροφοδοτεί το σύστημα καθαρισμού με υγρές πλυντρίδες.

Το συμπύκνωμα από τον εξατμιστήρα και την ιζηματογενή λάσπη από τις δεξαμενές ανακύκλωσης από τις πλυντρίδες, τροφοδοτεί διακοπόμενα έναν ξηραντήρα, ο οποίος θερμαίνεται επίσης με υπολείματα θερμότητας, για την παραγωγή ενός ιζήματος ρυπαντών για αεριοποίηση. Με τον ξηραντήρα τα οργανικά απόβλητα έρχονται σε επαφή με μια ουσία που τα μεταφέρει όπως η τέφρα και μετατρέπονται σε ένα αδρανές προϊόν. Αυτό το ρεύμα (200gr/h) μπορεί να τροφοδοτεί συνεχόμενα το ρεύμα τροφοδοσίας του αεριοποιητή και να ξανακαεί στον αεριοποιητή.

#### **4.5.2 Συστήματα επεξεργασίας νερού για χαμηλής μόλυνσης υγρά απόβλητα-Δροσιsmός και Ψύξη**

Το συμπύκνωμα από το στάδιο της ψύξης επεξεργάζεται συνεχώς σε μια συσκευή, η οποία απομακρύνει τα πτητικά οργανικά και την αμμωνία από συμπύκνωμα. Το επιφορτωμένο ρεύμα τροφοδοτείται στην ανώτερη ζώνη του αεριοποιητή, όπου τα οργανικά και η αμμωνία οξειδώνονται. Η ροή του συμπυκνώματος ποικίλει με ένα εύρος από 3-12 kg/h, η ροή των ατμών είναι σχετικά στάσιμο σε 5kg/h.

Εξαιτίας της σταθερής λειτουργίας του αεριοποιητή η ροή του ρεύματος περιορίζεται σε 5-6,5kg/h, το οποίο καθορίζει τη λειτουργία του απογυμνωτή. Οι φαινόλες, το COD, και η αμμωνία αεριοποιούνται σχετικά καλά από συμπύκνωμα. Για την αμμωνία μια αναλογία ατμού/νερού των 0,50-0,70 είναι απαραίτητη για την ικανοποίηση των κριτηρίων των εκπομπών.

Τα κατάλοιπα των συγκεντρώσεων των φαινολών, μπορούν να επεξεργαστούν σε ένα μονού ή διπλού σταδίου αναδεδόμενου συστήματος χημειορόφησης, με προσθήκη ενεργού άνθρακα. Η ικανοποίηση των κριτηρίων των εκπομπών είναι εφικτή όπως έχουν δείξει πολλά από τα πειράματα που έχουν γίνει.

Με ένα ισοζύγιο για τις φαινόλες κατά τη διάρκεια προσρόφησης, η απαίτηση σε ενεργό άνθρακα υπολογίστηκε σε 1kg/d, το οποίο τροφοδοτείται μετά την επεξεργασία του νερού στη συγκέντρωση του νερού και αποβάλλεται στον αεριοποιητή.

#### **4.6 ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ**

Η Ευρωπαϊκή ένωση εξέδωσε προς τα κράτη μέλη της, την Οδηγία Πλαίσιο **2000/60/ΕΚ** για το νερό. Με βάση αυτήν θεοπίστηκαν και θα θεοπιστούν οι επιμέρους νομοθετικές ρυθμίσεις των μελών. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής η EPA έχει προτείνει περιορισμούς στις εκπομπές υγρών αποβλήτων, καθώς και οδηγίες και πρότυπα για τους καυστήρες των βιομηχανικών απορριμάτων. Στον πίνακα 4.3 φαίνονται ορισμένα ενδεικτικά όρια για ιδιότητες και συστατικά για την εναπόθεση των υγρών επεξεργασμένων αποβλήτων σε περιοχές ανάλογα των ειδικών χρήσεων γης.

