

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ


ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΚΠΟΜΠΩΝ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (SO_2) ΑΠΟ ΣΤΑΘΜΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΜΕ ΚΑΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ



Φοιτητής: ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗΣ ΠΑΥΛΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής: ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΒΟΛΟΣ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 1996



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 2080/1

Ημερ. Εισ.: 12-09-1997

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ

1996

ΙΩΑ



αρ. εισ. 33 / Π. Α.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000055870

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από χημικούς ρύπους είναι ένα από τα κυριότερα προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, το οποίο οφείλεται στην έξαρση των πολυποίκιλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Ο άνθρωπος λοιπόν, από την μια είναι ο άμεσα υπαίτιος αυτής της κατάστασης, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί και τον κύριο αποδέκτη των αρνητικών συνεπειών αυτής της ανεξέλεγκτης ανάπτυξης.

Στα πλαίσια αντιμετώπισης του προβλήματος που αναδύεται, έχουν θεσπιστεί αυστηρά όρια ελέγχου της ποιότητας της ατμόσφαιρας. Παράλληλα έχουν αναπτυχθεί ραγδαία επιστημονικοί κλάδοι που σχεδιάζουν και παράγουν αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

Ένας από τους κυριότερους ρυθμιστές της ποιότητας της ατμόσφαιρας είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2). Η βασικότερη πηγή εκπομπής του διοξειδίου του θείου, είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ειδικότερα αυτοί που χρησιμοποιούν στερεή και υγρή καύσιμη ύλη. Τα ποσά του διοξειδίου του θείου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια και αν δεν ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα η αυξητική αυτή τάση θα συνεχιστεί. Αυτό οφείλεται στην διαρκή αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων των σύγχρονων καταναλωτικών κοινωνιών. Μόνο με μια σταδιακή σταθεροποίηση των ενεργειακών αναγκών και με παράλληλο περιορισμό των ποσοτήτων SO_2 που διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα θα γίνει εφικτή η επίλυση του προβλήματος.

‘‘Στόχος της παρούσας μελέτης είναι να παρουσιάσει όλες εκείνες τις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες, οι οποίες είναι δυνατόν να περιορίσουν τις εκπομπές SO_2 στην ατμόσφαιρα και μπορούν να συμπεριληφθούν στον εξοπλισμό ενός σταθμού

παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση στερεού καυσίμου''. Επίσης επιχειρεί να αξιολογήσει μερικώς, με τεχνικά και οικονομικά κριτήρια, τις καταλληλότερες τεχνολογίες με βάση τις εκπομπές SO₂ από μια τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση λιγνίτη, όπως αυτή της τέταρτης του Ατμό - Ηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας. Η καταλληλότερη τεχνολογία θα πρέπει να προταθεί κατόπιν βελτιστοποίησης της συνολικής εγκατάστασης με ακριβή στοιχεία κόστους, τα οποία δεν ήταν διαθέσιμα στην παρούσα μελέτη.

Οι κύριες πηγές άντλησης στοιχείων για την επίτευξη αυτού του στόχου ήταν τρεις:

⇒ Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση.

⇒ Το εργαστήριο φυσικών και χημικών διεργασιών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

⇒ Ο Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας στον οποίο ο μελετητής είχε μια δωδεκάμηνη, τμηματική, απασχόληση στα πλαίσια της πρακτικής του εξάσκησης κατά τους θερινούς μήνες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ίσως η επιτυχία και η καταξίωση ενός μηχανικού και γενικότερα των ανθρώπων που ανήκουν στον τεχνικό κόσμο, πέρα από την σκληρή και διαρκή εργασία να είναι άμεσα εξαρτώμενη από την ποιότητα της συνεργασίας στον χώρο δουλειάς. Ακόμη, ίσως δευτερεύοντες φαινομενικά παράγοντες, όπως η ψυχική ηρεμία, η ηθική συμπαράσταση, από την οικογένεια και τους φίλους να αναδεικνύονται σε καταλυτικής σημασίας και πολλαπλασιαστικής ικανότητας, σ' αυτήν την προσπάθεια.

Προσωπικά συμμερίζομαι απόλυτα αυτήν την άποψη και με την ευκαιρία που μου δίνεται, στο αρχικό αυτό στάδιο, εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και μετά το πέρας της, να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που θεωρώ την συμβολή τους στην ολοκλήρωση αυτής της μελέτης ανεκτίμητη.

Αρχικά τους γονείς μου και τα αδέρφια μου που η ανεξάντλητη συμπαράσταση τους ηθική και υλική μου έδινε δύναμη και κουράγιο για συνέχεια. Όλους τους εργαζόμενους στον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας που με βοήθησαν και με τις πολύτιμες συμβουλές τους ξεπεράστηκαν τα επιμέρους προβλήματα που ενέκυπταν και ιδιαίτερα τους Πασχαλίδη Γιώργο (προϊστάμενο τομέα λειτουργίας), Κεφαλά Ανέστη (υποτομέαρχη λειτουργίας), Θεοφανίδη Αναστάσιο (προϊστάμενο τομέα βελτιώσεων), Καλανταρίδη Χαράλαμπο (υποτομέαρχη βελτιώσεων), Τσετίνη Διαμαντή (προϊστάμενο υποτομέα λεβήτων), που προσέγγιζαν τους προβληματισμούς μου πολλές φορές στερούμενοι και του πολύτιμου χρόνου τους. Τους συμφοιτητές μου Αντώνη Σιάρκο και Αντώνη Κατσαμά που η φιλία μου είναι ίσως η λιγότερη ανταπόδοση της προσφοράς τους και τέλος τους καθηγητές μου Παπαπολυμέρου Γιώργο και Μποντόζογλου Βασίλη που με συμβούλευαν και μου παρείχαν όλες εκείνες τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την κατά το δυνατόν πληρότητα αυτής της μελέτης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γενικά	8
1.1 Οι ενώσεις του θείου στην ατμόσφαιρα και το SO ₂ ως παράγοντας χαρακτηρισμού της ποιότητας του αέρα	9
1.1.1 Υδρόθειο (H ₂ S)	11
1.1.2 Οξείδωση του SO ₂ στην ατμόσφαιρα	12
1.2 Οι αρνητικές επιδράσεις του διοξειδίου του θείου	14
1.2.1 Επιδράσεις του διοξειδίου του θείου στην ανθρώπινη υγεία	15
1.2.2 Επιδράσεις του SO ₂ στα φυτά	18
1.2.3 Οι επιδράσεις του SO ₂ στα υλικά	18
1.3 Οι πηγές του διοξειδίου του θείου	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΚΠΟΜΠΕΣ SO₂ ΑΠΟ ΤΥΠΙΚΟ ΣΤΑΘΜΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ ΛΙΓΝΙΤΗ

Γενικά	25
2.1 Υπολογισμός καύσεως στην τέταρτη μονάδα του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας ...	28
2.2 Υπολογισμός διασποράς του SO ₂	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ SO₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

3.1 Εισαγωγή	41
3.2 Όρια συγκεντρώσεων SO ₂ στην ατμόσφαιρα	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

4.1 Εισαγωγή	46
4.2 Αλλαγή του καυσίμου	47
4.3 Ανάμειξη καυσίμων	48
4.4 Διεργασίες καθαρισμού του κάρβουνου από το θείο	49
4.4.1 Φυσικές διεργασίες καθαρισμού	50
4.4.2 Χημικές διεργασίες καθαρισμού	51

4.4.2.a	Επεξεργασία με υδατικά διαλύματα	51
4.4.2.b	Καθαρισμός με διαλύτες	52
4.4.2.c	Επεξεργασία με λουτρά τηγμένων αλάτων	52
4.5	Υγροποίηση του κάρβουνου	53
4.6	Εξαέρωση του κάρβουνου	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

5.1	Εισαγωγή	57
5.2	Δέσμευση του SO ₂ κατά την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη	60
5.3	Δέσμευση του SO ₂ κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη	69
5.3.1	Ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη	69
5.3.2	Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση	72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΜΕ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

6.1	Εισαγωγή	76
6.2	Έκπλυση (scrubbing) των καυσαερίων με υδατικό διάλυμα ασβέστη όπου ο ασβέστης (CaO) είναι σε μορφή αιωρήματος (slurry)	79
6.3	Έκπλυση των καυσαερίων με υδατικό διάλυμα ασβεστόλιθου CaCO ₃ όπου ο ασβεστόλιθος είναι σε μορφή αιωρήματος	83
6.4	Έκπλυση των καυσαερίων με αλκαλικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na ₂ CO ₃), ή καυστικού νατρίου (NaOH)	86

6.5 Απομάκρυνση του SO ₂ από τα καυσαέρια με καταλυτική οξείδωση	91
6.6 Περιορισμός των εκπομπών SO ₂ εκπλένοντας τα καυσαέρια με διάλυμα οξειδίου του μαγνησίου (MgO)	95
6.7 Έλεγχος των εκπομπών SO ₂ με την χρησιμοποίηση αλάτων του νατρίου, μέθοδος Wellman-Lord	99
6.8 Ξηρή έκπλυση των καυσαερίων για την απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου	102

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108
---------------------------	------------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	114
---------------------------	------------

