

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ

Γεράσιμος Λυμπεράτος
Καθηγητής ΕΜΠ

Ατμοσφαιρικοί ρύποι

1. Ατμοσφαιρικοί ρύποι σωματιδιακής φύσης
2. Ατμοσφαιρικοί ρύποι αέριας φύσης

Ατμοσφαιρικοί ρύποι σωματιδιακής φύσης

Οι **σκόνες** (dusts) είναι μικρά στερεά σωματίδια, μεγέθους 1,0 έως 1000 μm , που δημιουργούνται από μεγαλύτερα με διεργασίες σύγκρουσης, κοσκινίσματος ή θραύσης.

Οι **αναθυμιάσεις** (fumes) αποτελούνται από στερεά σωματίδια που δημιουργήθηκαν κατά την συμπύκνωση εξαχνούμενων στερεών· μέγεθος 0,03 έως 0,3 μm .

Ο **καπνός** (smoke) αποτελείται από στερεά σωματίδια άνθρακα που προέρχεται από την ατελή καύση οργανικών ενώσεων· μέγεθος 0,5 έως 1,0 μm .

Η **ιπτάμενη τέφρα** (fly ash) αποτελείται από μη καύσιμα σωματίδια που δημιουργήθηκαν κατά την καύση ορυκτού άνθρακα· μέγεθος 1,0 έως 1000 μm .

Η **καταχνιά** (mist) αποτελείται από πολύ μικρή διασπορά σταγονιδίων υγρού (0,07 έως 10 μm) στον αέρα που προέρχεται από συμπύκνωση ατμών του υγρού. Η συμπύκνωση της καταχνιάς δημιουργεί **ομίχλη** (fog).

Ατμοσφαιρικοί ρύποι σωματιδιακής φύσης

- Προέρχονται από μεγάλη ποικιλία πηγών
- Έχουν ένα σημαντικό εύρος διαφορετικών μορφολογικών, χημικών, φυσικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών.
- Η διάμετρός τους ποικίλει από μερικά νανόμετρα έως και 100μm και σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο σχηματισμού και εκπομπής τους.
- Υπάρχουν διάφορα κριτήρια για την ομαδοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων σε επιμέρους κλάσματα, όπως το μέγεθος, η σύσταση, ο τρόπος σχηματισμού και οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.
- Το συνηθέστερο και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο κριτήριο ομαδοποίησης τους είναι η **διάμετρός** τους.

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ

- Τα σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα και συνεπώς είναι αδύνατη η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους, αφού πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (όγκος, μάζα, ταχύτητα εναπόθεσης).
- Στις κατανομές κατά μέγεθος ως κριτήριο κατάταξης χρησιμοποιείται το μέγεθος της **“ισοδύναμης διαμέτρου”** του σωματιδίου.
- Η ισοδύναμη διάμετρος ενός σωματιδίου μπορεί να προσδιορισθεί:
 - **γεωμετρικά** (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία)
 - από την **σκέδαση** που προκαλεί στο φως και
 - από τα φυσικά χαρακτηριστικά του όπως είναι η **ηλεκτρική κινητικότητα**, η **ταχύτητα εναπόθεσης** και η **αεροδυναμική του συμπεριφορά**.

Από τα παραπάνω, συνηθέστερο είναι να χρησιμοποιείται η φυσική συμπεριφορά του σωματιδίου ως κριτήριο καθορισμού της ισοδύναμης διαμέτρου.

Συγκεκριμένα, συνήθως χρησιμοποιείται η **διάμετρος Stokes (D_p)** ή η **αεροδυναμική διάμετρος (D_a)**.

Ο ορισμός της **διαμέτρου Stokes** βασίζεται στο προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω στο σωματίδιο όταν αυτό κινείται μέσα σ' ένα ρευστό. Σωματίδια με ίδια διάμετρο Stokes και ίδια πυκνότητα έχουν την ίδια ταχύτητα καθίζησης.

Η **αεροδυναμική διάμετρος** εξαρτάται από τη πυκνότητα του σωματιδίου και ορίζεται ως “η διάμετρος σφαίρας μοναδιαίας πυκνότητας ($\rho_p = 1g/cm^3$), η οποία έχει την ίδια οριακή ταχύτητα πτώσης στον ακίνητο αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο”.

Η αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου συσχετίζεται με την διάμετρο Stokes με τον τύπο:

$$D_a = D_p \cdot \rho_p^{1/2}$$

Σωματίδια με το ίδιο πρακτικό μέγεθος και σχήμα αλλά με διαφορετικές πυκνότητες θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes αλλά όχι ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους.

Για σωματίδια μεγαλύτερα από 0,5μm χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος διότι από αυτή εξαρτάται η μεταφορά του σωματιδίου από αέρια ρεύματα, η συλλογή στους δειγματολήπτες και η εναπόθεση μέσα στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου.

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη συντίθεται από σωματίδια έντονα διαφοροποιημένα ως προς το μέγεθος.

Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια έχουν μέγεθος κάτω από 5nm σε διάμετρο και αποτελούνται μόνο από κάποιες δεκάδες μορίων.

Αντιθέτως τα πιο μεγάλα σωματίδια έχουν μέγεθος έως και 100μm.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSP)

Είναι ο όρος που δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων.

Τα **TSP** ποικίλουν σε μέγεθος από 0,01μm έως και μερικές εκατοντάδες μm.

Τα σωματίδια με μέγεθος άνω των 50μm καθιζάνουν πολύ εύκολα.

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες σωματιδίων:

- τα λεπτόκοκκα και
- τα χονδρόκοκκα,

τα οποία με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε υποκατηγορίες.

A. Τα λεπτόκοκκα (fine mode)

- Λεπτόκοκκα καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι $2,5\mu\text{m}$
- Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο υποκατηγορίες:
 - A1. πυρήνα (πυρηνοποιημένα)
 - A2. συσώρευσης

A1. Υποκατηγορία πυρήνα (nucleation mode)

- Μέγεθος 0,01 έως 0,1 μm .
- Προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης, έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου.
- Το μέγεθος τους αυξάνεται καθώς λειτουργούν ως εστίες συμπύκνωσης άλλων αερίων συστατικών.
- Καθώς τα σωματίδια φθάνουν σε μια διάμετρο της τάξης των 60nm η συμπύκνωση γίνεται ελεγχόμενη από τη διάχυση και επιβραδύνεται, ενώ η συσσωμάτωση τελικά σταματά, καθώς ο αριθμός των σωματιδίων έχει μειωθεί.
- Η ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων σε 0,1 μm , σε συνήθεις συνθήκες αστικής ρύπανσης, απαιτεί λιγότερο από μια μέρα.

Η υποκατηγορία πυρήνα χωρίζεται σε **δύο ομάδες** :

A1α. Μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken mode particles)

Η ομάδα των σωματιδίων πυρήνα που παρουσιάζει τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος πάνω από τα 15nm.

A1β. Υπερλεπτόκοκκα σωματίδια πυρήνα (Ultra-fine Nuclei)

- Πρόκειται για τα υπόλοιπα σωματίδια πυρήνα. Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος κάτω από τα 15nm.
- Τα πλέον λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν κατασκευαστεί για ερευνητικούς σκοπούς έχουν μέγεθος περίπου 10nm.
- Η διαδικασία παραγωγής τους περιλαμβάνει την θέρμανση ενός μετάλλου ή ενός άλατος ως το σημείο εξάχνωσής του και εν συνεχεία την συμπύκνωση του ατμού, με γρήγορη ψύξη, ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία πολλών μικρών, αντί λίγων μεγάλων σωματιδίων.

A2. Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range)

- Μέγεθος 0,1 έως 2,5μm.
- Τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές.
- Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού των σωματιδίων υποκατηγορίας συσσώρευσης, είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα σύννεφα. Αυτές, συνήθως αφορούν την οξείδωση αερίων ουσιών, όπως το SO₂, η οποία γίνεται στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια. Μετά την εξάτμιση της σταγόνας η μάζα του σωματιδίου είναι αυξημένη κατά το προϊόν της οξείδωσης.
- Με βάση τα παραπάνω, τα σωματίδια της κατηγορίας συσσώρευσης χωρίζονται σε **δύο ομάδες**:
 - A2α. τα συμπυκνώματα και
 - A2β. τα σταγονίδια

A2α. Συμπυκνώματα (condensation mode)

Πρόκειται για τα μικρότερα σωματίδια της υποκατηγορίας. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα και παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή κατά μάζα περίπου στα 0,2 μ m.

A2β. Σταγονίδια (droplet mode)

- Είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη ή παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας, επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων.
- Η συσσωμάτωση που επέρχεται ως αποτέλεσμα δημιουργεί την ομάδα των σταγονιδίων, τα οποία παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα κατανομή στα 0,7 μ m.

- Η απομάκρυνση των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα γίνεται με **ξηρή και υγρή απόθεση**.
- Τα σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης διασπείρονται στην επιφάνεια της γης, μια διαδικασία που επιβραδύνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει.
- Όσον αφορά την υγρή απόθεση, μόνο αν τα σωματίδια έχουν τις κατάλληλες υγροσκοπικές ιδιότητες μπορούν να απομακρυνθούν ως βροχή. Συνεπώς η απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα δύσκολη, γι'αυτό και τα σωματίδια συσσωρεύονται σε αυτή την κατηγορία μεγέθους.
- Τα σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης έχουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα **από 7 έως 30 ημέρες**.

B. Τα χονδρόκοκκα (coarse mode)

- Χονδρόκοκκα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο, μεγαλύτερη των 2,5μm.
- Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.

Στο περιβάλλον τα μεγαλύτερα σωματίδια, για παράδειγμα εκείνα με διάμετρο 10μm, είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση **10 με 20 ώρες** πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας.

- Η μέση ταχύτητα του ανέμου είναι περίπου 7m/s, συνεπώς, τα σωματίδια αυτά μπορούν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0,1 έως 1μm) μπορούν να απομακρυνθούν έως και αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους.
- Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να φτάσει έως το άνω τμήμα της τροπόσφαιρας (περίπου 8 με 15 χιλιόμετρα ύψος). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να μείνουν αιωρούμενα για μεγάλους χρόνους (έως και 1 έτος).

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα.

Ωστόσο τα μέχρι σήμερα συμπεράσματα φαίνονται να εντοπίζονται σε 3 υποομάδες των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP):

1. Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

- Εισπνεύσιμα σωματίδια είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας).
- Αυτό το κλάσμα των ολικών σωματιδίων περιλαμβάνει σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 μ m (PM10), καθώς η μεγάλη πλειονότητα των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μ m κατακρατούνται στην στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

2. Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

- Θωρακικά σωματίδια καλείται το κλάσμα των PM10 που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας).
- Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7μm.

3. Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

- Το κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως περίπου 2,5μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία.
- Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα.

ΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Με βάση την ταξινόμηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (σε χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα) και σε συσχέτιση με την διεισδυτικότητα τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), γίνεται η εισαγωγή δύο νέων ρυπαντικών παραμέτρων, των σωματιδίων **PM10** και των σωματιδίων **PM2.5**.

Θεωρείται γενικά ότι τα **PM10** ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως 10μm.

Ωστόσο ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπ' όψη του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευασθεί δειγματολήπτης ικανός να λειτουργεί υπό μορφή βηματικής συνάρτησης, οπότε να αποκλείει τη συλλογή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής, ώστε να μπορούμε να προσδιορίσουμε σωματίδια μέχρι ή από μία διάμετρο και πέρα.

Στην πράξη δηλαδή τα PM10 περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10μm.

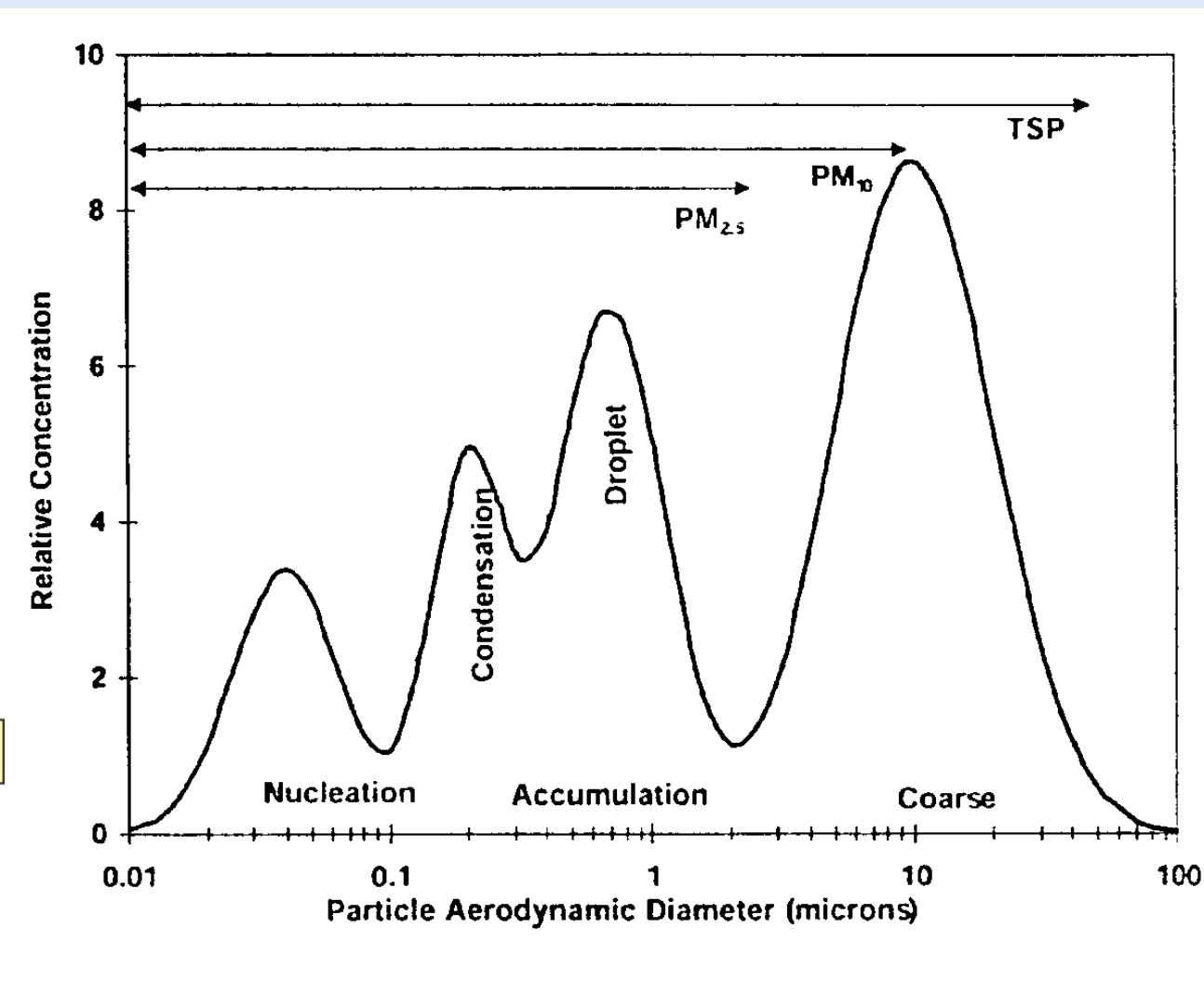
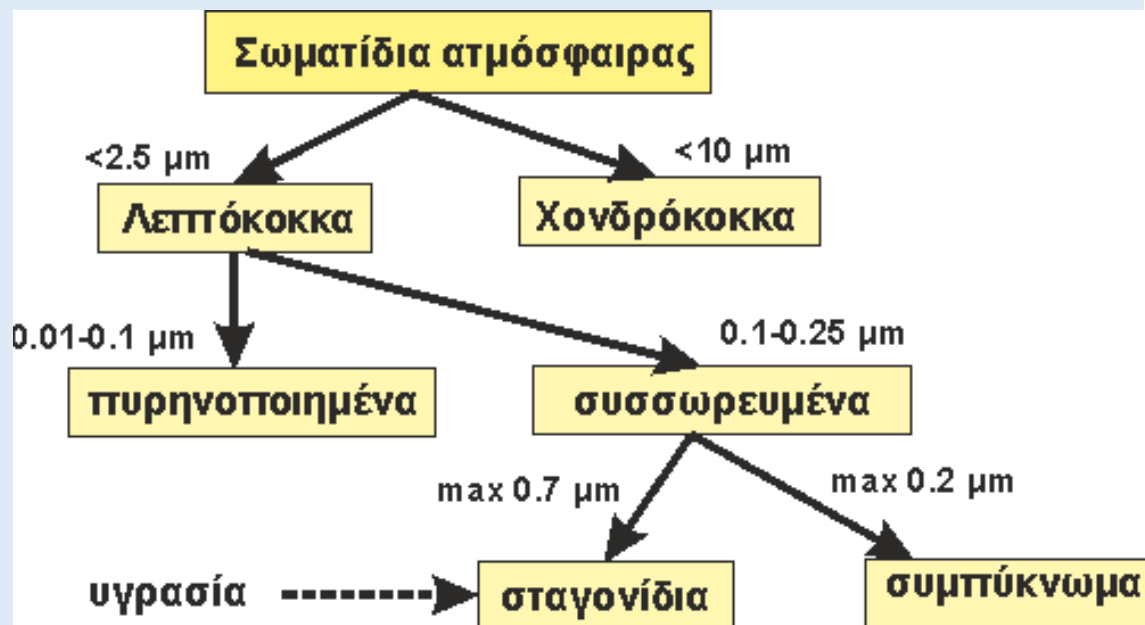
Για τον παραπάνω λόγο ο αυστηρός ορισμός των PM10 όπως τον αναφέρει η ΕΕ στις σχετικές οδηγίες της είναι :