*Πίνακας 4.3: Γενική εικόνα των ορίων για τα όρια των χημικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων, από υπάρχουσες κατευθυντήριες γραμμές για επαναχρησιμοποίηση αναλόγως υποκείμενης μελλοντικής χρήσης [7].*

Παράμετρος /Χημική Κατηγορία	Ιδιωτικά, Αστικά και Άρδρευση	Περιβαλλοντικά	Άμεση εναπόθεση σε υγρούς αποδέκτες	Βιομηχανική Ψύξη
pH	6.0-9.5	6.0-9.5	7-9	7-8.5
BOD	10-20	10-20		
COD	100	70-100	70-100	70
Δ/μένο Οξυγόνο	>0.50	>3.0	>8.0	>3.0
Απορρόφηση UV254	30-70	30-70	10	
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	3000	3000	1400	
TSS	10	10	10	10
Ενεργό Χλώριο	0.2-1.0	0.05	0.05	0.05

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

## **ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΕΠΙΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα Διπλωματική Διατριβή, αφορούσε στον περιβαλλοντικό έλεγχο της θερμικής αξιοποίησης της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα.

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρθηκαν και αναλύθηκαν όλες οι θερμοχημικές τεχνολογίες ελέγχου. Δηλαδή η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση.

Έπειτα, τα επόμενα κεφάλαια, έγινε ο διαχωρισμός τους σύμφωνα με το είδος των εκπομπών.

Το δεύτερο κεφάλαιο, αναφέρεται στις αέριες εκπομπές, οι οποίες αποτελούν και το βασικό είδος μόλυνσης από τη χρήση της βιομάζας στο βιομηχανικό τομέα. Αρχικά εξετάστηκαν οι επιπτώσεις των αέριων εκπομπών σε παγκόσμιο επίπεδο, γι' αυτό και έγινε αναφορά στα βασικά παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα, δηλαδή το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η μείωση της ζώνης του όζοντος και η δημιουργία της όξινης βροχής. Έπειτα, όσον αφορά την καύση –τόσο την ατελή όσο και την πλήρη-, η οποία είναι η πιο διαδεδομένη τεχνολογία για τη χρήση της βιομάζας, αναλυτικά εξετάσαμε τα συστατικά των αέριων εκπομπών από αυτήν, καθώς και τις αρνητικές επιπτώσεις που έχει κάθε μία από αυτές τις αέριες εκπομπές στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Έπειτα παρατέθηκαν δεδομένα, από εγκαταστάσεις βιομάζας, στα οποία φαίνεται το ποσοστό αυτών των ουσιών, με πραγματικές πλέον τιμές. Το κύριο μέρος αυτού του κεφαλαίου καταλαμβάνουν οι μέθοδοι ελέγχου και μείωσης των αέριων εκπομπών, οι οποίοι είναι χωρισμένοι σε πρωτοβάθμια μέτρα ελέγχου, τα οποία εφαρμόζονται προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός των επιβλαβών αέριων ουσιών, και σε δευτεροβάθμια, τα οποία εφαρμόζονται προκειμένου τα παραγόμενα αέρια –αφότου σχηματιστούν-να διαφύγουν στο περιβάλλον όσο το δυνατόν καθαρότερα. Τα δευτεροβάθμια σφοδρούν κυρίως αυτά στα οποία γίνεται έλεγχος των μικροσωματιδίων, αλλά και αυτά στα οποία γίνεται έλεγχος των αζωτούχων και των οξειδίων του θείου.

Το τρίτο κεφάλαιο, αφορά τη σχηματιζόμενη τέφρα η οποία παράγεται από κάθε εφαρμοζόμενη θερμοχημική τεχνολογία. Αρχικά εξετάστηκαν οι τρόποι σχηματισμού της τέφρας από κάθε μέθοδο. Έπειτα έγινε διαχωρισμός των ειδών της τέφρας σε τέφρα του πυθμένα, τέφρα από τους κυκλώνες και υπάμενη τέφρα των φίλτρων. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν τα παραπάνω έγινε αναφορά σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις από τις οποίες εξετάσαμε πραγματικά δεδομένα. Από τα παραπάνω δεδομένα, έγιναν κατανοητές και οι επιβλαβείς ενώσεις και στοιχεία που περιέχει η τέφρα, δηλαδή οι ανόργανες ουσίες, τα θρεπτικά συστατικά, τα βαρέα μέταλλα, καθώς και οι φυσικές της ιδιότητες όπως το PH, οι οποίες την καθιστούν μη κατάλληλη και επικίνδυνη, πριν την μέτεπειτα επεξεργασία της, για το περιβάλλον. Τέλος εξετάστηκαν οι παράμετροι και οι προοπτικές για την αξιοποίηση της