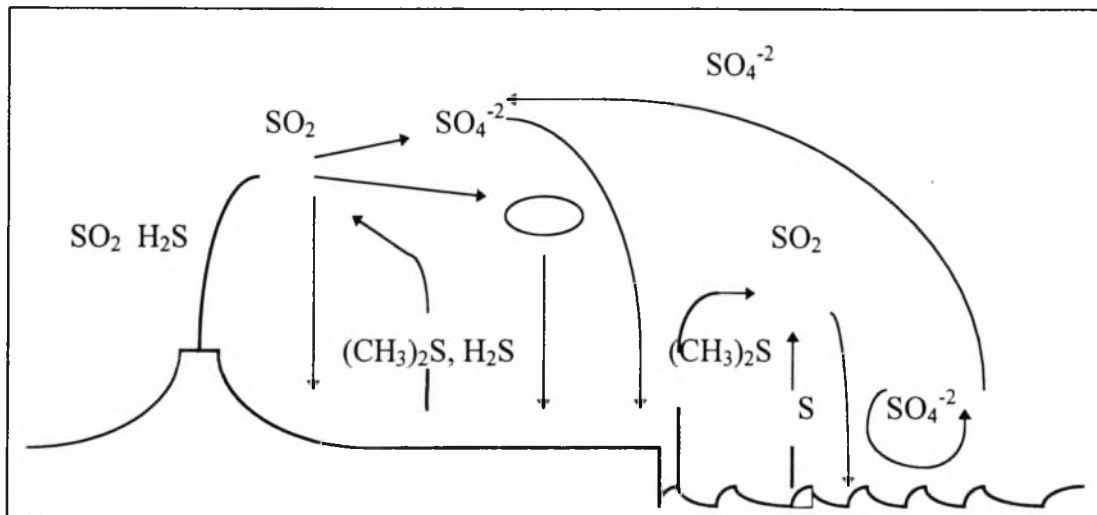
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΓΕΝΙΚΑ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέρος αυτού που ονομάζεται "Ρύπανση του περιβάλλοντος". Έχουν ανιχνευθεί πάνω από τρία εκατομμύρια ενώσεις στην ατμόσφαιρα. Πολλές από αυτές είναι προϊόντα αντιδράσεων που συμβαίνουν εκεί. Επίσης αρκετές ενώσεις εκπέμπονται από φυσικές πηγές. Τέτοιες ενώσεις είναι και οι ενώσεις του θείου, το οποίο έχει φυσικές πηγές από τις οποίες εκλύεται και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Επίσης με άλλες διεργασίες επανέρχεται στην γη. Σ' αυτόν τον κύκλο επεμβαίνει ο άνθρωπος με τις δικές του δραστηριότητες και τον φορτίζει με αποτέλεσμα να παραμένουν έξω από

τον κύκλο του θείου μεγάλες ποσότητες των ενώσεων του. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται παραστατικά ο κύκλος του θείου στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1.1 Ο κύκλος του θείου από φυσικές πηγές

1.1. Οι ενώσεις του θείου στην ατμόσφαιρα και το SO₂ ως παράγοντας χαρακτηρισμού της ποιότητας του αέρα.

Οι κυριότερες μορφές με τις οποίες συναντάται το θείο στην ατμόσφαιρα είναι το SO₂, H₂S και τα θειικά άλατα. Επίσης λόγω του δισθενούς, τετρασθενούς και εξασθενούς χαρακτήρα του σχηματίζει πολλές και ποικίλες ενώσεις οι οποίες είναι βέβαια σε πολύ μικρή αναλογία. Μερικές από αυτές είναι (SO₃, SO₄, S₂O₃, S₂O₇). Στον πίνακα 1.1 αναφέρονται χαρακτηριστικά του θείου στο περιβάλλον. Είναι φανερό ότι το SO₂ και τα θειικά άλατα, που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του θείου που μεταφέρεται στην Γη (περίπου 10⁸ τόνοι τον χρόνο) [20]. Οι υπολογισμοί του 1975 καθορίζουν την αναλογία του θείου από ανθρώπινες δραστηριότητες και φυσικών εκπομπών σε περίπου 1:2. Είναι σίγουρο ότι αν γίνουν σήμερα υπολογισμοί, η αναλογία αυτή θα έχει δραματικά ανατραπεί, λόγω της αύξησης των καυσίμων που καίγονται για την ικανοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Ενώσεις του θείου στο περιβάλλον [20]

ΕΝΩΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΒΑΘΜΙΑΔΑ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
SO ₃ , SO ₄ ²⁻ και H ₂ SO ₄	+VI	Προέρχονται από μηχανισμούς (χημικούς και βιοχημικούς) οξείδωσης
SO ₂ και H ₂ SO ₃	+IV	Προέρχονται κυρίως από καύσεις και μετατρέπονται σε SO ₃ με οξείδωση (καταλυτική ή με το O ₂ της ατμόσφαιρας)
θείο, S	0	Προέρχεται από την οξείδωση των H ₂ S, RR'S (κυρίως από αερόβια βακτήρια)
Μεταλλικά σουλφίδια και πρωτεΐνες	-I	Οξειδώνονται σε SO ₄ ²⁻ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες S ₂ ²⁻ ⇌ 2SO ₄ ²⁻
H ₂ S	II	Προέρχεται από αποσύνθεση οργανικών υλικών και μετατρέπεται σε S και SO ₄ ²⁻ από αερόβια βακτήρια ή οξειδωτικούς μηχανισμούς στο περιβάλλον
Μεταλλικά σουλφίδια S ²⁻	-II	Οξειδώνονται σε SO ₄ ²⁻ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

Από τις κυριότερες μορφές που το θείο συναντάται στην ατμόσφαιρα (SO₂, H₂S, θειικά άλατα), τα SO₂, H₂S είναι σε αέρια μορφή ενώ τα άλατα σε στερεά.

Όπως γίνεται κατανοητό η ανάμειξη με τον ατμοσφαιρικό αέρα και η μεταφορά των ενώσεων αυτών με την βοήθεια του ανέμου, σε διάφορες διευθύνσεις, καθιστά την μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αερίων ρύπων δυσκολότερη. Κατά μέσο όρο η ζωή του ατμοσφαιρικού θείου υπολογίζεται σε περίπου 3~7 μέρες. Σ' αυτό το χρονικό διάστημα ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του είναι άμεση συνάρτηση του βαθμού οξειδωσης των ενώσεων του καθώς έπειτα καθιζάνουν ως H₂SO₄, ή ως θειικά άλατα.

1.1.1. Υδρόθειο (H₂S)

Η μελέτη της οξειδωσης του υδρόθειου σε SO₂ στην ατμόσφαιρα συνεχίζεται καθώς δεν υπάρχουν επαρκείς ενδείξεις γ'αυτό. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης η οξειδωση του είναι ένα πολύ αργό φαινόμενο που είναι δύσκολο να μετρηθεί [20]. Η φωτοχημική καπνομίχλη είναι μια κατάσταση της ατμόσφαιρας η οποία επιταχύνει τον ρυθμό οξειδωσης του H₂S. Τα σωματίδια που βρίσκονται εκεί δρουν καταλυτικά. Επίσης οι αυξημένες συγκεντρώσεις του O και O₃ που είναι συνέπεια της παρουσίας N και της ηλιακής ακτινοβολίας έπ' αυξάνουν τον ρυθμό αυτό. Οι αντιδράσεις των οξειδώσεων αυτών είναι οι εξής:

(καταλύτης)



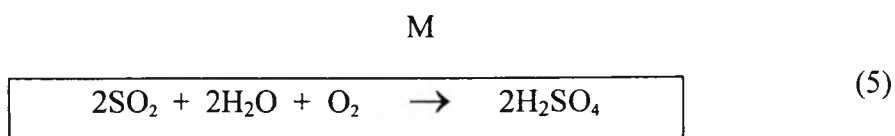
Το υδρόθειο που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται σε περίπου (10⁸ tn/χρόνο). Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που εκπέμπουν υδρόθειο είναι της τάξεως 3×10⁶ tn/χρόνο και προέρχονται από τις βιομηχανίες χαρτιού, πλαστικών, αεριοποίηση του άνθρακα και τα διυλιστήρια. Επίσης ένα πολύ μεγάλο μέρος του

H₂S εκπέμπεται από τις θάλασσες και τις γεωτρήσεις από όπου λαμβάνεται το φυσικό αέριο.

Από τις ενώσεις του θείου, εκείνη της οποίας ο μηχανισμός οξείδωσης παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι του διοξειδίου του θείου.