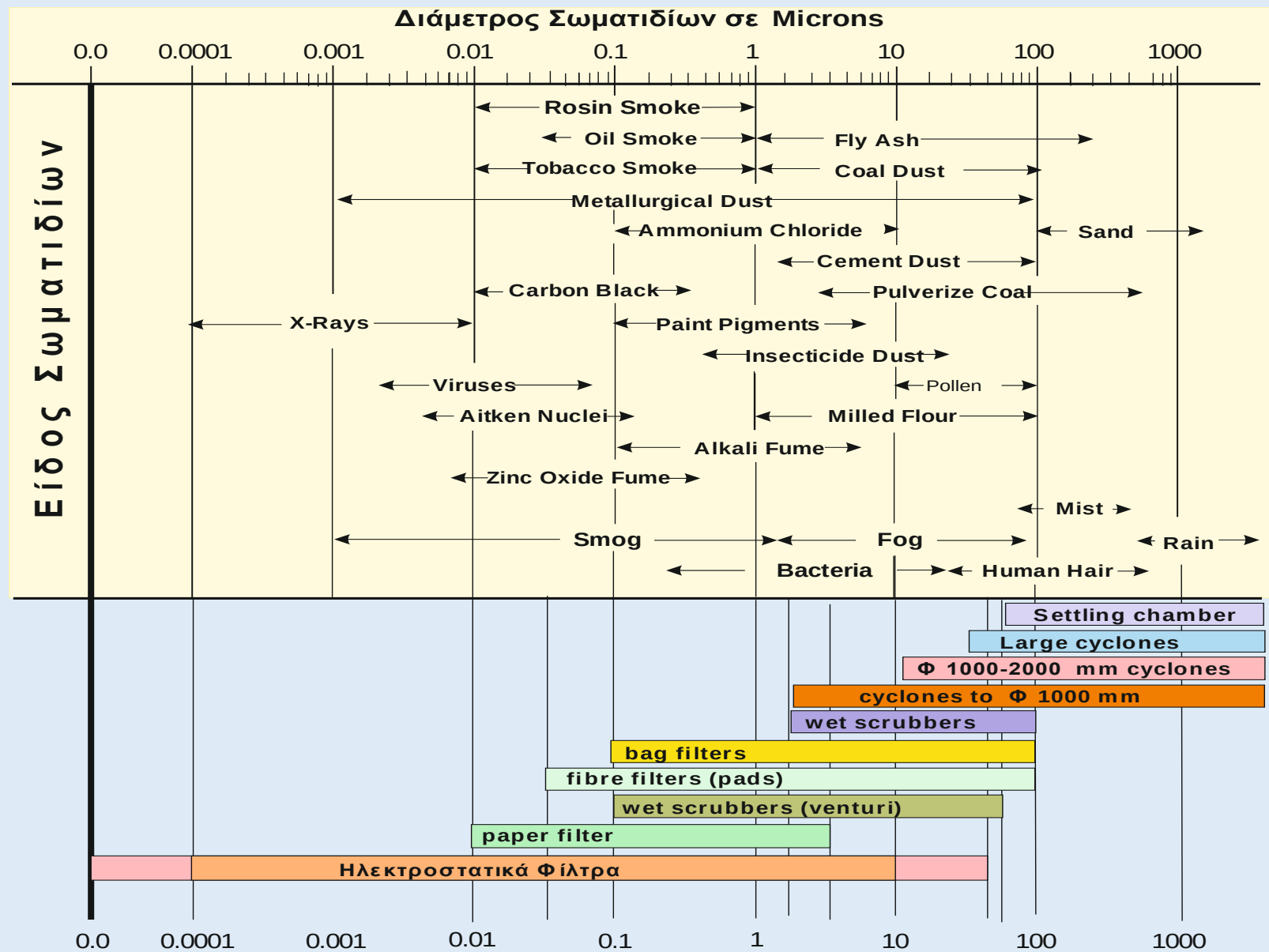
“ PM10 νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου $10\mu m$ ”.

Τα PM2.5 ταυτίζονται με την κατηγορία των αναπνεύσιμων σωματιδίων και θεωρείται ότι έχουν διάμετρο έως και 2.5 μm . Ο αντίστοιχος ορισμός της ΕΕ για τα PM2.5 είναι:

“PM2.5 νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου $2.5\mu m$ ”.

Ιδανική κατανομή κατά μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων ατμόσφαιρας





Ατμοσφαιρικοί ρύποι αέριας φύσης

Οι **οργανικοί αέριοι ρύποι** αποτελούνται από οργανικές ενώσεις όπως π.χ. ακρυλονιτρίλιο, βενζόλιο, φορμαλδεΰδη, πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι **φυσικοί οργανικοί ρύποι** είναι αυτοί που παράγονται από βιολογικές δραστηριότητες

Οι **συνθετικοί οργανικοί ρύποι** προέρχονται από μη βιολογικές παραγωγικές δραστηριότητες

οι **ανόργανοι αέριοι ρύποι** αποτελούνται από ανόργανες ενώσεις όπως π.χ. CO, CO₂, NO, NO₂, H₂S ή SO₂

Πρωτογενείς ρύποι είναι αυτοί που εκπέμπονται απ' ευθείας από την πηγή

Δευτερογενείς ρύποι δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μετά την εκπομπή τους από την πηγή

Αέριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι

Ανόργανα οξείδια: CO, CO₂, NO₂, SO₂

Οξειδωτικά: O₃

Αναγωγικά : CO, SO₂, H₂S, NH₃

Οργανικές ενώσεις: CH₄, αλκάνια, αλκένια, κυκλικοί υδρογονάνθρακες

Φωτοχημικά ενεργές ενώσεις: NO₂, φορμαλδεΰδη

Οξέα: H₂SO₄, HNO₃

Μη σταθερές ενώσεις: ηλεκτρονικά διεγερμένο NO₂ •, HO•

Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile Organic Compounds)

- Είναι οργανικές ενώσεις με μεγάλη μερική πίεση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου που σημαίνει ότι έχουν χαμηλό σημείο βρασμού
- Παραδείγματα: τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα πολυφαινύλια, η ακεταλδεΰδη, η φορμαλδεΰδη, το 1,3-βουταδιένιο, το 1,2-δίχλωρο-αιθάνιο, το δίχλωρο-μεθάνιο, το έξαχλωρο-βενζένιο (HCB) κ.ά.
- Οι περισσότερες από τις ενώσεις αυτές θεωρούνται τοξικές.
- Στα VOCs υπάγεται και η αμμωνία που αποτελεί κυρίως προϊόν βιολογικής αποδόμησης οργανικού αζώτου σε αλκαλικό περιβάλλον.

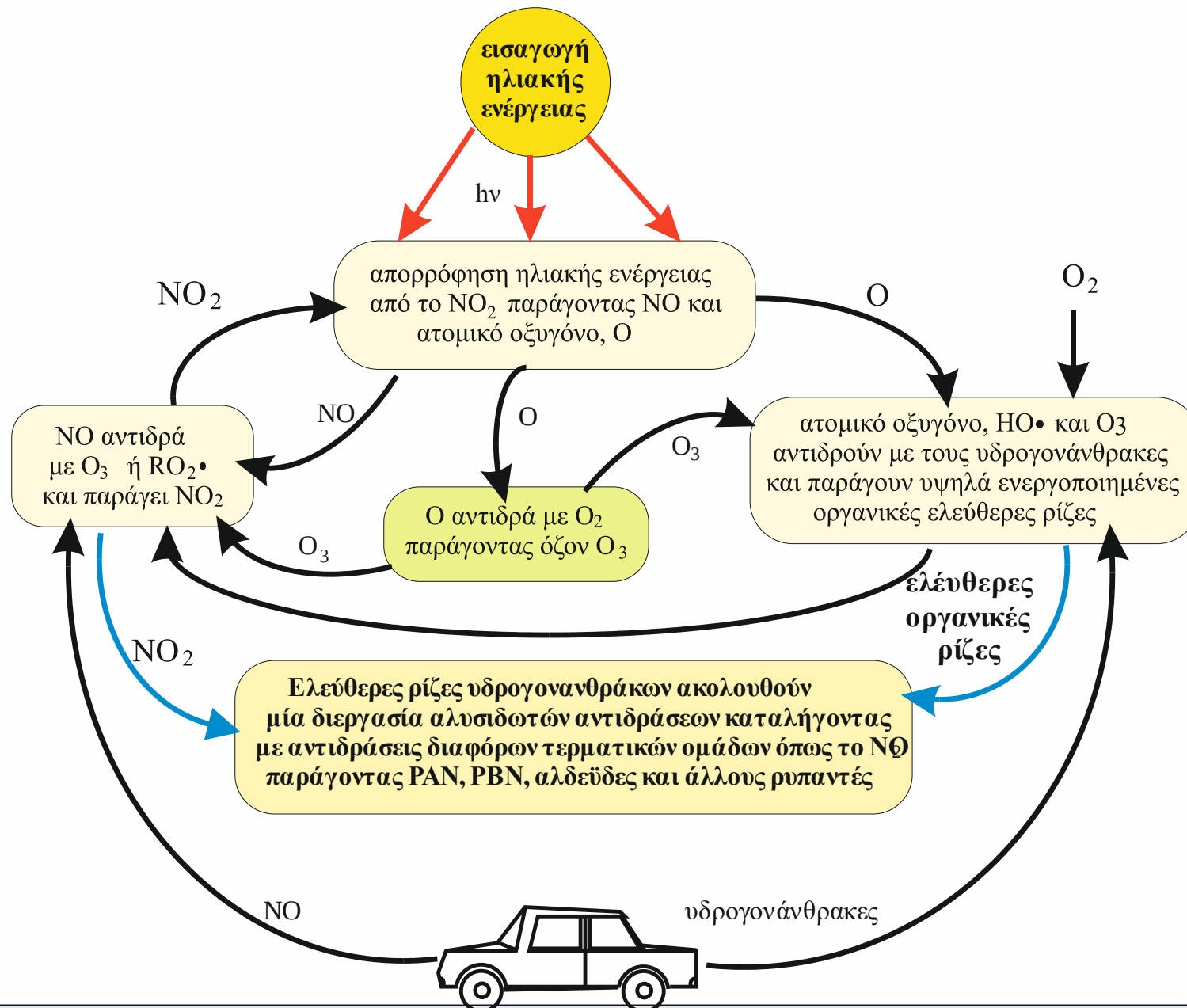
Οξείδια του θείου SO_x

- Το διοξείδιο του θείου (SO_2) στη βιομηχανία, προέρχεται κυρίως από τις καύσιμες ύλες και από την κατεργασία των θειούχων ορυκτών του χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni), κοβαλτίου (Co) και σιδήρου (Fe).
- Η κατεργασία των ορυκτών αυτών περιλαμβάνει συχνά οξειδωτική φρύξη ή/και τήξη, δηλαδή, δράσεις κατά τις οποίες εκλύονται μεγάλες ποσότητες SO_2 .
- Το SO_2 αποτελεί έναν πολύ σοβαρό αέριο ρύπο που προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην πανίδα, στη χλωρίδα αλλά και στο περιβάλλον γενικότερα.
- Γι' αυτό, τα πρότυπα καθαρότητας του αέρα που καθιερώνονται από πολλές χώρες γίνονται συνεχώς αυστηρότερα όσον αφορά το SO_2 .
- Για παράδειγμα, οι προδιαγραφές που νομοθετήθηκαν από την EPA (Environmental Protection Agency η Οργάνωση προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ,) έχουν καθιερώσει τον όρο «το θείο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από μια μεταλλουργία δεν μπορεί να υπερβαίνει το 10% του τροφοδοτούμενου στα καμίνια, ανεξάρτητα από οποιαδήποτε αραίωση».