τέφρας που προέρχεται τόσο από την καύση, όσο και από την αεριοποίησης και την πυρόλυση. Επίσης εξετάστηκαν τα ενδεδειγμένα ποσοτικά και ποιοτικά όρια εκείνα που εφαρμόζονται για τη μετέπειτα επανάχρηση και ανακύκλωση της τέφρας.

Το τέταρτο κεφάλαιο αφορά τα υγρά απόβλητα από τη χρήση της βιομάζας, ήτοι αυτά που προκύπτουν από εκχυλίσματα κατά την αποθήκευση και την προετοιμασία των καυσίμων, αυτά που προκύπτουν από την αεριοποίηση με ή χωρίς καθαρισμό των αερίων και τέλος αυτά που προκύπτουν από την πυρόλυση. Από υπάρχοντα δεδομένα που παρατίθενται έπειτα, φαίνεται το φορτίο μόλυνσης και τα συστατικά των υγρών αποωλήτων που τα καθιστούν μολυσμένα ιδιαίτερα το περιεχόμενό τους σε βαρέα μέταλλα. Έπειτα γίνεται λόγος για τις τεχνολογίες καθαρισμού και επεξεργασίας τους. Τέλος παρατίθενται τα θεσμοθετημένα όρια για την εναπόθεσή τους στο περιβάλλον.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. BRIDGEWATER A.V. & BOOCOCK D.G.B. 1996. Developments in Thermochemical Biomass Conversion', IEA Bioenergy, Volume 1
2. OSAMU KITANI & CARL W. HALL. 1989. Biomass Handbook, Gordon & Breach Science Publishers Ltd.
3. ΓΙΑΝΝΗ ΣΤΥΛ. ΒΟΥΡΔΟΥΜΠΙΑ. Το ενεργειακό πρόβλημα της Κρήτης και οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.
4. "1st World Conference on Biomass for Energy and Industry", Volume I, ISBN 1-902916-15-8.
5. "1st World Conference on Biomass for Energy and Industry", Volume II, ISBN 1-902916-15-8.
6. SJAAK VAN LOO AND JAAP KOPPEJAN 2002. "Handbook of biomass Combustion and Co-firing", Twente University Press, Enschede.
7. BAMBOYKA ΔΕΣΠΟΙΝΑ. 2002. "Αντιρυπογόνος Χρήσις Γαιανθράκων-Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων Χαμηλής Τάξης", Εκδόσεις ΙΩΝ.
8. HELEN M. BRAUNSTEIN, PAUL KANCIRUK, R. DICKINSON ROOP, FRANCES E. SHARPLES, JESSE S. TATUM, KATHLEEN M. OAKES "Biomass Energy Systems and the Environment. 1981, Pergamon Press, ISBN 0-08-027194-4.
9. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Χ. ΓΡΑΜΜΕΛΗΣ 2003. Διδακτορική Διατριβή: "Ενεργειακή αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις Ρευστοποιημένης Κλίνης" Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας, Αθήνα.
10. DAI XIANGFENG. Pyrolytic and Oxydative Syntheses of high - yield carbons from biomass, UMI Dissertation Services, UMI Number 9903831.
11. LOUIS J. GOODMAN & RALPH N. LOVE. 1996. Biomass Energy Projects Planning and Management, Edited, Pergamon Press, ISBN-08-025564-7.
12. ΒΙΚΤΩΡ ΚΟΥΛΟΥΜΠΗΣ 2004. Μεταπτυχιακή Διατριβή: "Οικονομική και Περιβαλλοντική Αξιοποίηση των Βιοκαυσίμων- Θέρμανση με Βιομάζα" Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος, Χανιά.
13. ΔΡ. ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΤΣΟΥΤΣΟΣ 2005. Αειφόρα Ενεργειακά Συστήματα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