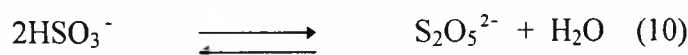
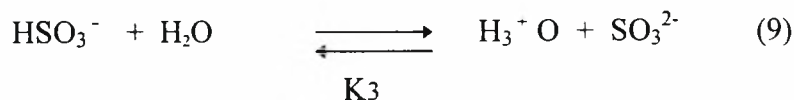
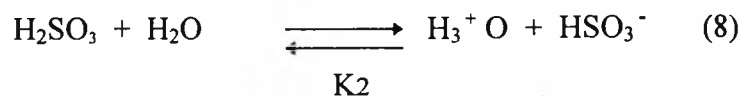
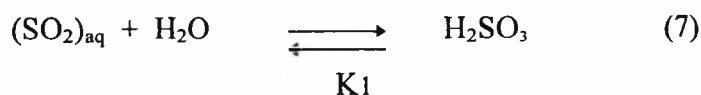
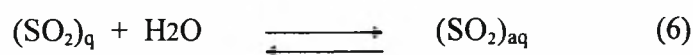
1.1.2. Οξείδωση του SO₂ (sulfur dioxide) στην ατμόσφαιρα

Είναι ένα φαινόμενο το οποίο επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες συνθήκες είναι η θερμοκρασία, η ένταση του φωτός, η σχετική υγρασία, η ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μηχανισμοί της οξείδωσης τους οποίους ακολουθεί είναι κυρίως η καταλυτική οξείδωση, η Φώτο-οξείδωση και η οξείδωση με ρίζες. Η καταλυτική οξείδωση μπορεί να γραφεί γενικά ως εξής:



Όπου Μ μπορεί να είναι (Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO, N₂, O₂ και H₂O.

Επίσης το διοξείδιο του θείου έρχεται σε επαφή στην ατμόσφαιρα με το νερό που περιέχεται στα σύννεφα και οξειδώνεται στην υδατική φάση, οι κυριότερες ισορροπίες που παριστάνουν αυτό το φαινόμενο είναι οι εξής:

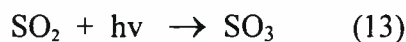


Όπου K₁=1,6x10⁻², K₂=1x10⁻⁷, K₃=7x10⁻² mol⁻¹

Δηλαδή ένα διάλυμα SO₂ στο νερό περιέχει όλες αυτές τις ενώσεις. Από αυτές το HSO₃⁻ επικρατεί διότι το νερό της βροχής έχει PH από 4~6. Παρατηρήθηκε ότι η αμμωνία δρα ως καταλύτης στην οξείδωση του διοξειδίου του θείου στο ατμοσφαιρικό νερό [20]. Επίσης το διάλυμα οξειδώνεται από S+4 → 6, ή με ενδιάμεσο σχηματισμό ενώσεων με αριθμό οξείδωσης 5. Αυτό έχει σαν συνέπεια τον σχηματισμό θειικών ιόντων (SO₄)²⁻ τα οποία αντιδρούν με αμμωνία ή άλατα όπως το NaCl που προέρχονται από την θάλασσα και σχηματίζουν τα θειικά άλατα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



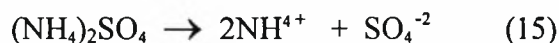
Η φωτοχημική οξείδωση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις της είναι αρκετά μεγάλες. Το απαιτούμενο αυτό ποσό ενέργειας προσφέρεται από τον ήλιο. Η οξείδωση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Τέλος ένας τρόπος οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, είναι με ρίζες όπως η παρακάτω:



Οι αντιδράσεις 8, 9, 11, παράγουν όξινο περιβάλλον, γεγονός το οποίο μειώνει το PH του βρόχινου νερού.



Η τιμή του PH θα έπρεπε να είναι περίπου 5,7 λόγω της διάλυσης του CO₂ στο νερό, όμως το όξινο περιβάλλον που προκύπτει κατεβάζει την τιμή αυτή ακόμη περισσότερο φτάνοντας ακόμη και σε τιμές λίγο κάτω από το 2. Το φαινόμενο αυτό

ονομάζεται *όξινη βροχή* και είναι η αιτία πολλές φορές για τον θάνατο διαφόρων οργανισμών οι οποίοι ζουν και αναπτύσσονται σε ένα περιβάλλον και είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές της ποιότητας του νερού.

Οι μηχανισμοί οξείδωσης οι οποίοι είναι και "επιφορτισμένοι" να απομακρύνουν τις ενώσεις του θείου από την ατμόσφαιρα, όπως φαίνεται τελικά δεν λύνουν το πρόβλημα αλλά το μεταθέτουν σε ένα επόμενο στάδιο. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι διεργασίες της οξείδωσης ποτέ δεν καταφέρνουν να απομακρύνουν τις ενώσεις του θείου, έστω και μετατίθοντας το πρόβλημα. Ο κύριος υπεύθυνος για αυτό είναι η φύση του ρύπου καθώς η μεταβολή του διοξειδίου σε τριοξείδιο είναι μικρή. Ο άνθρωπος με την σειρά του έρχεται και όπως έχει αναφερθεί φορτίζει τον κύκλο με τις δραστηριότητες του.

Καθώς αυξάνονται τα ποσοστά διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα αυξάνονται και αυτά του SO_3 το οποίο ενεργεί βλαπτικότερα στην υγεία καθώς μετατρέπεται σε H_2SO_4 . Πάντως η συνύπαρξη στην ατμόσφαιρα των δύο μητρικών ουσιών αποτελεί δυσάρεστη συνεργαστική κατάσταση η οποία υπερβαίνει την μεμονωμένη δράση τους. Για τον λόγο αυτό συνιστάται και έλεγχος για το SO_3 ανεξαρτήτως της υφιστάμενης πιθανότητας μετατροπής του σε H_2SO_4 .

Σήμερα μεταξύ των αερίων ρύπων χαρακτηριστική αποβαίνει η συγκέντρωση του SO_2 ως δείκτη ελέγχου της ποιότητας και του βαθμού ρυπάνσεως της ατμόσφαιρας. Η μόλυνση από το διοξείδιο του θείου δεν είναι πρόβλημα μόνο τοπικό, αφού η φύση του ρύπου καθιστά την μεταφορά του εύκολη με τον άνεμο ο οποίος είναι δυνατόν να τον μεταφέρει και 500km από την πηγή του.

1.2. Οι αρνητικές επιδράσεις του διοξειδίου του θείου

Σήμερα το SO_2 μετράται συστηματικά από την πολιτεία η οποία είναι και η υπεύθυνη για την δημόσια υγεία. Τα φαινόμενα που προκαλούνται από τον μολυσμένο σε διοξείδιο του θείου αέρα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Αυτές είναι τα οξέα φαινόμενα που παρατηρούνται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (λίγων ημερών) και τα χρόνια τα οποία βέβαια είναι λιγότερο φανερά αλλά εξίσου επικίνδυνα. Η συγκέντρωση του SO_2 μεταβάλλεται χρονικά, καθώς όπως έχει αναφερθεί αυτό είναι συνάρτηση παραγόντων όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η ύπαρξη σωματιδίων, η θερμοκρασία ακόμα και η μεταβλητότητα των πηγών. Δηλαδή

παραγόντων που μπορούν να διαφοροποιηθούν πολλές φορές ακόμα και στο διάστημα μιας ημέρας. Αυτό απαιτεί συνεχείς μετρήσεις της συγκέντρωσης του SO₂ για μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμη και χρόνων. Αυτό το χρονικό διάστημα εξαρτάται από τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα στη συνέχεια επιδέχονται στατιστικής επεξεργασίας ούτως ώστε να ληφθούν τα τελικά συμπεράσματα. Έτσι έχουν τοποθετηθεί σταθμοί μέτρησης της συγκέντρωσης του SO₂ σε διάφορες περιοχές. Τέτοιες είναι κυρίως τα αστικοβιομηχανικά κέντρα όπου τόσο οι πηγές εκπομπών είναι μεγαλύτερες αλλά και η ανθρώπινη παρουσία είναι πιο έντονη. Η μεταφορά του ρύπου όμως γενικεύει τις επιπτώσεις σε πολλά στοιχεία της φύσης όπως φυτά, ζώα, υλικά, λίμνες και καθιστά την εξέταση τους αναγκαία, καθώς αποτελούν μία έμμεση απειλή για την ανθρώπινη υγεία.

1.2.1. Επιδράσεις του διοξειδίου του θείου στην ανθρώπινη υγεία

Οι προκαλούμενες από το διοξείδιο του θείου βλαπτικές ενέργειες στην υγεία είναι δυνατόν να διακριθούν σε λειτουργικές, αναπνευστικές και δερματικές. Το SO₂ θεωρείται ως οξύ του αίματος το οποίο εισπνεόμενο από τον άνθρωπο επιδρά βλαπτικά στην βλεννογόνο της μύτης και των ματιών και δύναται να καταστεί τοξικό αέριο για το αναπνευστικό σύστημα. Προκαλεί φτέρνισμα, έντονο βήχα και δάκρυα. Η κυριότερη όμως παθογόνος ενέργεια του προσδιορίζεται στον ερεθισμό των αναπνευστικών οδών με παροδικούς σπασμούς. Τα φαινόμενα αυτά σε έντονες συγκεντρώσεις του SO₂ μπορούν να προκαλέσουν ακόμα και τον θάνατο. Το SO₂ εισερχόμενο στους πνεύμονες βλάπτει τους εκεί λεπτούς ιστούς και με την κυκλοφορία του αίματος και δια της απορροφήσεως του, βλάπτει πέρα των πνευμόνων και άλλα όργανα του σώματος και γίνεται η αιτία διαφόρων ασθενειών. Όλες αυτές οι αρνητικές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία επιβαρύνονται ακόμη περισσότερο όταν εισπνέονται μαζί με το SO₂ και μικροσωματίδια, τα οποία όπως έχει αναφερθεί αποτελούν καταλυτικές επιφάνειες πάνω στις οποίες πραγματοποιείται η οξείδωση του SO₂ σε H₂SO₄ [19].