Οξείδια του αζώτου NO_x

- Από τα οξείδια του αζώτου δύο κυρίως θεωρούνται ατμοσφαιρικοί ρύποι, **το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο (NO₂)**.
- Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι αέριο άχρωμο και τοξικό. Σχηματίζεται κατά τις καύσεις σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Κυρία πηγή του είναι οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί (ΑΗΣ), τα αυτοκίνητα και οι βιομηχανικοί λέβητες.
- Το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) είναι αέριο με κίτρινο - καφέ χρώμα και δηκτική γλυκίζουσα οσμή, αισθητή σε συγκεντρώσεις 1-3 ppm (1.880-5.650 µg/m³). Παράγεται κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά κυρίως παράγεται στην ατμόσφαιρα, κατά την οξείδωση του NO, με φωτοχημικές δράσεις και με την παρουσία υδρογονανθράκων. Παράγεται επίσης σε βιομηχανικές κατεργασίες, ως παραπροϊόν του νιτρικού ή θειικού οξέος, κατά την παραγωγή νάιλον, κλπ.
- Το NO₂ είναι περισσότερο τοξικό από το NO, αλλά λιγότερο δραστικό απ' ό,τι το όζον (O₃). Έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό γεγονός που του επιτρέπει να εισχωρεί στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα (δηλαδή, στις κυψελίδες των πνευμόνων). Εκεί, αντιδρά με την αιμοσφαιρίνη και εμποδίζει την οξυγόνωση των ιστών.
- Οι παραγόμενες ποσότητες NO_x εξαρτώνται από την ποσότητα του αέρα που χρησιμοποιείται κατά την καύση του καυσίμου και από τον χρόνο παραμονής του αζώτου στη ζώνη καύσης. Δηλαδή, ο έλεγχος των NO_x επιτυγχάνεται με περιορισμό της περίσσειας αέρα, αλλά εξαρτάται και από τον τύπο του καυστήρα ή/και της καμίνου.

Δευτερογενής παραγωγή ρύπων στην ατμόσφαιρα



Χλωριούχες και φθοριούχες ενώσεις

- Οι χλωριούχες ενώσεις παράγονται από τη μεταλλουργία του μαγνησίου (Mg)
- Οι χλωριούχες ενώσεις και το αέριο υδροχλώριο εκλύονται κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του μαγνησίου. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ διαβρωτικές και δηλητηριώδεις και πρέπει να δεσμεύονται. Έτσι, συγκεντρώνονται σε δοχεία ερμητικά κλειστά τα οποία αντέχουν στη διάβρωση και οδηγούνται σε εγκαταστάσεις διαχωρισμού του χλωρίου από το υδροχλώριο με σκοπό την ανακύκλωση του χλωρίου.
- οι φθοριούχες από τη μεταλλουργία του αλουμινίου (Al) και τη βιομηχανία των φωσφορικών λιπασμάτων και τσιμέντου.
- Οι φθοριούχες ενώσεις, αέριες και στερεές, αποτελούν μια σοβαρή πηγή ρύπανσης κατά την ηλεκτρολυτική αναγωγή της αλουμίνας προς παραγωγή αλουμινίου. Φθοριούχες ενώσεις εκπέμπονται επίσης σε πολύ μικρές ποσότητες στην πλινθοποιία. Οι φθοριούχες ενώσεις μπορεί να βλάψουν τα φυτά και τα ζώα που βόσκουν σε ρυπασμένες από αυτές τις ενώσεις περιοχές.

Μονοξείδιο του άνθρακα CO

- Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) παράγεται από την ατελή καύση του άνθρακα και την αναγωγή των μεταλλευμάτων, δηλαδή, τη μεταλλουργία σιδήρου, σιδηροκραμάτων και ψευδαργύρου π.χ. κατά την παραγωγή χυτοσιδήρου στην υψικάμινο τα παραγόμενα αερίδια περιέχουν 25% CO περίπου.
- Το CO των αερίων από τις παραπάνω διαδικασίες καίγεται προς CO₂ στην ατμόσφαιρα ή χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό.
- Το CO είναι τοξικό (αντιδρά με την αιμοσφαιρίνη του αίματος) και εκρηκτικό υλικό.
- Προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές του CO, γίνεται προσπάθεια τέλει καύσης των καυσίμων ή μετάκαυση των καυσαερίων. Όμως τότε επιτείνεται το πρόβλημα σχηματισμού των NO_x.

Απορρόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα από την αιμοσφαιρίνη

%HbCO: ποσοστό δέσμευσης της αιμοσφαιρίνης

%HbCO	Επιπτώσεις στην συμπεριφορά και την υγεία
< 1,0	Καμία εμφανή επίπτωση
1,0 – 1,5	Σημειώνονται κάποιες μεταβολές στη συμπεριφορά των ατόμων
1,5 – 4,5	Απώλεια αίσθησης χρόνου, οπτικής οξυδέρκειας, οπτικής φωτεινότητας καθώς και ελάττωση άλλων ψυχοκινητικών λειτουργιών.
>4,5	Κίνδυνος καρδιακών και πνευμονικών επεισοδίων
4,5 - 80	Πονοκέφαλοι, κόπωση, υπνηλία, πτώση σε κώμα, βλάβες στην αναπνοή και θάνατος

Υδρογονάνθρακες

- Οι υδρογονάνθρακες οι οποίοι είναι εκρηκτικές και συχνά δύσοσμες οργανικές ουσίες, προέρχονται από τη θέρμανση και την ατελή καύση των υγρών καυσίμων.
- Εκλύονται επίσης από τους λιθάνθρακες στα υπόγεια ανθρακωρυχεία και τότε είναι εξαιρετικά επικίνδυνοι.
- Ανάμεσα στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ορισμένοι θεωρούνται πολύ επικίνδυνοι και καρκινογόνοι, με πρώτο το 3,4-βενζοπυρένιο.
- Γενικά πάντως οι αέριοι υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα, ώστε να μη θεωρούνται άμεσα επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία.
- Έμμεσα όμως, συμβάλλουν στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους.

Διοξείδιο του άνθρακα CO₂

- Είναι αέριο χωρίς χρώμα και οσμή, προϊόν της πλήρους καύσης του άνθρακα.
- Είναι σχετικά βαρύ.
- Σχηματίζεται στη φύση κατά την αποδόμηση των οργανικών ουσιών.
- Χρησιμοποιείται από τα φυτά, ως πηγή άνθρακα με απελευθέρωση οξυγόνου (φωτοσύνθεση).
- Το διοξείδιο του άνθρακα με την παρουσία υγρασίας μετατρέπεται σε ανθρακικό οξύ και προσβάλλει π.χ. τις δομικές και μεταλλικές κατασκευές.
- Η συνεχής αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων, μαζί με το μεθάνιο θεωρούνται ότι είναι οι βασικοί παράγοντες δημιουργίας **του φαινομένου του θερμοκηπίου** και της **αλλαγής του κλίματος** στον πλανήτη.

Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος, απαντάται στην ατμόσφαιρα σε μορφή πολύ μικρών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να συγκρατηθούν σε σημαντικό ποσοστό (μέχρι 50%), από το αναπνευστικό σύστημα.

Ο μόλυβδος, ιδιαίτερα ο οργανικός μόλυβδος βλάπτει κατά κύριο λόγο το νευρικό σύστημα και προκαλεί διανοητικές διαταραχές, ιδιαίτερα σε άτομα νεαρής ηλικίας.

Οι χρόνιες δηλητηριάσεις από μόλυβδο, όταν δεν λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα, παρουσιάζουν μεταξύ άλλων σοβαρότατα συμπτώματα στο κεντρικό νευρικό σύστημα, διανοητική σύγχυση, αρτηριακή υπέρταση και έντονο πονοκέφαλο.

Αμίαντος

- Ο αμίαντος είναι ένα ινώδες ορυκτό με μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή.
- Γι' αυτό είναι χρήσιμο σε πολλές εφαρμογές (δομικά υλικά, μονώσεις, πυράντοχα υλικά, επενδύσεις φρένων, γάντια, ποδιές αμιάντου, κλπ).
- Σήμερα έχει απαγορευτεί σε πολλές χώρες.
- Οι ορατές ίνες του αμιάντου αποτελούνται από χιλιάδες αόρατες λεπτές ίνες οι οποίες όταν διασκορπιστούν στον αέρα, κατακάθονται δύσκολα.
- Εισπνεόμενες δεν συγκρατούνται από τους βλεννογόνους αδένες, αλλά φθάνουν μέχρι τις κυψελίδες των πνευμόνων.
- Εκεί παγιδεύονται και παραμένουν, με αποτέλεσμα να προκαλούν τις γνωστές πνευμονικές παθήσεις σιλίκωση, μεσοθηλίωμα, κ. α.

Υδράργυρος (Hg)

- Οι ατμοί του μεταλλικού υδραργύρου μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα και στα νεφρά.
- Είναι μέταλλο το οποίο βιοσυσσωρεύεται και προκαλεί βλάβη στον εγκέφαλο και τελικά μπορεί να επιφέρει και τον θάνατο.
- Ετησίως εκτιμάται ότι εκπέμπονται παγκοσμίως στην ατμόσφαιρα περί τους 7.000 tn Hg από τους οποίους το 1/3 οφείλεται σε φυσικά αίτια, το 1/3 σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και το 1/3 στη διαχείριση απορριμμάτων.
- Υπολογίζεται ότι από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες το 67% των εκπομπών οφείλεται σε σταθμούς καύσης ορυκτών καυσίμων, το 10% από μονάδες εξόρυξης χρυσού, το 7% από την παραγωγή μετάλλων πλην σιδήρου, το 6% από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, το 5% στις τσιμεντοβιομηχανίες, το 3% από τις μονάδες παραγωγής NaOH, το 1% από την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα και το 1% από την παραγωγή Hg.
- Ο υδράργυρος εμφανίζεται με τρεις μορφές ως ατμοσφαιρικός ρύπος:
 - (α) **ως στοιχειακός Hg(0)**, είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό, έχει κύκλο ζωής στην ατμόσφαιρα 1-2 μήνες και το 95% της ύπαρξης του στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε παγκόσμια διάχυση,
 - (β) **ως οξειδωμένος Hg(II)**: είναι πολύ διαλυτός στο νερό και επομένως μπορεί να απομακρυνθεί από τα βιομηχανικά αέρια με πλυντρίδες νερού, έχει χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα μόλις μία εβδομάδα και η ύπαρξή του μαρτυρά τοπική δραστηριότητα
 - (γ) **ως σωματιδιακός Hg(p)**: είναι υδράργυρος που απορροφάται από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, έχει μικρό χρόνο ζωής, μπορεί να απομακρυνθεί με διαδικασίες σωματιδιακής απομάκρυνσης και η ύπαρξή του φανερώνει τοπική δραστηριότητα.

Ρύποι-κριτήρια ατμοσφαιρικής ποιότητας

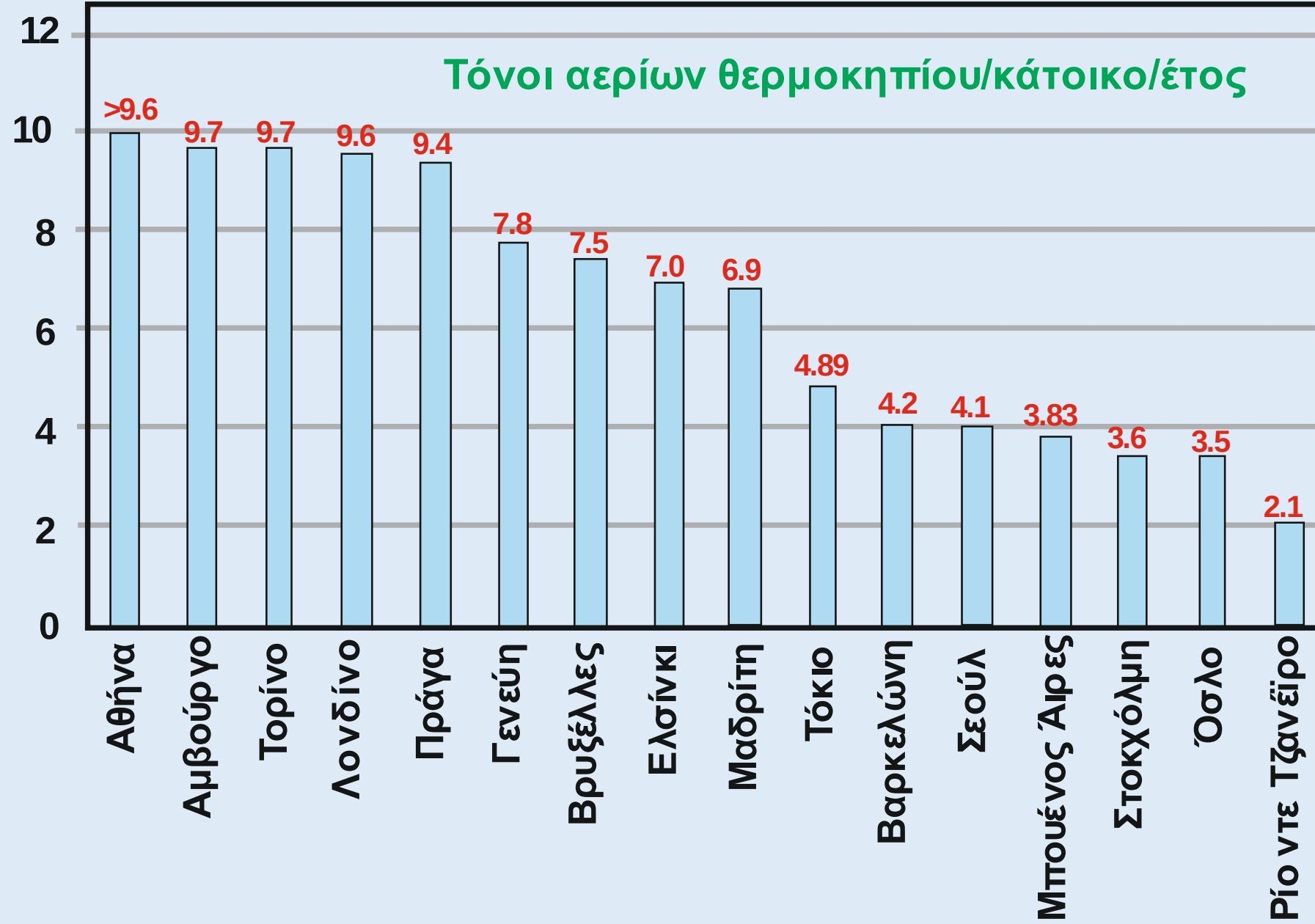
- το μονοξείδιο του άνθρακα
- το διοξείδιο του αζώτου
- το όζον
- το διοξείδιο του θείου
- τα αιωρούμενα σωματίδια PM 10 και PM 2.5
- ο μόλυβδος

Πρότυπα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων των ρύπων-κριτηρίων στον ατμοσφαιρικό αέρα

Ρύπος	Μέση διάρκεια	Επιτρεπτά όρια	Επιπτώσεις
CO	8 h 1 h	10 mg/m ³ (9 ppm) 40 mg/m ³ (35 ppm)	Δημιουργία καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη στο αίμα
NO ₂	Ετήσια	100 μg/m ³ (0.053 ppm)	Προβλήματα στην αναπνοή και στην ατμοσφαιρική ορατότητα
O ₃	1h	235 μg/m ³ (0.12 ppm)	Ερεθισμός στα μάτια και δυσκολίες στην αναπνοή
SO ₂	Ετήσια	80 μg/m ³ (0.03 ppm)	Προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα , στα φυτά και στις κατασκευές
PM-10	24 h Ετήσια	65μg/m ³ 50 μg/m ³	Προβλήματα στην υγεία και στην ατμοσφαιρική ορατότητα
Pb	24 h 3 μήνες	150μg/m ³ 50 μg/m ³	Προβλήματα υγείας