14. V. BRIDGEWATER, D.C. ELLIOTT, L.FAGERNAS, G.S. GIFFORD, K.L. MACKIE, A.J.TOFT, 1995. The nature and control of solid, liquid and gaseous emissions from the thermochemical processing of biomass, Biomass And Bioenergy, Vol.9, Nos 1-5, pp 325-341,1995.
15. W.R. LIVINGSTON. 2007. Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems, Report No 34/07/0005, Issue1, Doosan Babcock Energy Ltd.
16. COULSON M, DAHL J, GANSEKOELE E, BRIDGWATER A V, OBERNBERGER I AND VAN DER BELD L. 2004. Ash characteristics of perennial energy crops and their influence on thermal processing. Proc. 2nd World Conf. on Biomass for Energy, Industry and Climate, pp359-362, Rome.
17. SKRIFVARS B-J, LAUREN T, HUPA M, KORBEE R AND LJUNG P. 2004. Ash behaviour in a pulverised wood fired boiler – a case study. Fuel 83 1371-1379.
18. NIEMINEN M, KURKELA E, HILTUNEN M AND ISOTALO J. 2004. Improvement of the economics of biomass/waste gasification by higher carbon conversion and advanced ash management. Proc. 2nd World Conf. on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome.
19. OBERNBERGER I., BRUNNER T. AND JOLLER M. 2001. Characterisation and formation of aerosols and fly ashes from fixed-bed biomass combustion. Aerosols from Biomass Combustion, Zurich.
20. VAN LOO J AND KOPPEJAN J. 2003. Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. Enschede, The Netherlands, Twente University Press.
21. WILEN C, SALOKOSKI, P, KURKELA E AND SIPLIA K FINNISH. 2004. Expert report on best available techniques in energy production fro solid recovered fuels. Finnish Environment Institute.
22. “An evaluation of air pollution control technologies for small wood wood-fired boilers”, Resource Systems Group, Inc., September 2001. <http://www.rsginc./resources>.
23. WANG YD ET AL. 2007. The application of FLOX/COSTAIR technologies to reduce NOx emissions from coal/biomass fired power plant: A technical assessment based on computational simulation”, Fuel, doi:10.1016/j.fuel.2007.01.013.
24. BAXTER L. L. 1993. Ash Deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. Biomass and Bioenergy 4 85-102.
25. MILLER, J.A. & BOWMAN, C.T. 1989. Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion, Prog. Energy. Combust,Sci.,15: 287-338.