Για ευαίσθητους οργανισμούς οι πρώτες ελαφρές ενοχλήσεις εκδηλώνονται για μέσες ετήσιες τιμές συγκεντρώσεων 70 μέχρι 80 μg/m³ (0,024~0,028 ppm). Οι διαπιστώσεις αυτές έγιναν με ηλεκτροεγκεφαλογραφήματα. Για τιμές 100 μέχρι 150 μg/m³ (0,035~0,052 ppm) έχουμε τις πρώτες οργανικές εκδηλώσεις δια της

εμφανίσεως ελαφρών συμπτωμάτων στο αναπνευστικό σύστημα. Πάντως πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ η ορατότητα μειώνεται για συγκεντρώσεις SO₂ και μικροσωματιδίων πέρα των 100 μg/m³ υπό σχετική υγρασία 50% και άνω, η υγεία αρχίζει να κινδυνεύει για τιμές 114 μg/m³ (0,04 ppm) και άνω. Εάν η εν λόγω συγκέντρωση υπερβαίνει επί 3 μέχρι 4 ημέρες τα 314 μg/m³ (0.11 ppm) τότε αρχίζουν οι δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία οι οποίες δύναται να επιδεινωθούν σε περίπτωση θερμοκρασιακής αναστροφής [19]. Κατά το φαινόμενο αυτό ενώ η θερμοκρασία του αέρα έπρεπε να μειώνεται προς τα επάνω (τροπόσφαιρα) συμβαίνει το αντίθετο, με αποτέλεσμα στρώματα αέρα να μην μπορούν να κινηθούν ανοδικά καθώς επάνω τους υπάρχουν άλλα θερμότερα. Έτσι οι ρύποι συγκεντρώνονται και παραμένουν σε πολύ χαμηλό ύψος με όλες τις συνέπειες που συνεπάγεται αυτό για τον άνθρωπο. Ένα τέτοιο περιστατικό συνέβη στο Λονδίνο το 1952 με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί αύξηση στους θανάτους κατά 4000 από τους κανονικούς για εκείνη την περίοδο.

Σε πιο υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων όταν οι τιμές του SO₂ φτάνουν τα 250 έως 500 μg/m³ (0,09~0,17 ppm) επιδεινώνεται η κατάσταση των ατόμων με πνευμονικές παθήσεις, ενώ για τιμές άνω των 500 μg/m³ αυξάνεται ο αριθμός των εισαγομένων στα νοσοκομεία όσο και της θνησιμότητας. Όταν οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν τα 800 μg/m³ (0,28 ppm) η παρουσία του διοξειδίου γίνεται αισθητή και δια της οσμής, τέτοιες τιμές προκαλούν βρογχοσπασμούς οι οποίοι μπορούν να αποβούν και μοιραίοι για τους οργανισμούς [19].

Τέλος πρέπει να αναφερθεί και το πολύ σημαντικό πρόβλημα του πρόσθετου οικονομικού κόστους λόγω της μείωσης της προσφοράς ωφέλιμου έργου που επέρχεται από την αυξημένη ιατροφαρμακευτική περίθαλψη που είναι συνέπεια της υπερβολικής ρυπάνσεως του αέρα με SO₂. Πρέπει να σημειωθεί ότι το κόστος αυτό μπορεί να γίνει τεράστιο αν συμπεριλάβουμε και τις βλαπτικές συνέπειες του SO₂ στα φυτά και στα ζώα, καθώς και στα δομικά υλικά. Στον πίνακα 1.2 συνοψίζονται οι αρνητικές επιπτώσεις του διοξειδίου του θείου στον άνθρωπο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

Επίδραση του SO₂ στην ανθρώπινη υγεία [20]

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₂		ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ
μg/m³	ppm	
2000	0,7	Αυξημένη θνησιμότητα σε διάρκεια 24ώρο με παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων
1000	0,35	Αυξημένη ημερήσια θνησιμότητα επί 24ώρου βάσεως και παρουσία καπνού 750 μg/m ³
750	0,262	Ξαφνική αρρώστια ασθενών επί 24-25ώρου βάσεως
600	0,21	Έντονα συμπτώματα χρόνιων αναπνευστικών νοσημάτων επί 24ώρου βάσεως και παρουσία 380 μg/m ³ καπνού
500	0,175	Αυξημένη θνησιμότητα επί 24ώρου βάσεως με χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων
400	0,14	Αυξημένη είσοδος ασθενών στα νοσοκομεία επί 24ώρου βάσεως και χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων
300	0,105	Αυξημένη συχνότητα αναπνευστικών συμπτωμάτων και γενικά ασθένεια των πνευμόνων
200	0,07	Αυξημένα αναπνευστικά νοσήματα στα παιδιά
100	0,035	Αυξημένη θνησιμότητα από βρογχίτη και καρκίνου των πνευμόνων

1.2.2. Επιδράσεις του SO₂ στα φυτά

Οι συγκεντρώσεις στις οποίες τα φυτά καταστρέφονται είναι σε γενικές γραμμές μικρότερες από αυτές που επηρεάζεται ο άνθρωπος. Επίσης τα διάφορα φυτά έχουν διαφορετική ευαισθησία στο SO₂. Το διοξείδιο του θείου σε περιεκτικότητα 0,5 ppm προκαλεί στα φυτά οξείες βλάβες, ενώ σε περιεκτικότητα 0,1~0,03 ppm προκαλεί κάτω από ευνοϊκές συνθήκες και σε ευαίσθητα φυτά χρόνιες βλάβες.

Τα συμπτώματα της προσβολής του SO₂ στα μονοκοτυλήδονα παρουσιάζονται με μορφή ανοικτών στιγμάτων στα άκρα των φύλλων, σαν ξέπλυμα και πολλές φορές με κύρτωση τους. Στα δικοτυλήδονα σε οξείες καταστάσεις, παρατηρείται νέκρωση στα άκρα των φύλλων ή στους χώρους των νεύρων. Στα πλατύφυλλα παρατηρείται περιφερειακή νέκρωση, όπως και νέκρωση στους χώρους μεταξύ των νεύρων. Επίσης εμφανίζονται κηλίδες σαν ξεπλύματα άσπρες, κιτρινωπές καμιά φορά καφετιές ή και συσπείρωση των φύλλων, ενώ στα κωνοφόρα παρατηρείται κατά λωρίδες νέκρωση στα άκρα των βελόνων όπως και χλώρωση των γύρω ιστών [19],[15].

Οι επιδράσεις αυτές είναι τόσο άμεσες για τον άνθρωπο όσο και έμμεσες καθώς πέρα από τις επιπτώσεις που επέρχονται στην τροφική αλυσίδα και στα επίπεδα του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα, ο άνθρωπος επιβαρύνεται με ένα επιπρόσθετο κόστος για τον περιορισμό αυτών φαινομένων ώστε να διατηρήσει το βιοτικό του επίπεδο υψηλό. Αυτό πραγματοποιείται είτε περιορίζοντας της πηγές του διοξειδίου του θείου είτε παρεμβαίνοντας στην φύση.

1.2.3. Οι επιδράσεις του SO₂ στα υλικά

Τα δομικά υλικά καθώς και τα μέταλλα είναι αυτά τα οποία υπόκεινται τις καταστρεπτικές συνέπειες λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων του SO₂ στον αέρα και τα οποία έχουν μεγαλύτερη σημασία για τον άνθρωπο, είτε σε ατομικό είτε σε βιομηχανικό επίπεδο. Η καταστροφή του ασβεστόλιθου (CaCO₃) γίνεται αντιληπτή ακόμη και οπτικά σε καμινάδες κεντρικών θερμάνσεων. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει μεγαλύτερες διαστάσεις σε καμινάδες σταθμών παραγωγής ενέργειας όπου οι εκπομπές είναι μεγαλύτερες. Το SO₂ απορροφάται από τον ασβεστόλιθο και

οξειδώνεται, όπως έχει αναφερθεί, μέσα σ' αυτόν σε θειικό ιόν. Η είσοδος του O_2 είναι σχετικά εύκολη καθώς ο ασβεστόλιθος είναι αρκετά πορώδεις, επίσης η απορροφητικότητα αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας. Έτσι εισερχόμενο στο κρυσταλλικό πλέγμα του ασβεστόλιθου σχηματίζεται το $CaSO_4$ το οποίο έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο από το $CaCO_3$ με αποτέλεσμα να προκύπτουν παραμορφωτικές διατμητικές τάσεις οι οποίες κομματιάζουν τον ασβεστόλιθο και τον καταστρέφουν [20].

Σε καμινάδες σταθμών παραγωγής ενέργειας το πρόβλημα αυτό είναι έντονο και η αντιμετώπιση του είναι πολύ περίπλοκη, καθώς πέρα από τις αντικειμενικές δυσκολίες συντήρησης λόγω του πολύ μεγάλου ύψους τους και του κόστους που αυτό συνεπάγεται, είναι και το τεράστιο κόστος αδρανοποίησης του σταθμού. Οι συνεχείς απαιτήσεις σε ενέργεια επιβάλλουν στους σταθμούς παραγωγής συνεχή επί 24ώρου βάσεως λειτουργία. Το κόστος μη λειτουργίας μιας μονάδας παραγωγής ενέργειας 300 MW ανέρχεται για την Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού στην χώρα μας περίπου τα 150.000.000 δρχ την ημέρα. Βέβαια το κόστος αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο για την εθνική οικονομία από την έλλειψη ενεργείας σε σημαντικές βιομηχανικές μονάδες.