Ποσοστό συμμετοχής των διαφόρων πηγών ρύπανσης στην αέρια ρύπανση των ανεπτυγμένων χωρών

Πηγές	Σωματίδια	SO _x	NO _x	VOCs	CO	Pb
Μεταφορές	21,0	4,0	44,0	33,0	70,0	41,5
Σταθερές πηγές καύσης	26,0	81,0	52,0	12,0	12,0	6,0
Βιομηχανικές διεργασίες	37,0	15,0	3,0	41,0	7,0	22,0
Διάθεση στερεών αποβλήτων	4,0	0,0	0,5	3,0	3,0	31,0
Διάφορες άλλες	12,0	0,0	0,5	11,0	8,0	0,0



Στα αστικά κέντρα, που φιλοξενούν το 50% του παγκόσμιου πληθυσμού, παράγεται το 71% των αερίων του θερμοκηπίου.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΑΕΡΙΑ

Έλεγχος εκπομπών NO_x

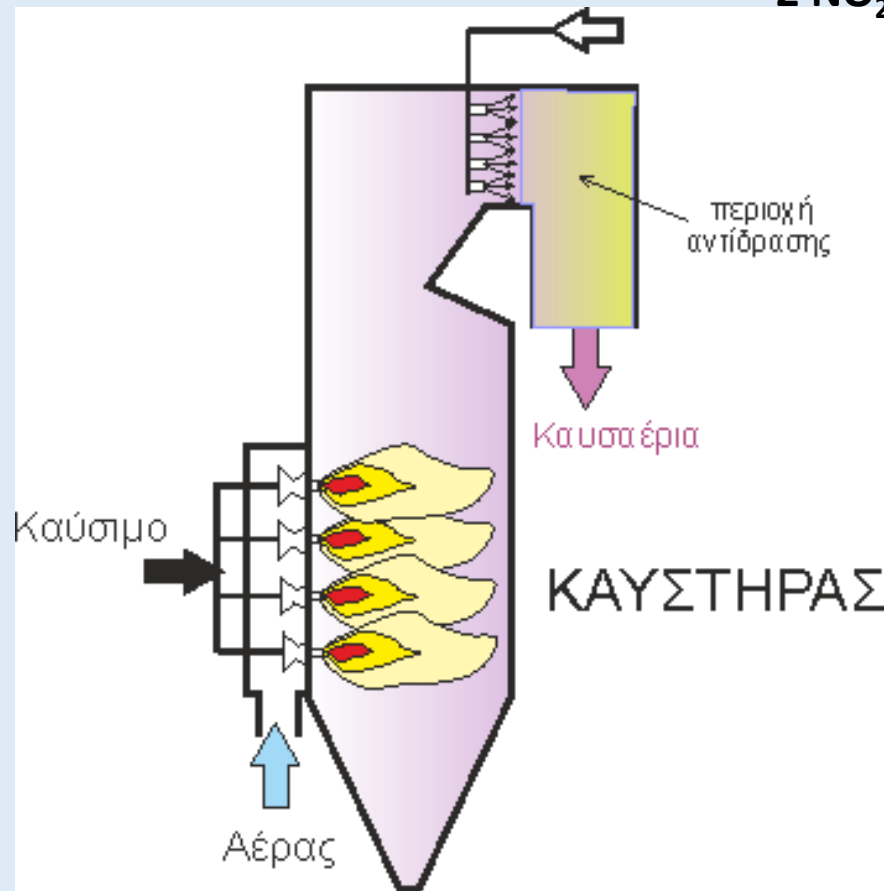
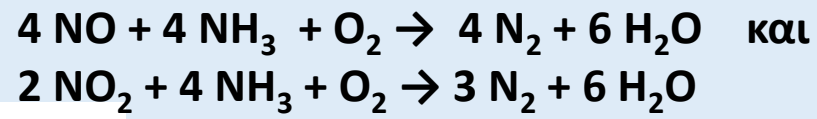
- Υπάρχουν επτά γνωστά οξείδια του αζώτου: NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ και N₂O₅.
- Τα πιο συνηθισμένα είναι τα NO και NO₂ και σε αυτά αναφέρεται η έκφραση NO_x.
- Δημιουργούνται κατά την καύση υγρών, στερεών και αερίων καυσίμων στον θάλαμο καύσης όπου είτε το ατμοσφαιρικό άζωτο είτε το άζωτο που περιέχεται στα καύσιμα αντιδρά με το απαραίτητο οξυγόνο της καύσης.
- Ο έλεγχος των εκπομπών NO_x μπορεί να γίνει είτε προληπτικά με τη χρήση καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε άζωτο ή/και έλεγχο των συνθηκών καύσης, είτε κατασταλτικά με τεχνολογίες αναγωγής των οξειδίων σε άζωτο.

Οι τεχνολογίες αυτές είναι:

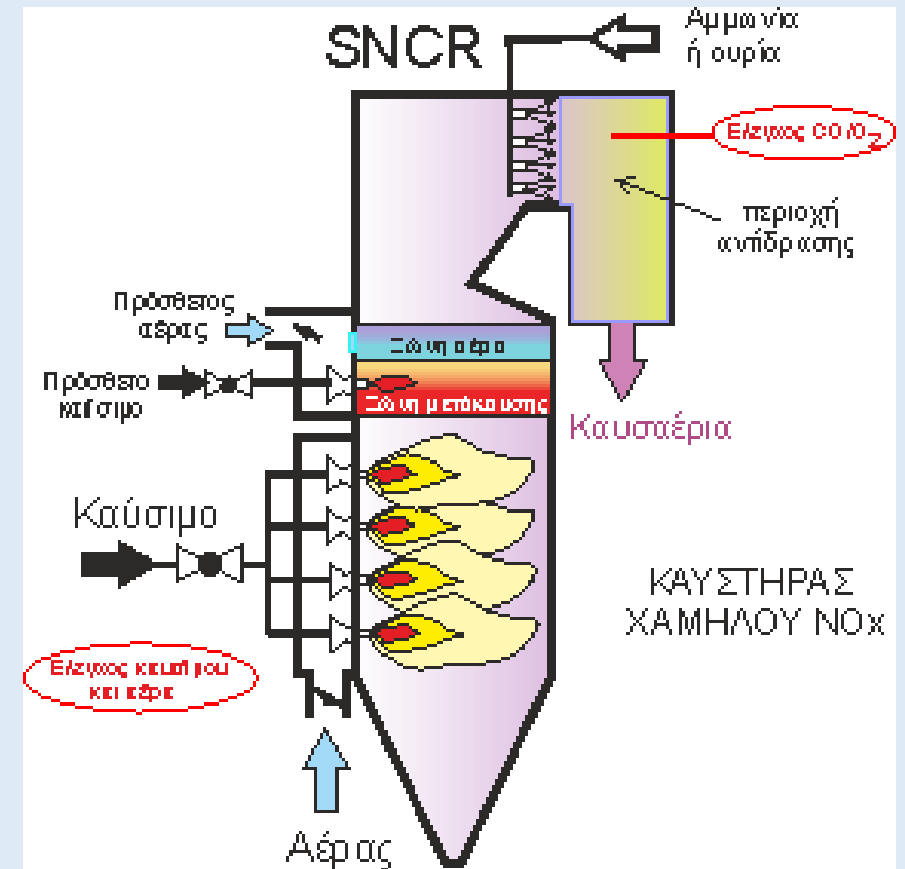
α) η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή SCR (Selective Catalytic Reduction),

β) η εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) και

γ) η σταδιακή καύση.



ΜΕΘΟΔΟΣ SCR και SNCR
(Selective Catalytic and NonCatalytic Reduction)



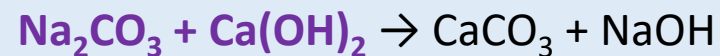
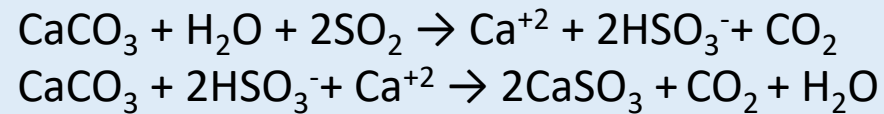
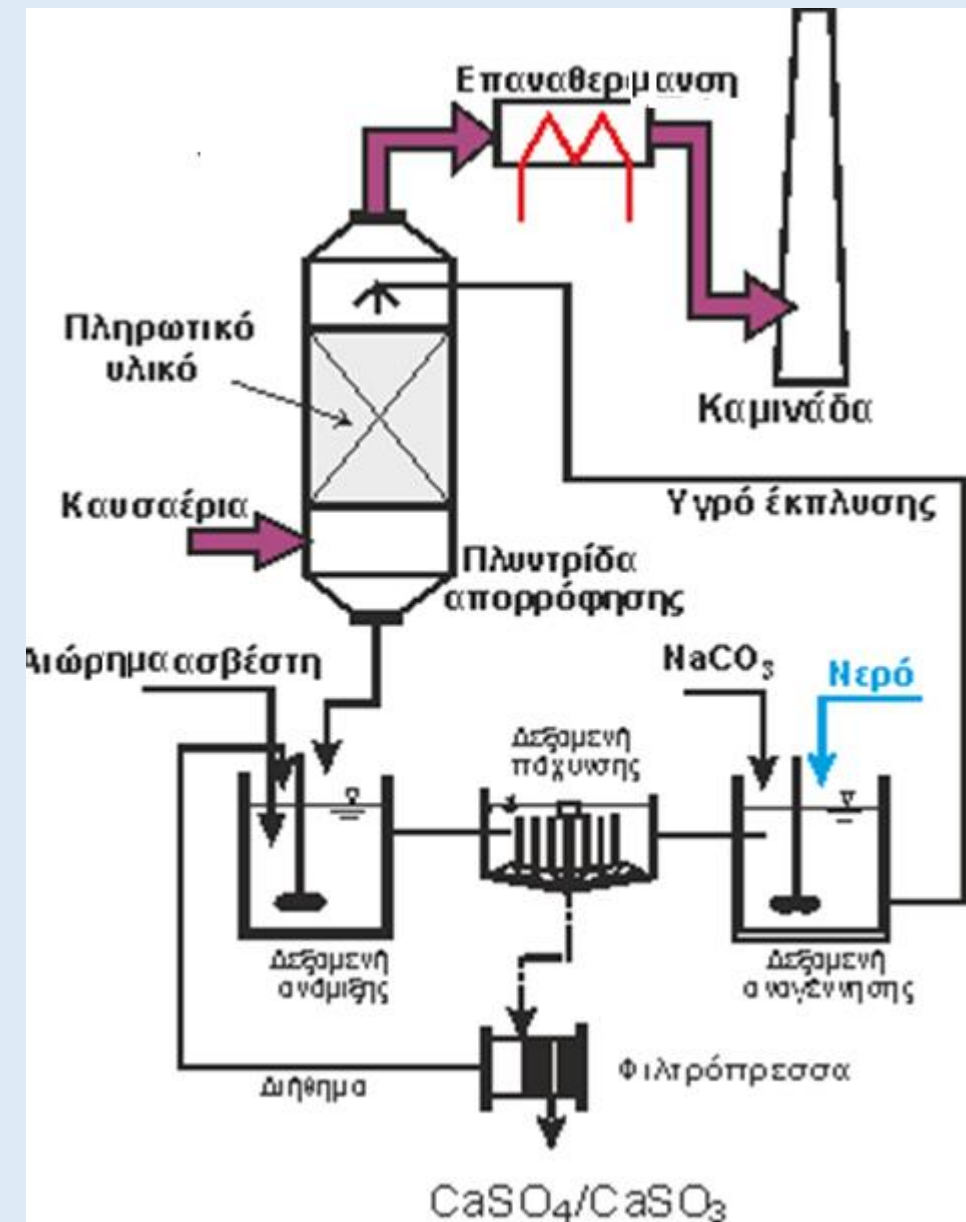
ΜΕΘΟΔΟΣ SNCR
ΜΕ ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΚΑΥΣΗ

Έλεγχος εκπομπών SO_x

Οι κυριότερες μέθοδοι απομάκρυνσης του θείου από τα καυσαέρια FGD (Flue Gas Desulfurization) είναι:

- (1) μέθοδος απορρόφησης με ανθρακικό ασβέστιο LSS (Lime Stone Scrubbing)
- (2) μέθοδος απορρόφησης με ασβέστη LS (Lime Scrubbing)
- (3) μέθοδος διπλού αλκάλεως DAP (Dual Alkali Process)
- (4) μέθοδος απορρόφησης με ασβέστη σε σύστημα ξήρανσης σε σπρέι LSD (Lime Spray Drying)
- (5) μέθοδος Wellman-Lord
- (6) παραγωγή θειικού οξέος μέθοδος SNOX
- (7) μέθοδος Μαγνησίας
- (8) μέθοδος παραγωγής στοιχειακού θείου.