26. GARDINER, W.C. 2000. Gas - Phase Combustion Chemistry, Springer - Verlag, second edition.
27. BOWMAN, C.T.: 1992. Control of Combustion - Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by regulation, Proc.Combust, Inst.,24, pp 859-878.
28. ZELDOVICH, Y.B.,SADOVNIKOV, P.Y. & FRANK - KAMENETSKII, D.A.: 1947. Oxidation of Nitrogen in Combustion, Academy of Sciences of the USSR, Moscow.
29. ZELDOVICH, Y.B., BARENBLATT, G.I., LIBROVICH, V.B. & MAKHVILADZE, G.M. 1985. The Mathematical Theory of Combustion and Explosions, Consultants Bureau, New York, pp 30-36.
30. FENIMORE, C.P. 1971. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, Thirteenth Symposium (international) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, pp 373-380.
31. NUSSBAUMER, T., 1998: Furnace Design and Combustion Control to Reduce Emissions and Avoid Ash Slagging, International Energy Agency, Biomass Combustion Activity, Final Report of the Triennium 1995-1997, Report No. IEA Bioenergy :T13:Combustion:1998:03.
32. CENTRE FOR BIOMASS TECHNOLOGY 1998. Straw for energy production.Technology -Environment-Economy. Second Edition, <http://www.videncenter.dk>.
33. NUSSBAUMER T. 1994. Emissions from biomass combustion, IEA Biomass Agreement, Task X - Biomass Utilization. Activity 1: Combustion, Final Report of the Triennium 1992-1994.
34. SKREIBERG O., KARLSVIK E., HUSTAD J.E. & SONJU O.K. 1997. Round robin test of a wood-stove: The influence of standards, Test procedures and calculation procedures on the emission level. Biomass and Bioenergy. Vol 12, No 6, pp 439-452.
35. NUSSBAUMER T., HUSTAD J.E. 1997. Overview of biomass combustion, Published in "Development in thermochemical biomass conversion" Blackie Academic & Professional, pp 1229-1243.
36. SULITATU ET AL: Kleinschalige verbanding van schoon resthout in Nederland. NOVEM rapport November 1992.
37. OBERNBERGER I. 1997. Stand und Entwicklung der Verbrennungstechnik in VDI Berichte 1319. Thermische Biomassenutzung. Technik und Realisierung, April 1997.
38. SULITATU: Onderzoek naar de haalbaarheid van de toepassing van  $\lambda$ - regelsystemen bij bestaande houtverbrandingsinstallaties. TNO - rapport oktober.

39. NUSSBAUMER T. 1997. Primary and secondary measures for the reduction of nitric oxide emissions from biomass combustion. Published in "Developments in Thermochemical Biomass Conversion". Blackie Academic & Professional, pp 1447-1461.
40. GLARBORG P., ALZUETA M.U., DAM - JOHANSEN K& MILLER J.A. 1998. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor, *Combust, Flame*, 115:1-27.
41. HUSTAD J.E., SKREIBERG O & SONJU O.K. 1995. Biomass combustion research and utilization in IEA countries, *Biomass and Bioenergy*, Vol 9, Nos 1-5, pp 235-255.
42. SKREIBERG O. 1994. Advanced techniques for wood log combustion, proceedings from COMETT Expert workshop on biomass combustion, Austria , May.
43. BROUWERS B. 1996: Rotational particle separator: A new method for separating fine particles and mists from gases. *CHEMICAL ENGINEERING & TECHNOLOGY* 19:1-10.
44. BROUWERS J.J. 1997: Particle collection efficiency of the rotational particle separator. *POWDER TECHNOLOGY* 92:89-99.
45. HASLER R.H., NUSSBAUMER T.H.,SCHAFFNER H.P. & BROUWERS J.J.H. 1998. Reduction of aerosol particles in flue gases from biomass combustion with a rotational particle separator RPS, biomass for energy and industry, 10<sup>th</sup> European Conference and Technology Exhibition, June 8-11 1998, Wurzburg, Germany.
46. OBERBENGER I., DAHL J. & BRUNNER T., 1999: Formation, composition and particle size distribution of fly ashes from biomass combustion plants, In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> biomass conference of the Americas, Sept. 1999, Oakland (California), USA.
47. CHRISTENSEN K.A., 1995: The formation of submicron particles from the combustion of straw, Ph. D.thesis, Department of chemical engineering, Technical university of Denmark.
48. OBERNBERGER I., BIEDERMANN F., 1998: Fractionated heavy metal separation in Austrian biomass grate-fired combustion plants approach, experiences, results in: and particulate emissions from biomass combustion, Series thermal biomass utilization, Vol 3 BIOS (ed) Graz Austria, dvb - Verlag, ISBN 3-7041-0254-7.
49. KAUPPINEN E., LIND T., KURKELA J.,LATVA - SOMPPI J. & JOKINIEMI J. 1998: Ash particle formation mechanisms during pulverised and fluidised bed combustion of solid fuels, in: Ashes and particulate emissions from biomass combustion. Series