Η κυριότερη κατηγορία υλικών όπου το SO_2 έχει καταστροφικά αποτελέσματα είναι τα μέταλλα. Η ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από παράγοντες όπως η συγκέντρωση του O_2 στην ατμόσφαιρα, από την υγρασία της μεταλλικής επιφάνειας καθώς και από την θερμοκρασία. Ένα κλασικό παράδειγμα διάβρωσης είναι αυτό του Fe στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο μηχανισμός της διάβρωσης εξηγείται ηλεκτροχημικά και σε αυτόν μεταφέρονται ιόντα σιδήρου από το εσωτερικό του υλικού στην επιφάνεια σχηματίζοντας το Fe_3O_4 (σκουριά). Το SO_2 απορροφάται από το υλικό και κατά την οξείδωση του σχηματίζονται ιόντα SO_4^{2-} τα οποία με τον σίδηρο δίνουν το $FeSO_4$ που δρα σαν ιοντικός αγωγός αυξάνοντας το ποσό της σκουριάς [20]. Στον πίνακα 1.3 συσχετίζονται οι επιπτώσεις του SO_2 στα φυτά και υλικά για διάφορες συγκεντρώσεις. Ειδικά σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα, όπου αποτελούν και την μεγαλύτερη πηγή εκπομπών SO_2 και ο αριθμός των μεταλλικών επιφανειών είναι αρκετά μεγάλος, το κόστος συντήρησης του μηχανολογικού εξοπλισμού όπως έχει αναφερθεί γίνεται απαγορευτικό.

Η μόλυνση της ατμόσφαιρας από το διοξείδιο του θείου αγγίζει λοιπόν όπως φαίνεται ένα ευρύ φάσμα των δραστηριοτήτων του ανθρώπου και του καθιστά

αναγκαία την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού. Τα καύσιμα που περιέχουν θείο είναι οι κύριοι υπεύθυνοι για τις εκπομπές SO₂. Στον ελλαδικό χώρο τα καύσιμα που εξορύσσονται είναι κυρίως στερεάς μορφής και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε δύο κυρίως εστίες εξόρυξης, το λεκανοπέδιο της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλούπολης. Ειδικότερα σ' αυτό της Πτολεμαΐδας είναι συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο κοιτάσμα της χώρας, η εκμετάλλευση του οποίου έχει σαν αποτέλεσμα να παράγεται στην περιοχή το 70% της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στην χώρα μας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και τα επίπεδα του SO₂, που διαφεύγει από την καύση του άνθρακα στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ), στην ατμόσφαιρα να είναι υψηλά με όλες τις αρνητικές συνέπειες που αυτό συνεπάγεται.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3

Επίδραση του SO₂ στην βλάστηση και στα υλικά [20]

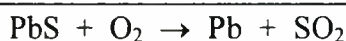
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ μg/m³	SO₂ ppm	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΒΛΑΣΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ
2000~400	0.7~0.14	Βλάβη στα δέντρα επί 8ώρου βάσεως
300	0.105	Διάβρωση του χάλυβα κατά 50% περισσότερο με την παρουσία σωματιδίων
200	0,07	Ελάττωση ορατότητας στα 8 km παρουσία σωματιδίων και 50% σχετική υγρασία
150	0.052	Μέτρια μέχρι ισχυρή βλάβη της βλάστησης με τη σύγχρονη επίδραση O ₃ και NO ₂ επί 4ώρου βάσεως
100	0.035	Χρόνια βλάβη στη βλάστηση και πτώση των φύλλων

1.3. Οι πηγές του διοξειδίου του θείου

Το SO₂ στην ατμόσφαιρα προκαλεί ένα πλήθος δυσάρεστων φαινομένων, που είναι συνέπεια των αυξημένων συγκεντρώσεων του. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες είναι οι κύρια υπεύθυνες γ' αυτό. Το ποσό του διοξειδίου του θείου που εκλύεται από φυσικές πηγές είναι αμελητέο σε σχέση με αυτό που τροφοδοτείται από τον άνθρωπο. Οι δραστηριότητες του ανθρώπου που "παράγουν" SO₂ είναι οι εξής :

- Βιομηχανίες επεξεργασίας θειούχων ορυκτών
- Βιομηχανία θειικού οξέως
- Διυλιστήρια
- Βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων
- Από την καύση φυσικών καυσίμων

Το ποσό του SO₂ που προέρχεται από την μεταλλουργία θειούχων ορυκτών, όπως του FeS₂ , PbS, παράγεται κατά την διαδικασία της φρύξης στην οποία το ορυκτό μέταλλευμα οξειδώνεται εφόσον έχει καθαριστεί από ακαθαρσίες για την παραγωγή του καθαρού μετάλλου, όπως π.χ.



Στην βιομηχανία θειικού οξέως το SO₂ χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη και αφού οξειδωθεί και μετατραπεί σε SO₃ τροφοδοτείται σε στήλες έκπλυσης με νερό απ'όπου προκύπτει το H₂SO₄ . Το διοξείδιο του θείου διαφεύγει κυρίως στις στήλες έκπλυσης και είναι αυτό το οποίο δεν μπορεί να απορροφηθεί από το νερό. Το φαινόμενο αυτό είναι ανεπιθύμητο για την βιομηχανία καθώς το SO₂ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ξανά στην ίδια διεργασία. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι τα ποσά αυτά είναι πολύ μικρά συγκριτικά με αυτά των μεταλλουργικών βιομηχανιών. Περίπου στα ίδια επίπεδα κυμαίνονται και αυτά από τις λιπασματοβιομηχανίες. Μία αρκετά μεγάλη πηγή είναι τα διυλιστήρια πετρελαίου. Σ'αυτά το SO₂ προέρχεται από το θείο που βρίσκεται στο φυσικό πετρέλαιο το οποίο τροφοδοτείται στις αποστακτικές στήλες για την λήψη ελαφρότερων κλασμάτων.

Η μεγαλύτερη πηγή είναι η καύση φυσικών καυσίμων που περιέχουν θείο ως προσμίξεις ή διάφορες θειούχες ενώσεις. Τα μεγαλύτερα ποσά αυτών των καυσίμων καίγονται σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Στον πίνακα 1.4 φαίνεται η ποσοστιαία κατανομή του SO₂ που προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η καύση του άνθρακα είναι η μεγαλύτερη πηγή SO₂ για την ατμόσφαιρα. Επίσης τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι εκτός από στερεάς, υγράς και αέριας μορφής και λαμβάνονται σε πολλά μέρη της Γης. Είναι φυσικό επομένως η περιεκτικότητα τους σε θείο να ποικίλλει σε μια τάξη μεγέθους που για τους άνθρακες είναι από 0~6 % κ.β, στα υγρά καύσιμα από 0,5 της κατηγορίας EL (πολύ λεπτόρρευστο) ως 3 % κ.β της κατηγορίας S (βαρύ), ενώ στα αέρια όπου βρίσκεται με την μορφή του H₂S οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 0,01~15,1 % κ.ο [16]. Σήμερα πάνω από το 50 % της παγκόσμια παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από τους άνθρακες και τα πετρέλαια ενώ η καύση αερίων καυσίμων, όπως το υδραέριο, φυσικό αέριο κ.α, παράγει περίπου το 12 % με ανοδικές όμως τάσεις. Το θείο που περιέχεται στα καύσιμα είναι στους άνθρακες και τα πετρέλαια με την μορφή οργανικών μορίων και μετατρέπεται κατά την διεργασία της καύσης σε SO₂ και αποτελεί μαζί με το CO₂ που παράγεται το κύριο μειονέκτημα αυτών των καυσίμων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4

Πηγές SO₂ από ανθρώπινες δραστηριότητες [20]

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (%)
Καύση άνθρακα	70 %
Διυλιστήρια και καύση μαζούτ	20 %
Βιομηχανίες μετάλλων	10 %

Πρέπει να σημειωθεί ότι στους άνθρακες το θείο συναντάται και με την μορφή ανόργανων ενώσεων, κυρίως άλατα (θειικά και θειώδη) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Οι άνθρακες αυτοί μπορεί να είναι είτε λιθάνθρακες (εξορύσσονται υπόγεια), είτε

φαιάνθρακες (λιγνίτης) οι οποίοι εξορύσσονται επιφανειακά, μπρικέτες¹, κωκ². Ανάλογα με το είδος του καυσίμου φαίνονται στον πίνακα 1.5 τα ποσά SO₂ που παράγονται για μία MWh παραγωγής ενέργειας.