Μέθοδος απορρόφησης με ανθρακικό ασβέστιο LSS (Lime Stone Scrubbing)

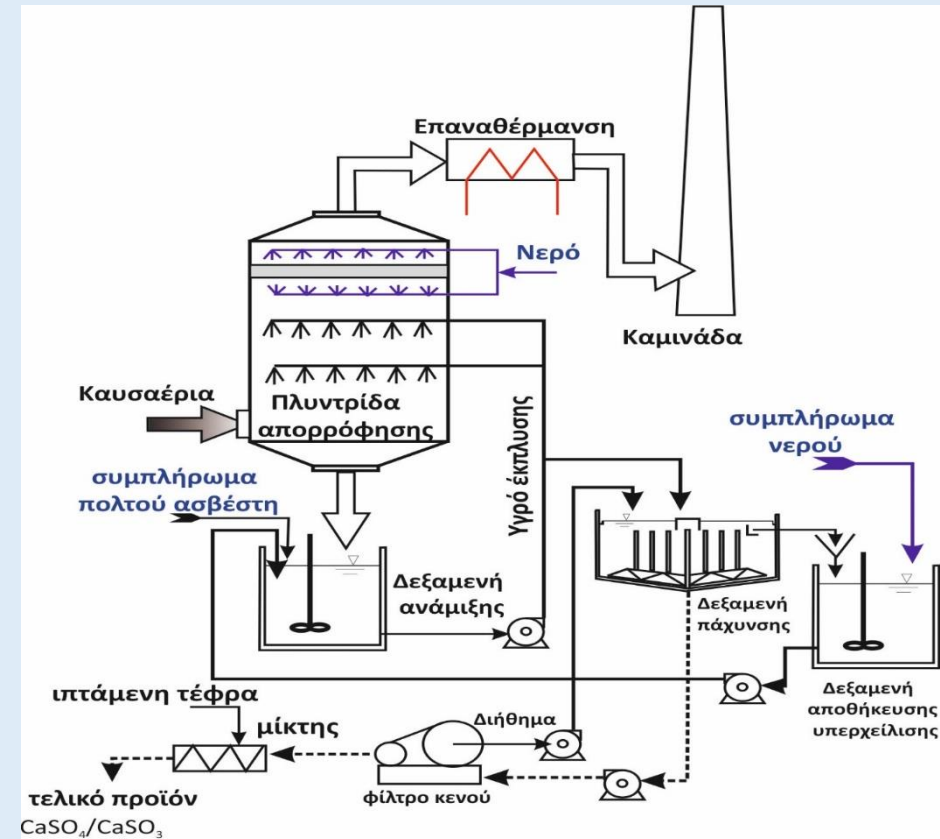
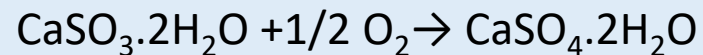
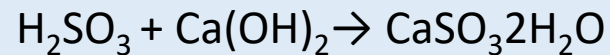
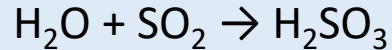
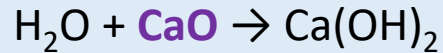


παράγει CO₂

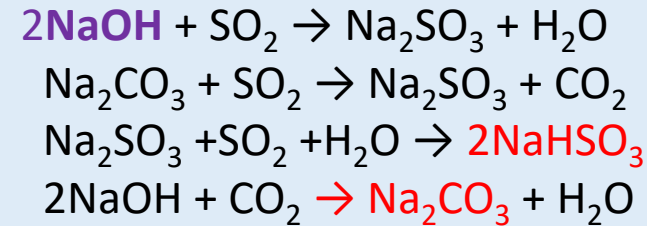
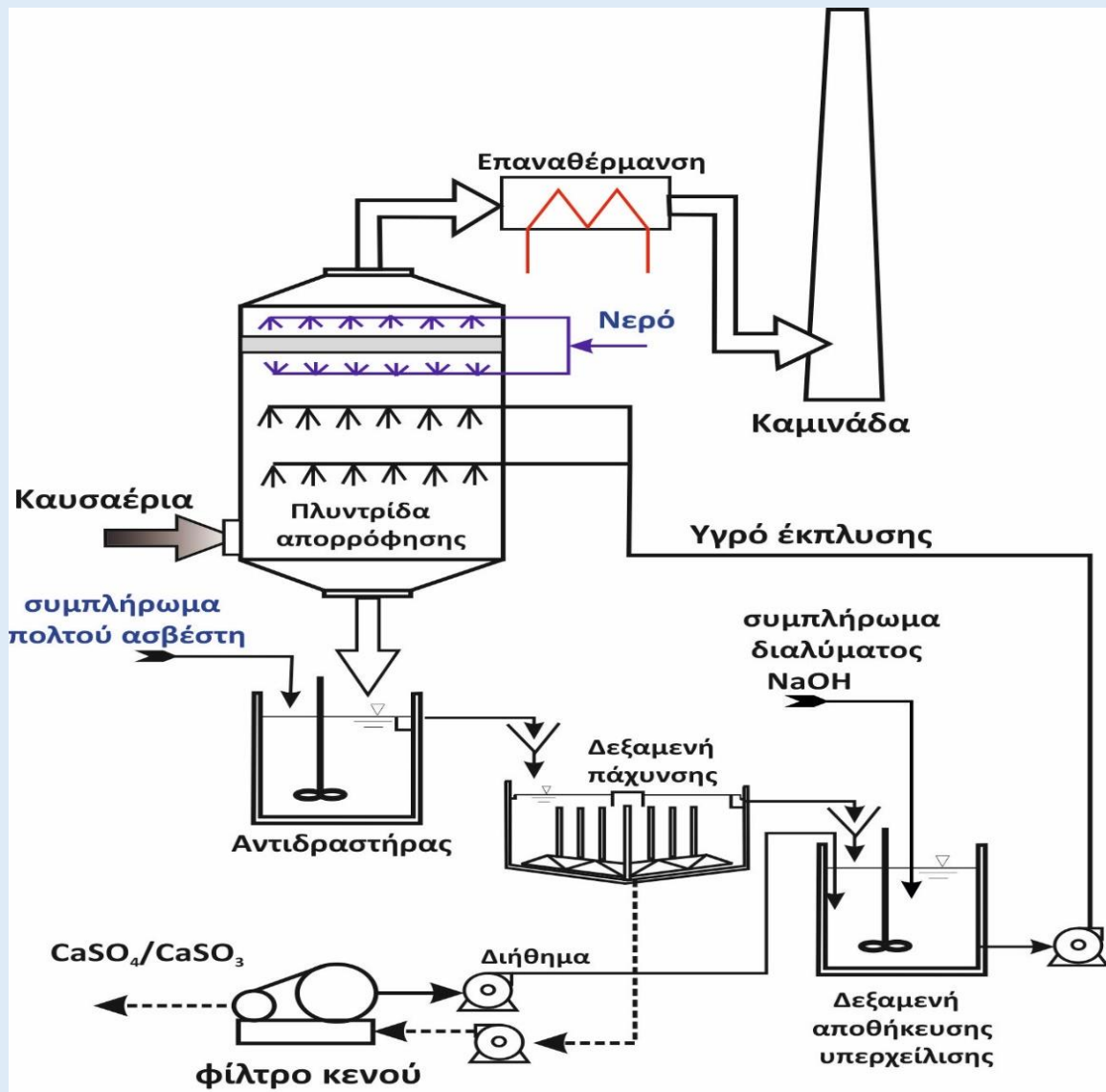
Μέθοδος απορρόφησης με ασβέστη LS (Lime Scrubbing)

- Παρόμοια με την LSS αλλά πραγματοποιείται με αιώρημα CaO
- Πιο ευέλικτη αλλά ακριβότερη
- Δεν παράγει CO_2

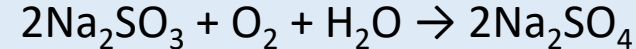
Αντιδράσεις:



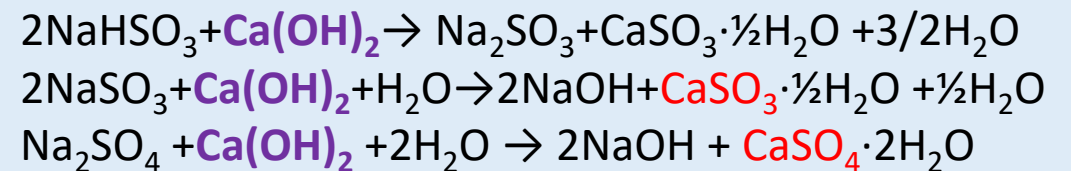
Μέθοδος διπλού αλκάλεως DAP (DUAL ALKALI METHOD)



Μέρος του θειώδους νατρίου οξειδώνεται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας:

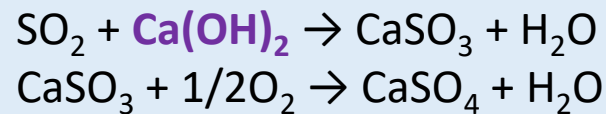
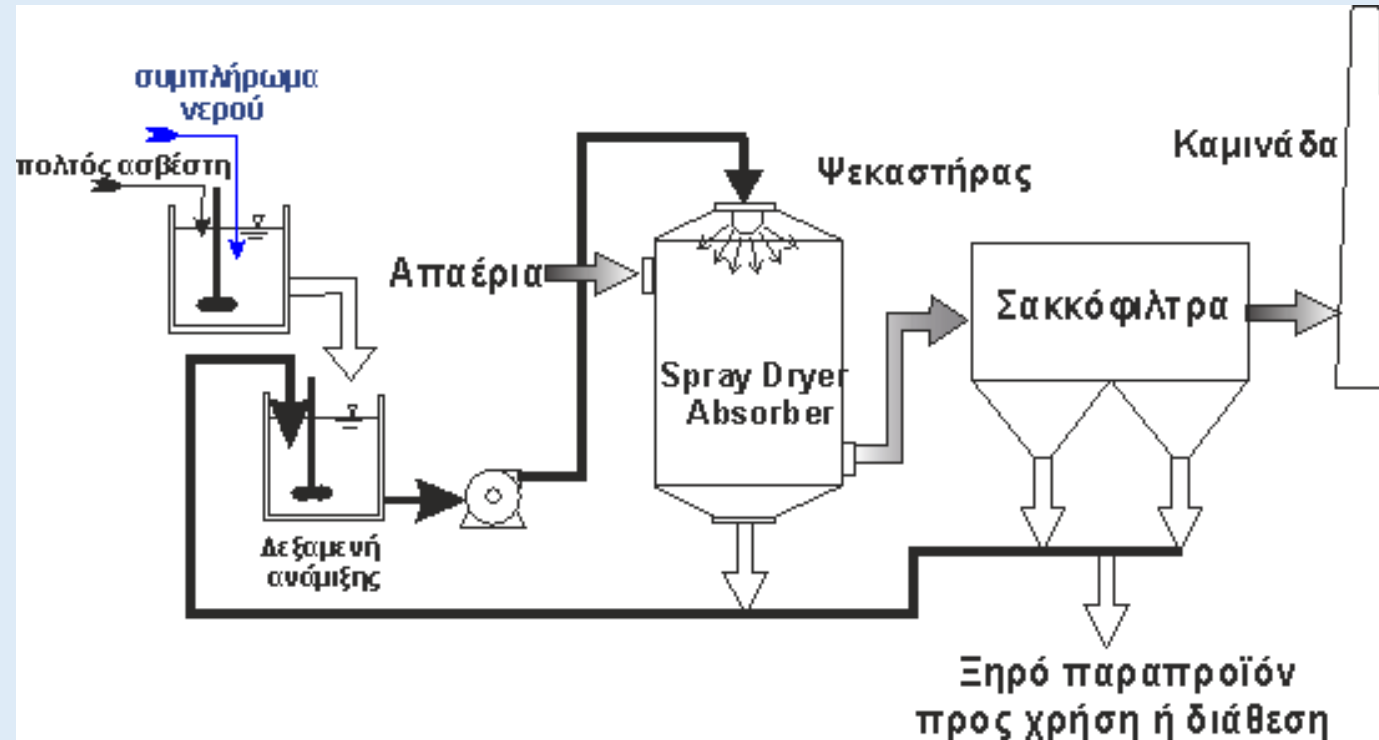


Τα προϊόντα των παραπάνω αντιδράσεων αντιδρούν με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

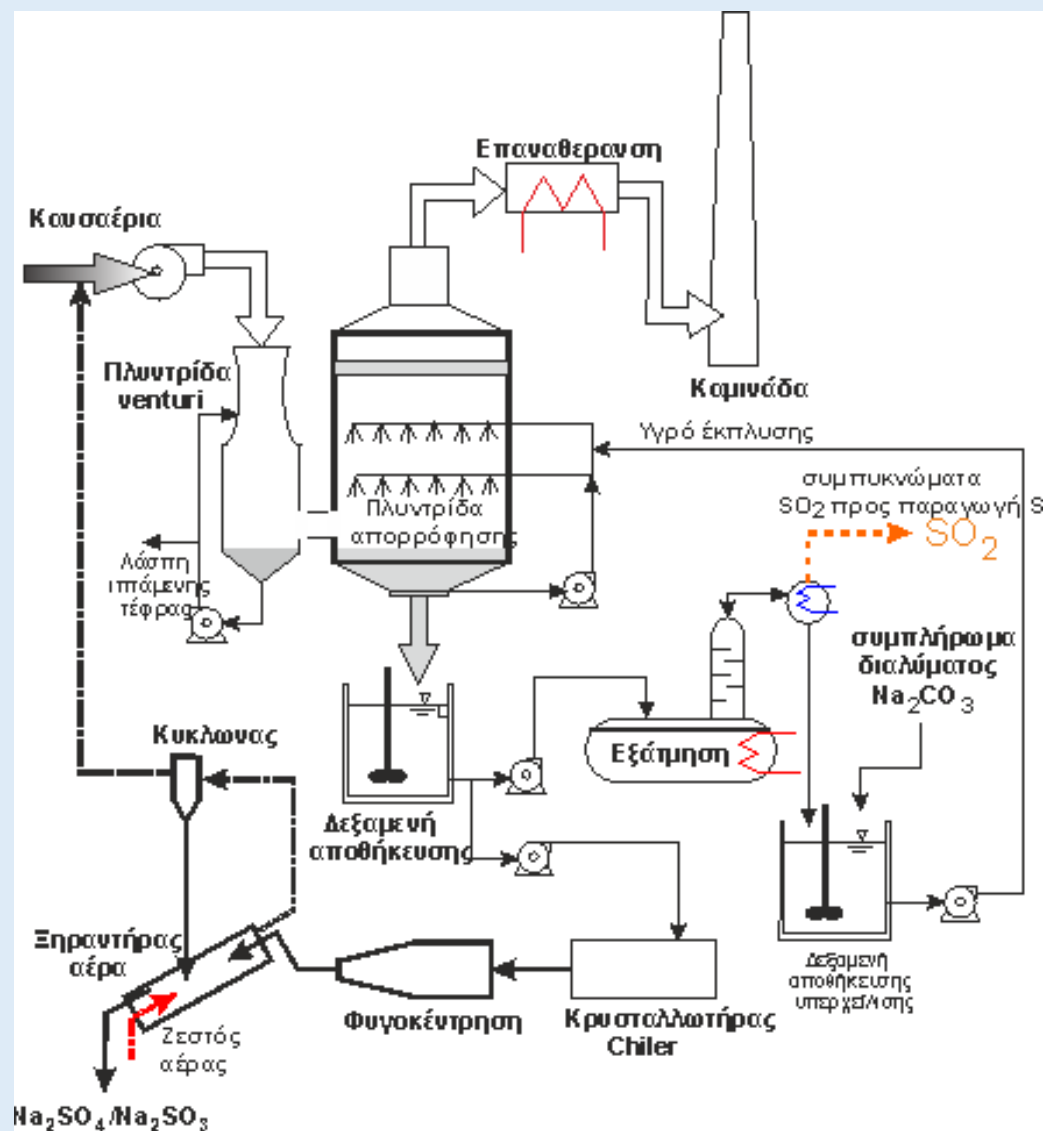


Μέθοδος απορρόφησης με ασβέστη σε σύστημα ξήρανσης σε σπρέι LSD (Lime Spray Drying)

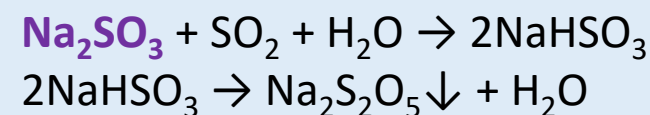
- Ξηρή απορρόφηση όπου πολτός ασβέστη εισάγεται απευθείας στο καυσαέριο
- Το καυσαέριο εισάγεται στο σιλό ψηλά και εξάγεται κάτω.
- Εξατμίζεται η υγρασία και η σκόνη συλλέγεται με σακκόφιλτρα