- thermal biomass utilization, Vol 3 BIOS (ed) Graz Austria, dvb – Verlag, ISBN 3-7041-0254-7.
50. DAHL J. 1999: Chemistry and behavior of environmentally relevant heavy metals in biomass combustion, Ph. Dissertation, Department of chemical engineering, Technical university of Denmark.
  51. LIND T., VALMARI T., KAUPPINEN E., MAENHAUT W. & HUGGINS F., 1998: Ash formation and heavy metal transformations during fluidized bed combustion of biomass, in: Ashes and particulate emissions from biomass combustion. Series thermal biomass utilization, Vol 3 BIOS (ed) Graz Austria, dvb – Verlag, ISBN 3-7041-0254-7.
  52. BRUNNER T., OBERNBERGER I., BROUWERS J.J.H. & PREVEDEN Z., 1998: Efficient and economic dust separation from flue gas by the rotational particle separator as an innovative technology for biomass combustion and gasification plants, in: Proceedings, 10<sup>th</sup> European Bioenergy Conference, June 1998, Wurzburg, Germany, C.A.R.M.E.N., (ed), Rimpf, Germany.
  53. OBERNBERGER I., BIEDERMANN F., WINDMANN W. & RIEDL R., 1996: Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, Biomass and Bioenergy, Vol 12, No 3, pp221-224.
  54. OBERNBERGER I., BIEDERMANN F., & KOHLBACH W., 1995: FRACTIO – Fraktionierte Schwermetallabscheidung in Biomasseheizwerken, annual report, Institute of Chemical Engineering (ed), Technical University Graz, Austria.
  55. OBERNBERGER I., BIEDERMANN F., WURST F. & WORGETTER M., 1995: Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Einjahresganzpflanzen und Stroh zur Fernwärmeerzeugung annual report for the research project, Institute of Chemical Engineering (ed), Technical University Graz, Austria.
  56. RUCKENBAUER P., OBERNBERGER I. & HOLZNER H., 1996: Erforschung der Verwendungsmöglichkeiten von Aschen aus Hackgut – und Rindenfeuerungen, final report of phase 2 of a research project of the same name, Institute for plant production and plant breeding (ed) BOKU Wien, Vienna, Austria.
  57. TOBLER H. & NOGER N., 1993: Brennstoff und Holzverbrennungsrückstände von Altholzfeuerungen: I. Teibericht zum Projekt HARVE EMPA St. Gallen, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (ed), Bern, Switzerland.
  58. NOGER D., FELBER H. & PLETSCHER E. 1995: Holzasche und Rückstände deren Verwertung oder entsorgung, draft final report for the project HARVE EMPA, St Gallen, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (ed), Bern, Switzerland.

59. NOGER D., FELBER H. & PLETSCHER E. 1994: Zusatzanalysen zum Projekt HARVE, research report no 22032 c, EMPA, St. Gallen, Bundesamt fur Umwelt, Wald und Landschaft (ed) Bern, Switzerland.
60. TOBLER H. & NOGER D. 1993: Brennstoff und Holzverbrennungsruckstande von Altholzfeuerungen, 1<sup>st</sup> report for the project HARVE EMPA, St. Gallen Bundesamt fur Umwelt, Wald und Landschaft (ed), Bern, Switzerland.
61. SCHEFFER/ SCHACHTSCHABEL, 1992: Lehrbuch der Bodenkunde, 13, edition, ENKE, Verlag Stuttgart (ed) Germany.
62. STEIERMARKISCHE LANDESREGIERUNG, 1991: Steiermarkischer Bodenschutzbericht 1991: State Government of Styria (ed) Graz, Austria.
63. NARODOSLAWSY M & OBERNBERGER I. 1996: From waste to raw material- the way of cadmium and other heavy metals from biomass to wood ash: in : journal of Hazardous materials, Vol 50/2-3 (1996), pp 157-168.
64. OBERNBERGER I.,1994: Sekundarrohstoff Holzrasche - Nachhaltiges Wirtschaften im zuge der energiegewinnung aus biomasse, Institute of Chemical Engineering (ed), Technical University Graz, Austria.
65. DAHL J & OBERNBERGER I.,1998: Thermodynamic and experimental investigations on the possibilities of heavy metal recovery from contaminated biomass ashes by thermal treatment in: Proceedings of the 10<sup>th</sup> European bioenergy conference, June 1998, Wurzburg, Germany, C.A.R.M.E.N. (ed) Rimpar, Germany.
66. OBERNBERGER I.,1995: Logistik der Aschenaufbereitung und Aschenverwertung: In : Proceeding of the conference "Logistik bei der Nutzung biogener Festbrennstoffe" May 1995, Stuttgart Germany: Bundesministerium fur Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (ed) Bonn, Germany.
67. OBERNBERGER I.&NARODOSLAWSKY M.,1995: Verwendung von Holzraschen zur Kompostierung final report for the research project Nr 4159 of the Jubiläumsfonds der Osterreichischen Nationalbank: Institute for Chemical Engineering (ed) Technical University Graz, Austria.
68. BUNDESMINISTERIUM FUR LAND-UND FORSTWIRTSCHAFT, 1997: Der sachgerechte Einsatz von Pflanzenaschen im Wald, guideline, Ministry for Agriculture and Forestry (ed) Vienna, Austria.
69. BUNDESMINISTERIUM FUR LAND-UND FORSTWIRTSCHAFT, 1998: Der sachgerechte Einsatz von Pflanzenaschen im Acker- und Grünland, Richtlinie, Ministry for Agriculture and Forestry (ed) Vienna, Austria.