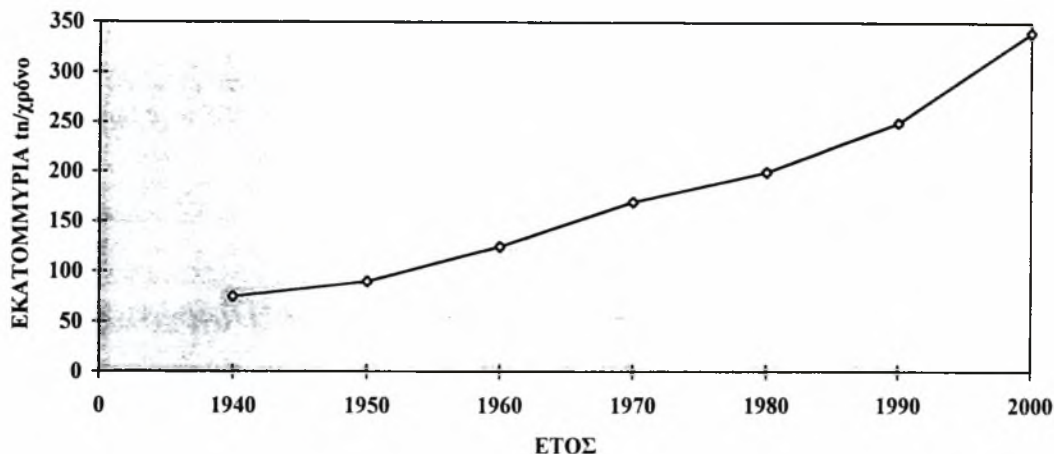
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5
Εκπομπή SO₂ από διάφορες εστίες καύσης [29]

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ KJ/Kg	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ S %(κ.β)	ΕΚΠΟΜΠΗ SO ₂ (Kg/KWh)
Λιθάνθρακες, κωκ	29000	1	3,1
Φυσ. φαιάνθρακες	8400	0,7	6,5
Μπρικέτες φαιαν.	20000	0.4	1,9
Πετρέλαιο EL	42000	0,5	1,1
Πετρέλαιο S	42000	2	4,4
Βενζίνη	42000	0,05	0,1
Φυσικό αέριο	42000	0,01	0,02

Οι συνολικές ποσότητες του SO₂ στην ατμόσφαιρα όλης της Γης όπως είναι κατανοητό είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν. Εκτιμήσεις που έγιναν κατά καιρούς και συνεχίζονται, καταγράφουν μία αναμφισβήτητη ανοδική πορεία των ποσοτήτων από το 1940 και εδώ, όπου οι μετρήσεις είναι αξιόπιστες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χώρα μας, η οποία εγκατέστησε τον πρώτο ατμοηλεκτρικό της σταθμό με καύση λιγνίτη το 1959 στην περιοχή της Πτολεμαΐδας. Η ανοδική αυτή τάση αποτυπώνεται στο σχήμα 1.2.

¹ Οι μπρικέτες κατασκευάζονται από θρυμματισμένους και αποξηραμένους λιθάνθρακες ή φαιάνθρακες, οι οποίοι συμπιέζονται σε κατάλληλες μηχανές και έχουν διάφορα σχήματα και διαστάσεις (παραλληλεπίπεδα, κύβους).

² Το κωκ παράγεται με την ξερή απόσταξη (απουσία O₂) των λιθανθράκων ή φαιανθράκων στους 850°C.



Σχήμα 1.2 (Εκπομπές SO₂ από ανθρωπογενείς παράγοντες σε 10⁶tn/χρόνο)[28]

Όπως φαίνεται η ανοδική αυτή τάση θα συνεχιστεί και τα επόμενα χρόνια καθώς ο υπερκαταναλωτισμός που χαρακτηρίζει τις σύγχρονες κοινωνίες επιβάλλει διαρκείς αυξήσεις ενέργειας, οι οποίες για να καλυφθούν πρέπει να αυξηθούν οι ποσότητες των απαιτούμενων καυσίμων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για την χώρα μας αποτελούν τα προσωπικά κλιματιστικά που συνολικά επιβάλλουν στην Δ.Ε.Η ένα τεράστιο ενεργειακό φορτίο κατά τους θερινούς μήνες και του οποίου η ικανοποίηση μερικές φορές καθίσταται αδύνατη. Αυτό αναγκάζει την επιχείρηση σε μία συνεχή επέκταση των δραστηριοτήτων της, τόσο σε καινούργιες τεχνολογίες για τον Ελλαδικό χώρο όπως αυτή της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου, όσο και σε παραδοσιακές μεθόδους όπως της καύσεως λιγνίτη.

Η συνεισφορά όλων στην επίλυση του προβλήματος είναι αναγκαία. Ο περιορισμός των εκπομπών του διοξειδίου του θείου από τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, μαζί με μία σταθεροποίηση, τουλάχιστον, των ενεργειακών αναγκών θα περιόριζε σημαντικά το πρόβλημα.

**ΕΚΠΟΜΠΕΣ SO₂ ΑΠΟ ΤΥΠΙΚΟ ΣΤΑΘΜΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΜΕ ΚΑΥΣΗ ΛΙΓΝΙΤΗ**

ΓΕΝΙΚΑ

Ο λιγνίτης είναι το καύσιμο που κυρίως παράγει η χώρα μας, καθώς το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο που εξορύσσονται στην περιοχή της Θάσου είναι σε πολύ μικρές ποσότητες. Το μεγαλύτερο κοιτάσμα της χώρας όπως έχει αναφερθεί βρίσκεται στο λεκανοπέδιο της Πτολεμαΐδας και η εκμετάλλευση του πραγματοποιείται από την Δ.Ε.Η η οποία έχει εγκατεστημένους στην περιοχή πέντε Α.Η.Σ . Σ' αυτούς δραστηριοποιούνται δεκαπέντε μονάδες παραγωγής όλες με καύση λιγνίτη. Από αυτούς ο παλαιότερος είναι ο Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας στον οποίο λειτουργούν τέσσερις μονάδες συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 620 MW . Από αυτές η παλαιότερη είναι η πρώτη μονάδα ισχύος 70 MW η οποία τέθηκε σε λειτουργία το 1959 και η πιο πρόσφατη η τέταρτη ισχύος 300 MW και έτος εκκίνησης το 1973. Η μελέτη των εκπομπών SO₂ πραγματοποιήθηκε στην τελευταία η οποία και πλησιάζει από πλευράς ισχύος τον μέσο όρο των μονάδων που λειτουργούν στην υπόλοιπη Ευρώπη και Αμερική.

Ο λιγνίτης της περιοχής είναι σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και χαμηλής θερμογόνου δυνάμεως, ενώ αντίθετα περιέχει μεγάλα ποσά τέφρας η οποία είναι άκαυστη και ικανοποιητικό ποσοστό πτητικών ουσιών σε σχέση με άλλα κοιτάσματα. Στον πίνακα 2.1 φαίνεται συγκριτικά η ποιότητα του καυσίμου με άλλα καύσιμα από διάφορα κοιτάσματα λιγνίτη στον Ευρωπαϊκό χώρο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

Σύσταση και κατώτερη θερμογόνος δύναμη μαλακών φαιανθράκων
(λιγνίτης) [16].

ΚΑΥΣΙΜΟ		ΕΛΕΥΘΕΡΟ		ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ		
		Υγρασίας, τέφρας				
ΧΩΡΑ	ΚΟΙΤΑΣΜΑ	Πτητικά (%)	S (%)	Τέφρα (%)	Υγρασία (%)	Hu MJ/kg
Ελλάδα	Πτολεμαίδα	57	0,5	6~22	52~60	3,6~6,7
Ελλάδα	Μεγ/πολη	62	1,4	13~17	60~64	2,8~4
Γερμανία	Rheinland	55	0,5	5~20	50~62	6,3~7,5
Γερμανία	Helmstedt	59,4	4,4	12~22	42~46	9,2~10,5
Γερμανία	Halle	57,5	3,4	5~7	52~56	9,6~10
Γερμανία	Westelbe	61	0,9	5~8	52~56	8,8~9,6
Πολωνία	Patnow	58,4	1,1	6~15	52~58	8~8,8
Τουρκία	Elbistan	67	5,1	8~24	48~62	3,3~6,2
Ουγγαρία	Gyungyus	63	3,5	15~30	46~54	5~6,7
Αυστραλία	Yallourn	51,5	0,3	1~2	63~72	5~7,5

Τα πτητικά συστατικά του λιγνίτη είναι αέριες ενώσεις κατά κύριο λόγο CO₂ και υδρογονάνθρακες. Οι υδρογονάνθρακες καίγονται πρώτοι κατά την προσαγωγή του καυσίμου στον λέβητα σε μία περιοχή θερμοκρασιών από 400 έως 1000 °C . Έτσι, πλούσιοι σε πτητικά άνθρακες αναφλέγονται πιο εύκολα και καίγονται πιο γρήγορα από τους φτωχούς σε πτητικά. Η τέφρα είναι συστατικό των γαιανθράκων και κατά συνέπεια και του λιγνίτη που την χαρακτηρίζουν οι άκαυστες ανόργανες

προσμίξεις όπως οι πέτρες, χώμα κ.τ.λ. Βασικά συστατικά της είναι το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 , η αλουμίνα Al_2O_3 , το οξείδιο του ασβεστίου CaO και το Fe_2O_3 . Κακής ποιότητας άνθρακες χαρακτηρίζονται αυτοί που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα τέφρας. Καθαροί, χαρακτηρίζονται οι άνθρακες που δεν περιέχουν τέφρα και υγρασία.