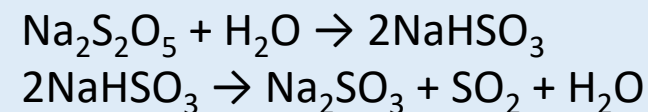
Μέθοδος WELLMAN-LORD



Απορρόφηση και παραλαβή SO₂ χωρίς να παράγονται λάσπες

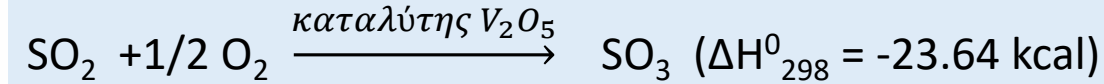
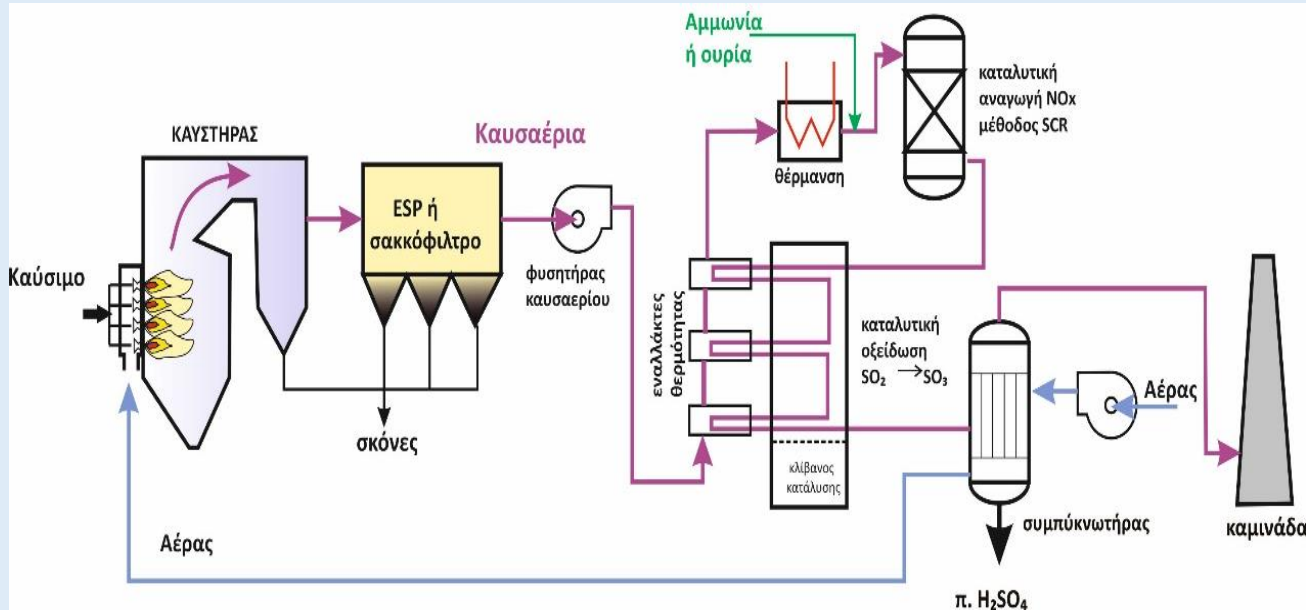


Παράγεται πυροθειικό νάτριο σε ξηρή μορφή.
Εάν θερμανθεί οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αντιστρέψιμες:



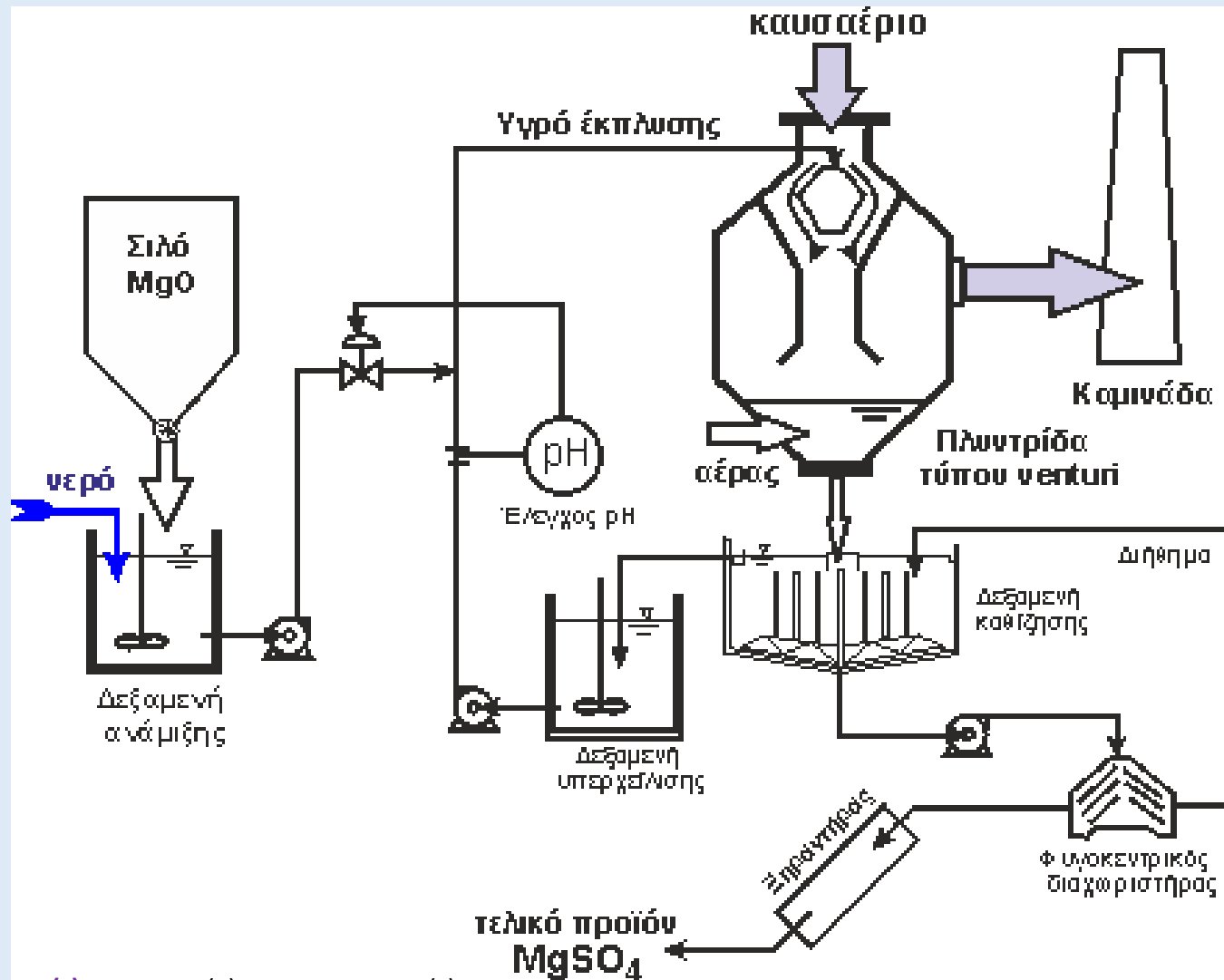
Το παραγόμενο SO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καθαρού θείου.

Μέθοδος παραγωγής Θειϊκού οξέος



- Η αντίδραση είναι εξώθερμη, λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 420-600 °C. Η απόδοση της αντίδρασης φτάνει το 95-98% σε χρόνο επαφής 2-4 s.
- Το παραγόμενο SO₃ ψύχεται στους 200°C με ψυχρό αέρα και οδηγείται σε πύργο απορρόφησης με κυκλοφορία H₂SO₄ 98,5%.
- Το SO₃ παράγει H₂SO₄ 99.6% σύμφωνα με την αντίδραση:
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$
- Η μέθοδος αυτή μετατρέπει το SO₂ σε H₂SO₄ κατά 99% τα δε τελικά απαέρια περιέχουν λιγότερο από 0,01% SO₂ και λιγότερο από 0,1% υπολείμματα H₂SO₄

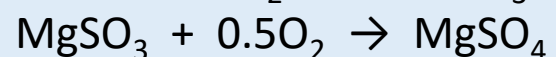
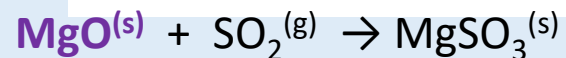
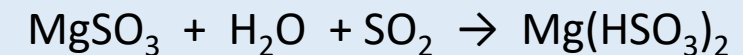
Μέθοδος Μαγνησίας



Η μέθοδος της μαγνησίας χρησιμοποιείται για την συλλογή του SO₂ από τα καυσάερια, με τη μορφή του MgSO₄, και κατόπιν αυτό χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή του SO₂ σε μεγάλη πυκνότητα, ώστε να καταστεί οικονομικά εφαρμόσιμη η μέθοδος παραγωγής θειικού οξέος.

Κατά τη απορρόφηση του SO₂, το στερεό MgO αραιώνεται με νερό ώστε να παρασκευαστεί μία υδαρή λάσπη (αιώρημα), η οποία αναμιγνύεται με τα καυσάερια σε μία πλυντρίδα τύπου venturi.

Το παραγόμενο αδιάλυτο άλας του MgSO₃ παρουσία περίσσειας SO₂ μετατρέπεται σε διθειώδες μαγνήσιο (Mg(HSO₃)₂) το οποίο είναι διαλυτό άλας και το οποίο παρουσία MgO επανασηματίζει MgSO₃ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Μέθοδος παραγωγής στοιχειακού θείου

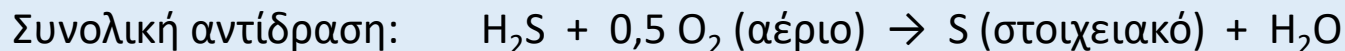
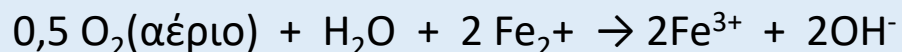
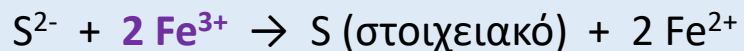
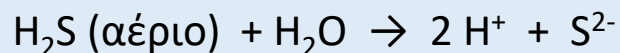
- Τα απαέρια αφού ψυχθούν και αφυγρανθούν όπως στη μέθοδο παραγωγής H_2SO_4 , αναμιγνύονται σε θερμοκρασία 500°C με αναγωγικά μέσα όπως το φυσικό αέριο, το υδρογόνο και ο άνθρακας οπότε ανάγεται σε στοιχειακό θείο
- π.χ. $\text{SO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{S (g)}$
- Ακολουθεί ψύξη στους 170°C όπου το θείο υγροποιείται και χύνεται σε καλούπια
- Περαιτέρω ψύξη στους 119°C το στερεοποιεί
- Η μέθοδος εφαρμόζεται όταν το SO_2 είναι πάνω από 10% στα απαέρια.

Έλεγχος εκπομπών H_2S

Μετατροπή H_2S σε στοιχειακό S με συμπλοκοποιημένα ιόντα Fe_2^+

Η οξείδωση αυτή λαμβάνει χώρα σε μία πλυντρίδα καθαρισμού απαερίων όπου ως υγρό απορρόφησης χρησιμοποιείται διάλυμα συμπλοκοποιημένου δισθενούς σιδήρου όπως είναι π.χ. το σύμπλοκο άλας του δισθενούς σιδήρου με EDTA (ethylene-diamine-tetraacetic acid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{FeNa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Ο δισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε τρισθενή, οξειδώνοντας παράλληλα το υδρόθειο σε στοιχειακό θείο ενώ, παρουσία οξυγόνου, ο δισθενής σίδηρος επανοξειδώνεται σε τρισθενή σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

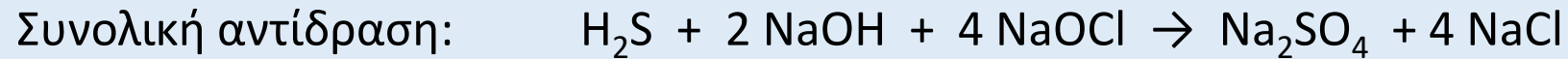
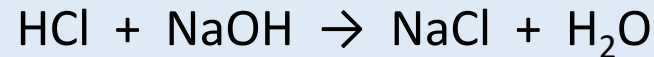
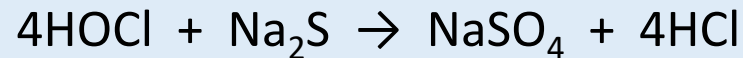
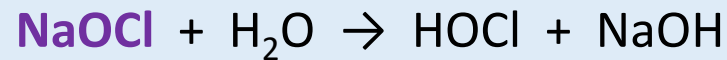
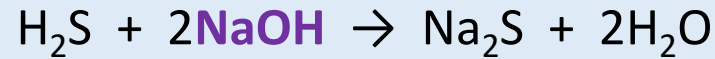


Έτσι, ο συμπλοκοποιημένος σίδηρος δρα ως καταλύτης και δεν αναλώνεται, ενώ το θείο συλλέγεται σαν επίπλεγμα στην έξοδο της πλυντρίδας.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να απομακρύνει τουλάχιστον το 99 % του H_2S από τα απαέρια.

Αλκαλική οξείδωση του H₂S

Σε πλυντρίδα απαερίων αν χρησιμοποιηθεί αλκαλικό διάλυμα χλωρίνης ως απορροφητικό διάλυμα, τότε το H₂S μετατρέπεται σε θειικό νάτριο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

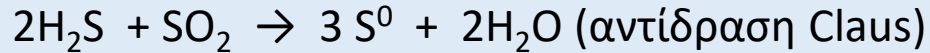


Η μέθοδος αυτή μπορεί να απομακρύνει τουλάχιστον το 99,9 % του H₂S από τα απαέρια.

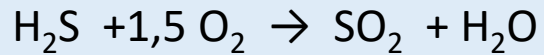
Το αλκαλικό διάλυμα έκπλυσης του αερίου αποτελείται από διάλυμα που περιέχει 0,1% NaOH και 0,3% NaOCl.