70. EVALD A., 2001: Tungmetaller I aske fra anlæg fyret med halm og træ, dk - TEKNIK ENERGY & ENVIRONMENT, Denmark.
71. KARLSVIK, E., HUSTAD, J.E., SKREIBERG, O. & SONJU, O.K.: Greenhouse Gas and NO<sub>x</sub> emissions from Wood-stoves, Published in "Energy, Combustion and the Environment", Gordon and Breach, Vol.2, No. A, pp 539-550.
72. KILPINEN R., 1992: Kinetic modelling of gas-phase nitrogen reactions in advanced combustion processes, Report 92-7, PhD thesis, Abo Academy University (ed) Abo, Finland.
73. ZHANG J., SMITH K.R., MA Y., YE S., JIANG F., QI W., LIU P., KHALIL M.A., RASMUSSEN R.A., THORNELOE S.A. 2000. Greenhouse gases and other airborne pollutants from household stoves in China: a database for emission factors. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT, 34, 4537-4549.
74. SKREIBERG O. 1997. Theoretical and experimental studies on emissions from wood combustion, Ph.D., Thesis, Norwegian University of Science and Technology, ITEV report 97:03.
75. VASQUEZ-VIVAR J.; HOGG N.; PRITCHARD K.A.; MARTASEK P.; KALYANARAMAN B.1; SKREIBERG; GLARBORG P.; JENSEN A.; DAM-JOHANSEN K. 1997. Kinetic NO<sub>x</sub> modelling and experimental results from single wood particle combustion, Fuel, Vol 76, No 7, pp 671-682.
76. NUSSBAUMER T. & SALZMANN R.: 2000. Fuel staging for NO<sub>x</sub> reduction in automatic wood furnaces. Presented at Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 17-22 September 2000, Tyrol, Austria.
77. LOFFLER G., WINTER F. & HOFBAUER H. 2000. Volatile nitrogen conversion to NO and N<sub>2</sub>O during biomass combustion- An extensive parametric modelling study, presented at Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 17-22 September 2000, Tyrol, Austria.
78. MANN M.D., COLLINGS M.E., BOTROS P.E. 1992: Nitrous - oxide emissions in fluidised bed combustion - fundamental chemistry and combustion testing. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE 18: 447-461.
79. LECKNER B. & KARLSON M. 1993. Gaseous emissions from circulating fluidised bed combustion of wood. BIOMASS & BIOENERGY 4, 379-389.
80. HESCHEL W., RWEYEMAMU L., SCHEIBNER T., MEYER B., 1999: Abatement of emissions in small - scale combustors through utilisation of blended pellet fuels . FUEL PROCESSING TECHNOLOGY 61:223-242.