Από τον πίνακα 2.1 γίνεται κατανοητό ότι τα κυριότερα μειονεκτήματα του λιγνίτη του κοιτάσματος της Πτολεμαΐδας είναι, η χαμηλή θερμογόνος ικανότητα του, καθώς επίσης και τα πολύ υψηλά επίπεδα υγρασίας. Όταν το καύσιμο λαμβάνεται από τους χώρους εξόρυξης των επιφανειακών ορυχείων τα ποσοστά αυτά της υγρασίας αγγίζουν ακόμη και το 60% . Κατά την μεταφορά και εναπόθεση τους στους χώρους υποδοχής των ατμοηλεκτρικών μονάδων το ποσοστό αυτό υφίσταται μια μικρή μείωση. Αυτό οφείλεται στην εξάτμιση της επιφανειακής υγρασίας του λιγνίτη, ο οποίος είναι σε μέγεθος καρυδιού κατά την μεταφορά του. Όμως πέρα από την επιφανειακή υγρασία υπάρχει και η υγροσκοπική η οποία βρίσκεται στο εσωτερικό της μάζας του λιγνίτη. Αυτό το ποσό της υγρασίας δεν "εγκαταλείπει" τον λιγνίτη ακόμη και σε πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα επιφανειακής εναπόθεσης του.

Η υγρασία στο καύσιμο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς κατά την είσοδο του καυσίμου στον λέβητα και λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί εκεί αυτή εγκαταλείπει το καύσιμο με μορφή υδρατμών. Οι υδρατμοί αυτοί επιτείνουν την ακτινοβολία του καιγόμενου καυσίμου προς το άκαυστο αυξάνοντας την θερμοκρασία του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η έναυση να γίνεται γρηγορότερα. Αντίθετα όταν η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υγρασία βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα τα αποτελέσματα είναι αρνητικά καθώς υποβιβάζεται η θερμοκρασία καύσης. Έτσι το καύσιμο προθερμαίνεται για την αποβολή μέρους της υγρασίας του. Η επιθυμητή υγρασία στην είσοδο της εστίας για φαιάνθρακες κυμαίνεται από 12~18% [16].

Παρά το γεγονός ότι το S του του λιγνίτη της Πτολεμαΐδας είναι σε χαμηλά επίπεδα συγκριτικά με καύσιμα άλλων περιοχών, οι μεγάλες ποσότητες που καίγονται καθιστούν το πρόβλημα από την ρύπανση του SO_2 υπαρκτό. Είναι χαρακτηριστικό ότι η ημερήσια κατανάλωση λιγνίτη του σταθμού με πλήρες φορτίο είναι 26.000 τόνοι η δε ετήσια 7.500.000 τόνοι.

2.1 Υπολογισμός καύσεως στην τέταρτη μονάδα του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας

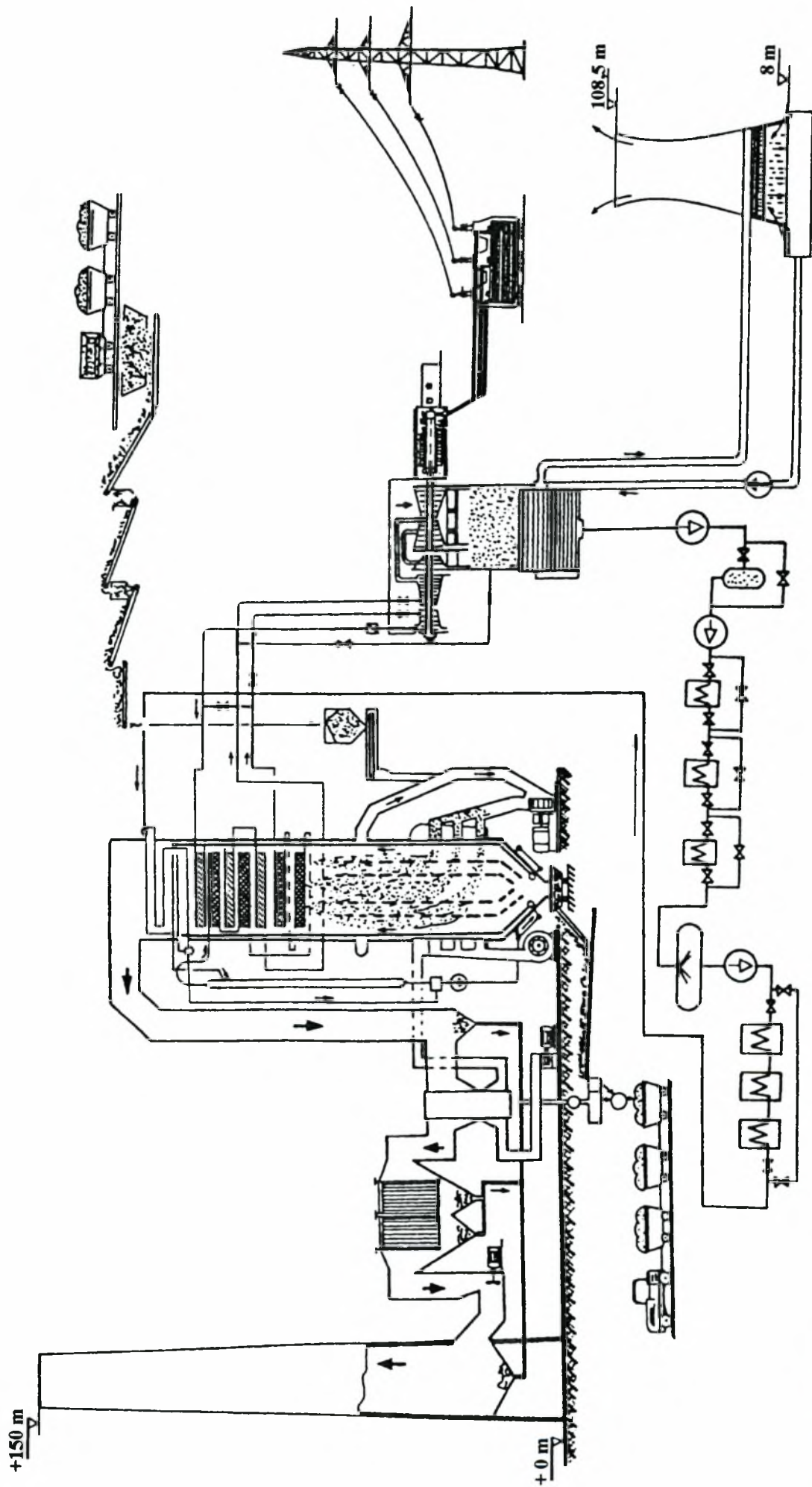
Η τέταρτη μονάδα του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας είναι ισχύος 300 MW το λειτουργικό διάγραμμα της οποίας φαίνεται στο σχήμα 2.1. Η μονάδα υποστηρίζεται από οκτώ τροφοδότες καυσίμου οι οποίοι είναι εγκατεστημένοι περιφερειακά του λέβητα. Ο αέρας της καύσης προθερμαίνεται σε εναλλάκτες από τα καυσαέρια και εισάγεται στον θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο, το οποίο έχει κονιοποιηθεί σε ειδικούς μύλους. Η συμπεριφορά της μονάδας μελετήθηκε κατά τους θερινούς μήνες του 1995 και διαπιστώθηκαν οι μέσες τιμές των χαρακτηριστικών λειτουργίας της. Η μονάδα λειτουργούσε με ισχύ 297 MW . Οι τροφοδότες καυσίμου οι οποίοι έχουν αρίθμηση (41, 42,) τροφοδοτούν τον λέβητα με καύσιμο οι ποσότητες του οποίου φαίνονται στον πίνακα 2.2 .

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

Παροχή καυσίμου κάθε τροφοδότη

ΤΡΟΦΟΔΟΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΠΑΡΟΧΗ (tn/h)
41	51,15
42	72
43	-
44	59,4
45	75,48
46	71,4
47	55,8
48	81

Ο ένας τροφοδότης παραμένει εφεδρικός. Έτσι η συνολική ποσότητα του καυσίμου που τροφοδοτείται είναι $Q_K=466,23 \text{ tn/h}$. Η στοιχειομετρική ανάλυση του καυσίμου όπως αυτή λήφθηκε από το χημείο του σταθμού



ΔΕΗ/ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ
 ΤΟΜΕΑΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ
 Κ.Α.Σ. 4704

ΣΧΗΜΑ 2.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΑΔΑΣ IV 300 MW

ΣΧΕΔ.: ΠΑΤΡΙΚΑΚΗΣ ΣΧΜ.
 ΕΛΕΓΧ.: ΜΑΡΥΝΙΔΗΣ Α.
 ΕΓΚΡΙΘ.: ΣΙΔΕΡΗΣ ΜΑΡ.