Μέθοδος CLAUS

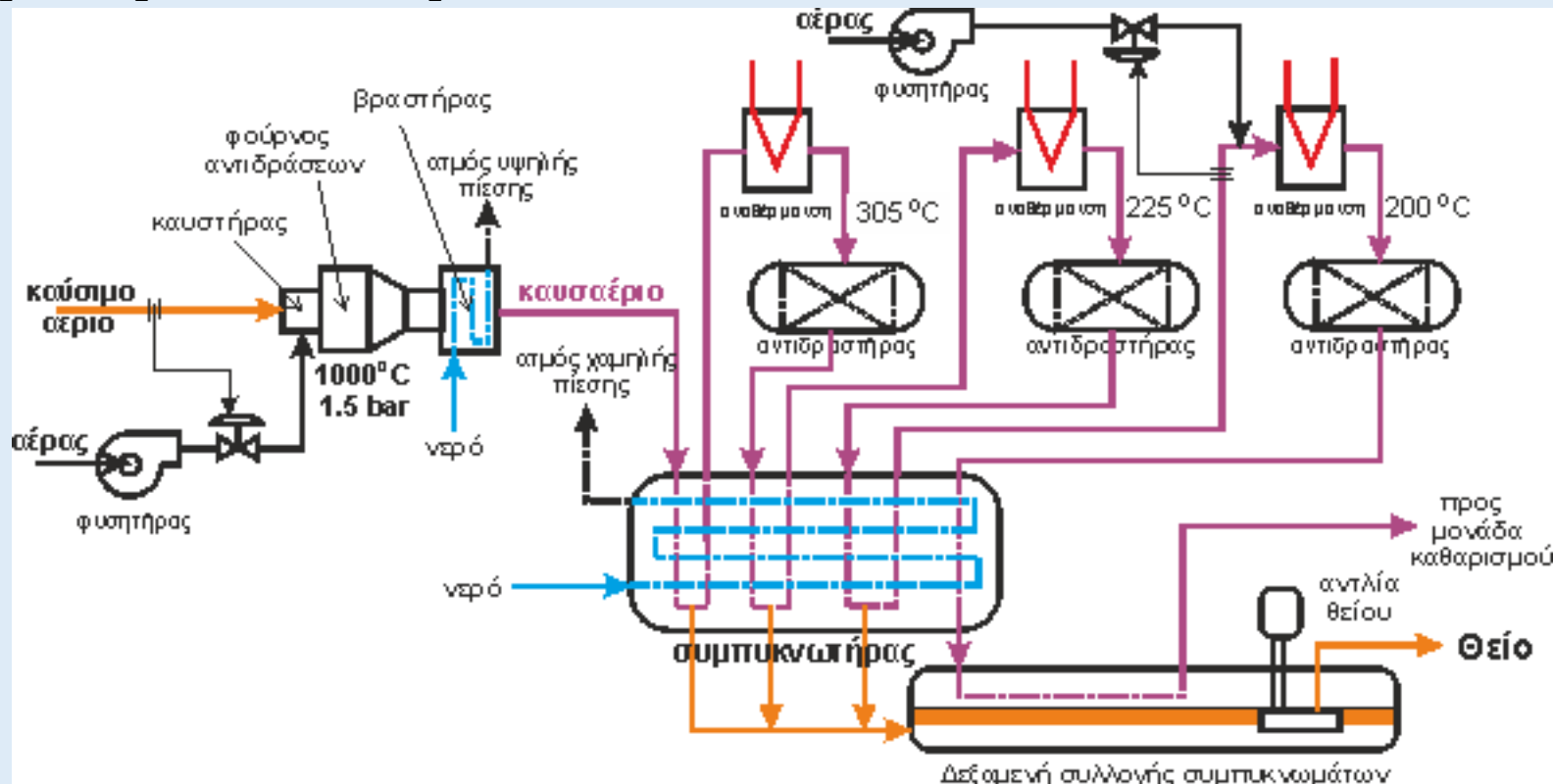
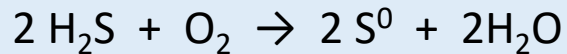
Για να επιτευχθεί η οξειδωση αυτή απαιτείται μία μοριακή αναλογία $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ ίση 2/1 σύμφωνα με την αντίδραση:



Για να επιτευχθεί αυτή η αναλογία το πρώτο βήμα της μεθόδου Claus περιλαμβάνει την **καύση του H_2S** που περιέχεται στο αέριο **κατά το 1/3 της ποσότητάς του** σύμφωνα με την αντίδραση:

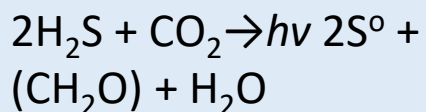


Ο συνδυασμός των δύο αντιδράσεων καταλήγει στην αθροιστική αντίδραση:

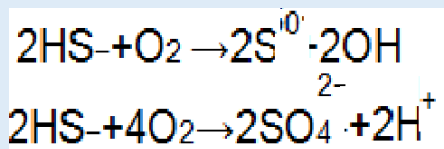


ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΟΙ:

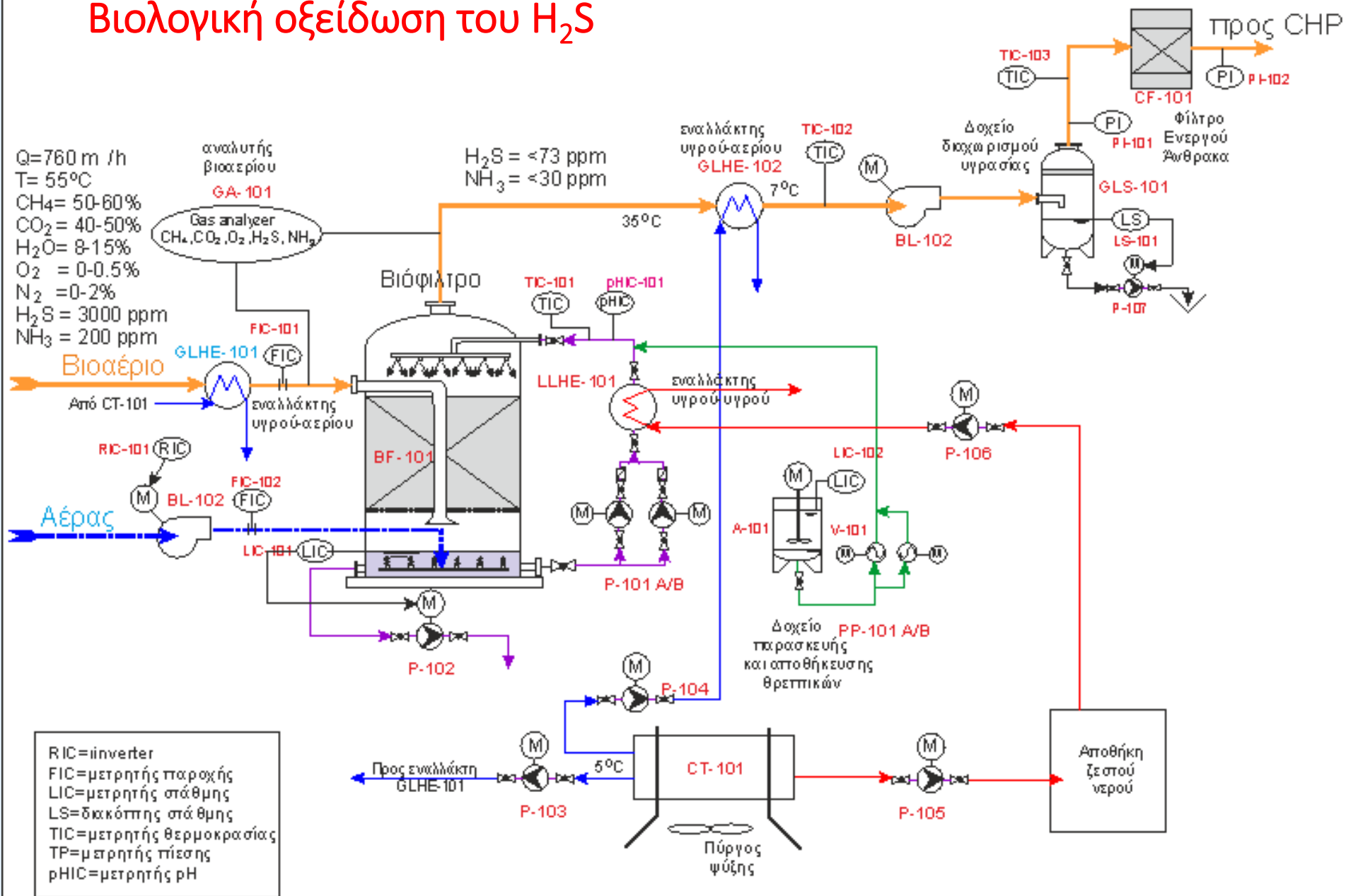
Η πρώτη βασίζεται στην οικογένεια των βακτηρίων *Chlorobiaceae* και *Chromatiaceae* τα οποία κάτω από αναερόβιες συνθήκες προάγουν την φωτοσυνθετική αντίδραση



Η δεύτερη βασίζεται στη μετατροπή του υδρόθειου σε στοιχειακό θείο ή σε θειικά μέσω χημο-λίθο-αυτότροφων βακτηρίων του γένους *thiobacillus*

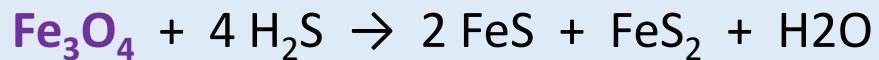
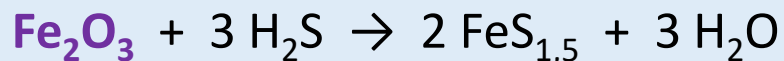


Βιολογική οξείδωση του H_2S

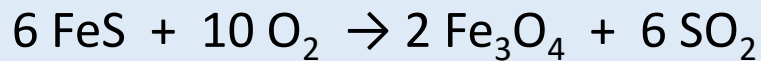


Οξείδωση του H_2S με οξείδια του σιδήρου

- Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτείται ψύξη των καυσαερίων, καθώς και ότι ως οξείδια του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στερεά απόβλητα (σκουριές) της μεταλλουργίας του σιδήρου.
- Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, τα καυσαέρια, θερμοκρασίας περίπου 400°C , διέρχονται από μία ρευστοστερεά κλίνη όπου υπάρχουν σκόνες από οξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3 και Fe_3O_4). Το υδροθείο δεσμεύεται σαν θειούχα άλατα του σιδήρου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



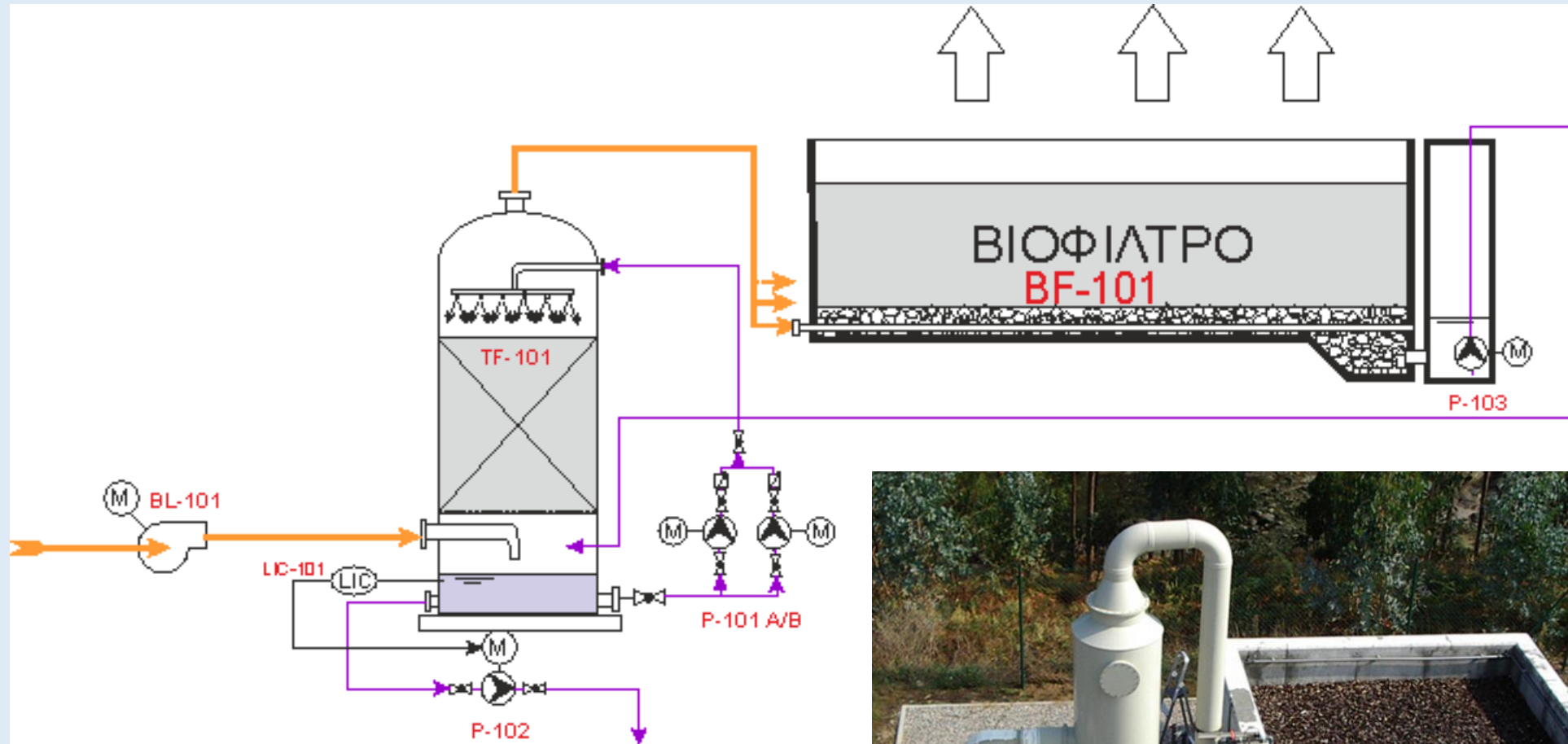
- Εάν τα καυσαέρια περιέχουν οξυγόνο, τότε το πρόβλημα της απομάκρυνσης του H_2S εν μέρει μετατρέπεται σε πρόβλημα απομάκρυνσης SO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



Η απόδοση της μεθόδου αυτής ανέρχεται σε 95-98% απομάκρυνσης του υδροθείου.

Έλεγχος εκπομπών VOC's (Volatile Organic Compounds)

Βιόφιλτρα



Έλεγχος εκπομπών Υδραργύρου (Hg)

Ο υδράργυρος υπάρχει στα στερεά ορυκτά καύσιμα και για το λόγο αυτό η μεγαλύτερη αέρια συγκέντρωσή του παρατηρείται στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν κωκ ή λιγνίτη.

Ο υδράργυρος εμφανίζεται με τρεις μορφές στα καυσαέρια:

(α) ως στοιχειακός $\text{Hg}(0)$, ο οποίος είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό,

(β) ως οξειδωμένος $\text{Hg}(\text{II})$ ο οποίος είναι πολύ διαλυτός στο νερό και επομένως μπορεί να απομακρυνθεί από τα καυσαέρια με πλυντρίδες νερού, και τέλος

(γ) ως σωματιδιακός $\text{Hg}(\text{p})$ ο οποίος είναι υδράργυρος που έχει απορροφηθεί από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και μπορεί να απομακρυνθεί με τεχνικές σωματιδιακής απομάκρυνσης.