81. NORDIN A. 1995: Optimisation of sulphur retention in ash when co - combusting high-sulfur fuels and biomass fuels in a small pilot-scale fluidised bed. FUEL 74:615-622.
82. DAYTON D.C., JENKINS B.M., TURN S.Q., BAKKER R.R., WILLIAMS R.B., BELLEOUDRY D. & HILL L.M., 1999: Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion. ENERGY & FUELS 13:860-870.
83. LAWRENCE A.D., BU. J. COKULAKRISHNAN.P., 1999: The interactions between SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCL and Ca in a bench - scale fluidised combustor. JOURNAL OF THE INSTITUTE OF ENERGY, 72:34-40.
84. NIELSEN H.P., FRANDSEN F.J, DAM - JOHANSEN, K. & BAXTER L.L. 2000: The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass - fired boilers. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE 26:283-298.
85. MCDONALD R.D., ZIELINSKA B., FUJITA E.M., SAGEBIEL J.C., CHOW J.C.& WATSON J.G., 2000: Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. ENVIROMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 34: 2080-2091.
86. LAUNHARDT T. & THOMA H. 2000: Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels. CHEMOSPHERE 40:1149-1157.
87. LAUNHARDT T., STREHLER A., DUMLERGRADL R., THOMA H., & VIERLE O., 1998: PCD/F and PAH emission from house heating systems. CHEMOSPHERE 37:2013-2020.
88. ANDERSSON P. & MARKLUND S., 1998: Emissions of organic compounds from biofuel combustion and influence of different control parameters using a laboratory scale incinerator. CHEMOSPHERE 36: 1429-1443.
89. VESTERINEN R.& FLYKTMANN M., 1996: Organic emissions from co combustion of RDF with wood chips and milled peat in a bubbling fluidised bed boiler. CHEMOSPHERE 32: 681-689.
90. KAUFMANN H. & NUSSBAUMER T., 1999: Formation and behavior of chlorine compounds during biomass combustion. GEFAHRSTOFFE REINHALTUNG DEN LUFT 59q267-272.
91. SCHATOWITZ B., BRANDT G., GAFNER F., SCHLUMPF E., BUHLER R., HASLER P. & NUSSBAUMER T., 1994: Dioxin emissions from wood combustion. CHEMOSPHERE 29:2005-2013.
92. HILL S.C., SMOOT L.D. 2000: Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE 26: 417-458.

93. KELLER R. 1994: NO<sub>x</sub> reduction on the primary side with the help of air staging on wood burning. BRENNSTOFF – WARME – KRAFT 46: 483-488.
94. SMOOT L.D., HILL S.C. & XU H., 1998:NO<sub>x</sub> control through reburning. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, 24: 385-408.
95. PADINGER R. ET.AL. 1999: Reduction of nitrogen oxide emissions from wood chip grate furnaces. Final Report for the EU-JOULE III project JOR3-CT96-0059, Joanneum Research (ed). Graz. Austria.
96. GIFFORD J.S., DARE C., WINKLER C. & HO S. 1993. Disposal options for solid waste arising from the thermochemical conversion of biomass: physical and chemical characteristics of ash. IEA Environmental Systems Report.
97. MARKUS KLEINHAPPL. 2000. Gascleaning in Biomass Gasification Plants. 1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry. Sevilla, Spain, 5-9 June, 1672-1676.

ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ INTERNET

- A. [oceanworld.tamu.edu/.../radiationbalance.htm](http://oceanworld.tamu.edu/.../radiationbalance.htm)
- B. <http://www.epa.gov>
- C. [www.westfield-ma.com/epr/images/cip\\_tech.jpg](http://www.westfield-ma.com/epr/images/cip_tech.jpg)
- D. [www.aboutbioenergy.info](http://www.aboutbioenergy.info)
- E. [www.ekomans.fi/mcycl.htm](http://www.ekomans.fi/mcycl.htm)
- F. [www.industrialairsolutions.com/wet-scrubbers](http://www.industrialairsolutions.com/wet-scrubbers)