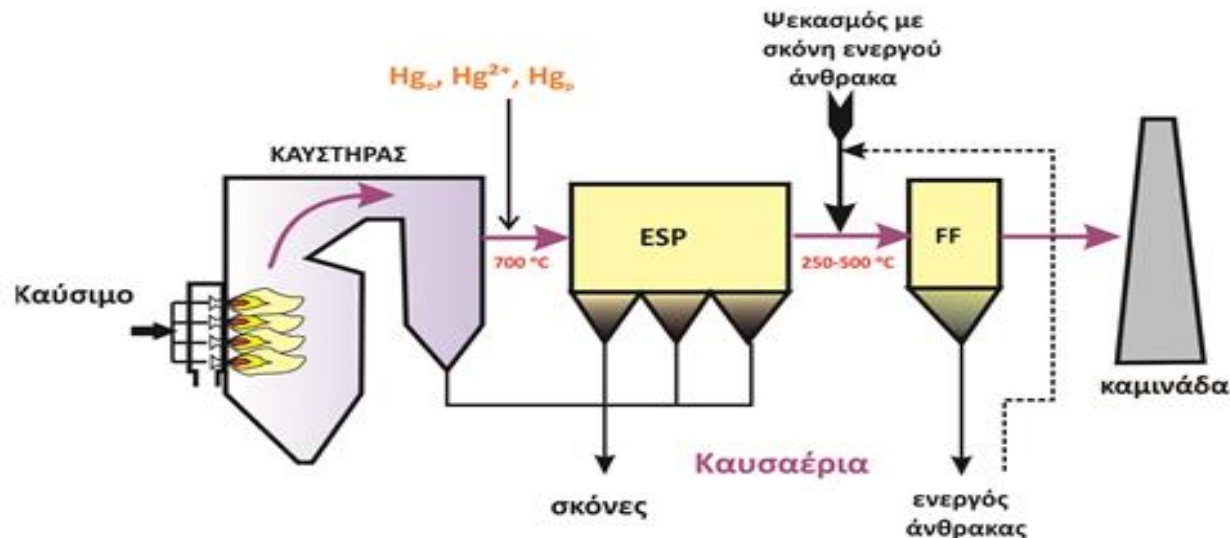
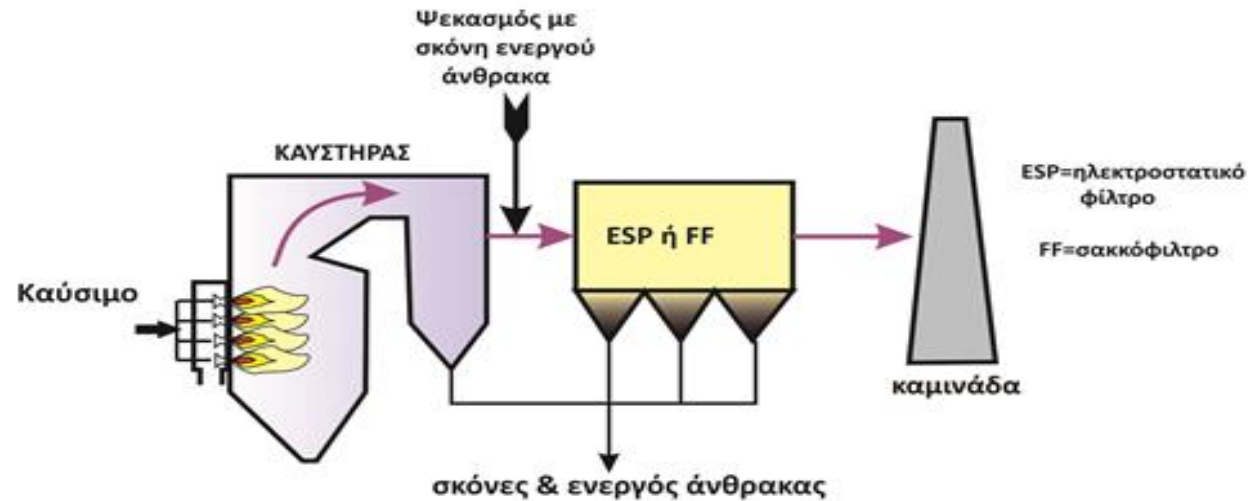
Μία συνηθισμένη αναλογία των τριών μορφών Hg στα καυσαέρια είναι: $\text{Hg}(0)=61\%$, $\text{Hg}(\text{II})=32\%$ και $\text{Hg}(\text{p})=7\%$.

Δύο μέθοδοι εφαρμόζονται στην πράξη για την απομάκρυνση του Hg από τα καυσαέρια:

(α) η μέθοδος ACI (Active Carbon Injection) προσρόφησης του Hg σε προσροφητικά μέσα με σπουδαιότερο τον ενεργό άνθρακα και

(β) η μέθοδος SCR (Selective Catalytic Reactor) καταλυτικής οξείδωσης.

Μέθοδος ACI (Active Carbon Injection)



Η μέθοδος είναι η πλέον συνηθισμένη μέθοδος και βασίζεται στην προσρόφηση του Hg σε ένα προσροφητικό μέσον το οποίο διασπείρεται στη ροή του καυσαερίου και συλλέγεται κατόπιν σε διατάξεις απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών όπως είναι τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESP) ή τα σακκόφιλτρα (FF).

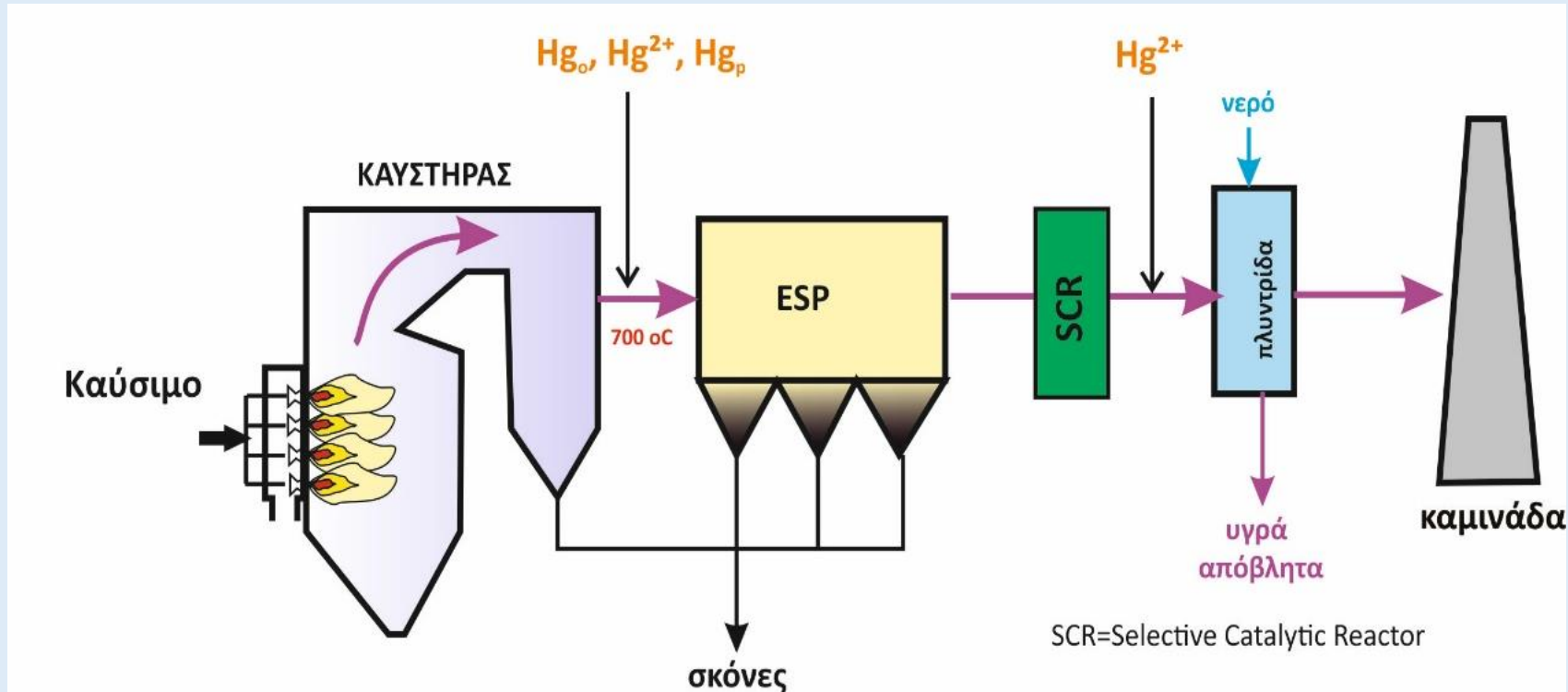
Με την μέθοδο αυτή προσροφώνται και άλλα μέταλλα όπως είναι ο μόλυβδος το αρσενικό, ο ψευδάργυρος κ.ά.

Υπάρχουν δύο παραλλαγές στην εφαρμογή της μεθόδου σε σχέση με το σημείο έγχυσης του ενεργού άνθρακα

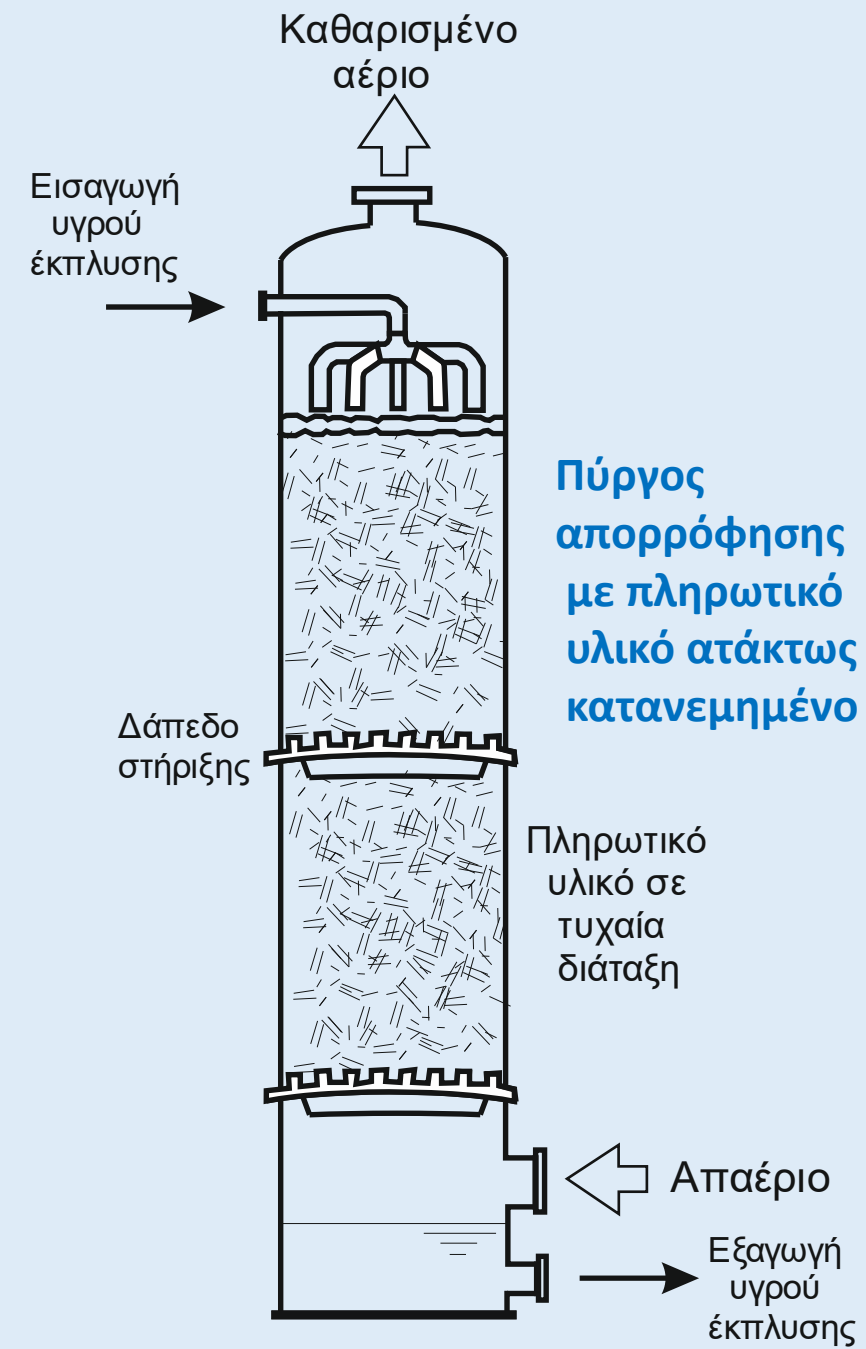
Μέθοδος ACI (Active Carbon Injection)

- Στην πρώτη παραλλαγή ο ενεργός άνθρακας προστίθεται στα καυσαέρια αμέσως μετά τον καυστήρα και συλλέγεται μαζί με τις σκόνες των καυσαερίων.
- Στη δεύτερη παραλλαγή, υπάρχουν δύο χωριστά συστήματα συλλογής αιωρούμενων στερεών, ο δε ενεργός άνθρακας προστίθεται στο ενδιάμεσο μεταξύ των δύο φίλτρων.
- Με τον τρόπο αυτό διαχωρίζεται ο ενεργός άνθρακας από τις σκόνες κατά την συλλογή τους και έτσι μπορεί να ανακυκλωθεί μέχρι να κορεσθεί.
- Η προσρόφηση του Hg είναι πιο αποτελεσματική σε θερμοκρασίες 250-500°C από αυτές που επικρατούν αμέσως μετά από τον καυστήρα (700°C).
- Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μία απομάκρυνση του υδραργύρου κατά 80%.

Μέθοδος SCR



Κατά την μέθοδο αυτή τα καυσαέρια, αφού απαλλαχθούν από τα αιωρούμενα σωματίδια διέρχονται από ένα εκλεκτικό καταλύτη όπου ο $Hg(0)$ οξειδώνεται σε $Hg(II)$ ο οποίος κατόπιν, επειδή είναι υδατοδιαλυτός απομακρύνεται μέσω μιας πλυντρίδας νερού ως υγρό απόβλητο



Συστήματα απορρόφησης

- Είναι συστήματα που φέρνουν σε εξαναγκασμένη επαφή τον αέριο ρύπο με ένα κατάλληλο υγρό απορρόφησης.
- Η μεταφορά του ρύπου από την αέρια φάση στην υγρή βασίζεται στην δυναμική προσπάθεια του αερίου να προσεγγίσει το σημείο κορεσμού του στο υγρό (νόμος του Henry) υπερνικώντας την αντίσταση της μονομοριακής διεπιφάνειας υγρού-αερίου (θεωρία των δύο στοιβάδων).

Απόδοση απομάκρυνσης σε πύργους απορρόφησης

Είδος αέριου ρύπου	Υγρό απορρόφησης	Απόδοση απομάκρυνσης
SO ₂	διάλυμα Na ₂ SO ₃	<100 ppm
SO ₂	διάλυμα NH ₃	<50 ppm
NO _x	διαλυμα ουρίας	100-200 ppm
HCl	νερό	>90%
H ₂ S	Naffi	>80%
SO ₂	διάλυμα NH ₃	>95%
SO ₃	διάλυμα NH ₃	>90%
NH ₃	διάλυμα HNO ₃	>99%
NH ₃	διάλυμα H ₂ SO ₄	>99%
NO ₂	διάλυμα HNO ₃	>99%
H ₂ S	νερό	>85%
CS ₂	νερό	>60%
CH ₃ OH	νερό	>80%
VOC's	νερό	>85%
F ₂	νερό	>97%
F ₂	διάλυμα H ₂ SO ₄	>98%
F ₂	θαλασσινό νερό	>92%
Cl ₂	νερό	>95%