φαίνεται στον πίνακα 2.3 . Με βάση τις περιεκτικότητες αυτές στα διάφορα συστατικά C, H₂O (υγρασία), H₂, S, O₂, N₂ και τέφρα προκύπτουν οι παροχές αυτών σε kg/h οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4 . Στην διεργασία της καύσης δεν λαμβάνουν μέρος όλα τα προαναφερθέντα συστατικά καθώς κάποια από

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3

Σύσταση του καυσίμου % κ.β

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ % κ.β
τέφρα	16,59
H ₂ O	52,1
C	20,85
H ₂	1,44
S	0,47
N ₂	0,82
O ₂	7,73

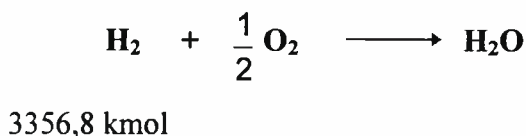
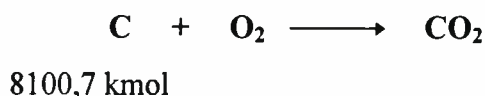
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4

Ωριαίες παροχές των συστατικών του λιγνίτη

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΑΡΟΧΗ Kg/h	ΠΑΡΟΧΗ kmol/h
H ₂ O	242905,8	13494,7
C	97208,9	8100,7
H ₂	6713,712	3356,8
S	2191,2	68,4
N ₂	3823	136,5
O ₂	36039,5	1126,2

αυτά θεωρούνται αδρανή. Το πιο κοινό αδρανές είναι το N_2 , άλλα αδρανή είναι η υγρασία και η τέφρα. Τα συστατικά αυτά επομένως δεν θα ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό της καύσης.

Η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την πλήρη καύση των C, H_2 , S, υπολογίζεται με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις :



Επομένως η απαιτούμενη ποσότητα O_2 σε κάθε ώρα θα είναι:

$$O_{2(\text{ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ})} = 8100,7 + \frac{1}{2}3356,8 + 68,4 - 1126,2 \Rightarrow$$

$$O_{2(\text{ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ})} = 8721,3 \text{ kmol/h}$$

Στην συνέχεια έχει υπολογιστεί και η πραγματικά εισαγόμενη ποσότητα αέρα με βάση τις ενδείξεις των οργάνων της μονάδας ούτως ώστε να ληφθούν αξιόπιστα αποτελέσματα για την περίσσεια αέρα στον χώρο της καύσης. Η ογκομετρική παροχή του αέρα της καύσης είναι $V_n = 1200 \times 10^3 \text{ m}_n^3/\text{h}$. Αυτή όμως είναι η κανονική ογκομετρική παροχή η οποία μετατρέπεται¹ σε m^3/h και η οποία είναι $V=2106122,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Η πυκνότητα του σ' αυτήν την θερμοκρασία είναι $\rho = 0,746 \text{ kg/m}^3$ επομένως η μαζική παροχή του θα είναι $m_a=1571167,3 \text{ kg/h}$. Άρα η ποσότητα του οξυγόνου που εισάγεται πραγματικά είναι :

¹ Ο όγκος V_n μετατρέπεται σε m^3/h σύμφωνα με το DIN 1343 με την σχέση $V_n=269,5 \frac{PV}{T}$ καθώς αυτός υπολογίζεται στους 0°C και πίεση 1bar. Η θερμοκρασία του αέρα καύσης είναι 200°C και η πίεση του 1bar.

$$O_{2(\text{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ})} = \frac{157116,3}{29} \cdot 0,21 \Rightarrow$$

$$O_{2(\text{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ})} = 11377,4 \text{ kmol/h}$$

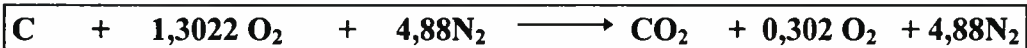
Επομένως ο λόγος (λ) της καύσης θα είναι :

$$\lambda = \frac{O_{2(\text{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ})}}{O_{2(\text{ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ})}}$$

$$\lambda = 1,3022$$

Δηλαδή η περίσσεια οξυγόνου είναι 30 % .

Πραγματοποιώντας την καύση στις πραγματικές συνθήκες περίσσειας O_2 είναι δυνατόν να ληφθούν συμπεράσματα όσον αφορά την ποιότητα των καυσαερίων που απάγονται από την μονάδα. Οι αντιδράσεις αυτές φαίνονται παρακάτω. Όλα τα συστατικά του λιγνίτη καίγονται πλήρως καθώς η περίσσεια του οξυγόνου είναι αρκετά μεγάλη και δεν επιτρέπει τον ενδιάμεσο σχηματισμό προϊόντων οξειδωσης.



8100,7 kmol/h

8100,7

2448,2

39531,4

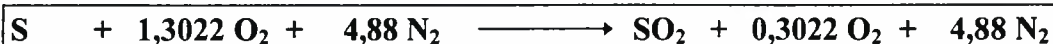


3356,8 kmol/h

3356,8

503,52

8190,6



68,4 kmol/h

68,4

20,5

333,8

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5

Σύσταση των καυσαερίων

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΑΡΟΧΗ kmol/h	ΠΑΡΟΧΗ kg/h	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ % κ.ο.
CO ₂	8100,7	356430,8	10,65
O ₂	2972,2	95110,4	3,9
N ₂	48055,8	1.345.562,4	63,2
H ₂ O	16851,5	303327	22,16
SO ₂	68,4	4377,6	0,09
ΣΥΝΟΛΟ	76048,6	2.104.808	100

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στα καυσαέρια είναι 900 ppm, όπως φαίνεται από τον πίνακα 2.5, αρκετά υψηλή με όλα τα αρνητικά αποτελέσματα που αυτό συνεπάγεται στην καπνοδόχο της μονάδας. Τα δυσάρεστα αποτελέσματα όμως του SO₂ δεν περιορίζονται μόνο στον χώρο του σταθμού καθώς όπως έχει αναφερθεί ο ρύπος μεταφέρεται σε κατοικημένες και όχι μόνο περιοχές.

2.2 Υπολογισμός διασποράς του SO₂

Ο υπολογισμός μεταφοράς του ρύπου πραγματοποιήθηκε για την πόλη της Πτολεμαΐδας θεωρώντας την πηγή εκπομπής (καμινάδα) ως σημείο. Η πόλη βρίσκεται σε βόρειο-δυτική κατεύθυνση από τον σταθμό παραγωγής και για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης σε αυτήν του SO₂ απαιτείται, εκτός της συγκέντρωσης και του ρυθμού παραγωγής του ρύπου και η γνώση μετεωρολογικών συνθηκών, όπως η μέση ταχύτητα και η κατεύθυνση του ανέμου. Έχει επιλεγεί το μοντέλο διασποράς των ρύπων όπου ο ρυθμός παραγωγής και εκπομπής τους, είναι συνεχής και σταθερός. Αυτό αποτελεί μία πολύ ακριβής προσέγγιση καθώς η μονάδα είναι συνεχούς λειτουργίας με πολύ μικρές διακυμάνσεις της ισχύος της. Κατά αυτό το μοντέλο οι παραδοχές οι οποίες έγιναν είναι :

1. Η πηγή εκπομπής ρύπων θεωρείται ως σημείο
2. Ο ρυθμός εκπομπής είναι σταθερός
3. Η συγκέντρωση των ρύπων στο σημείο εκπομπής είναι σταθερή
4. Η ταχύτητα και κατεύθυνση του ανέμου είναι σταθερή
5. Η τοπογραφία της περιοχής είναι επίπεδη

Όλες οι παραπάνω παραδοχές είναι πολύ ικανοποιητικές με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του SO₂ που λήφθηκε στην πόλη να είναι ανεξάρτητη του χρόνου, διότι βάση των παραδοχών η εκπομπή λαμβάνει μέρος υπό συνθήκες σταθεράς κατάστασης. Στην περίπτωση όπου η κατεύθυνση του ανέμου αλλάζει, αυτό μετατρέπει τη συνθήκη σταθεράς κατάστασης σε μία μεταβατική, κατά την οποία η συγκέντρωση του SO₂ στην πόλη εξαρτάται και από τον χρόνο μέχρις ότου αποκαθίσταται η νέα σταθερή κατάσταση.

Η μεταφορά του ρύπου αμέσως μετά την έξοδο του από την καμινάδα γίνεται με δύο μηχανισμούς, με την μοριακή διάχυση στον αέρα και με τον άνεμο. Η διάχυση που ακολουθεί τον νόμο του Fick και με την βοήθεια διαφόρων στατιστικών μοντέλων έχει προσεγγισθεί η κατανομή των ρύπων με την κατανομή Gauss για σημειακές πηγές. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η διασπορά των ρύπων με διάχυση Gauss από την πηγή. Με την παραδοχή ότι η διασπορά του ρύπου προς την κατεύθυνση x της πόλης λόγω διάχυσης, είναι αμελητέα σε σχέση με την μεταφορά του από τον αέρα λόγω της ταχύτητας του και θεωρώντας το έδαφος ως "καθρέφτη", ο οποίος δεν απορροφά την ρύπανση, η συγκέντρωση στην πόλη με συντεταγμένες ως προς την μονάδα παραγωγής (x, y, z) θα είναι :

$$C_{av} = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z v_{av}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \left(e^{-\frac{(Z-H)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(Z+H)^2}{2\sigma_z^2}} \right)$$

όπου :

C_{av} = η μέση συγκέντρωση του ρύπου στον αποδέκτη με συντεταγμένες (x,y,z) σε kg/ m³

Q = Ο ρυθμός παραγωγής του SO₂ σε kg/sec

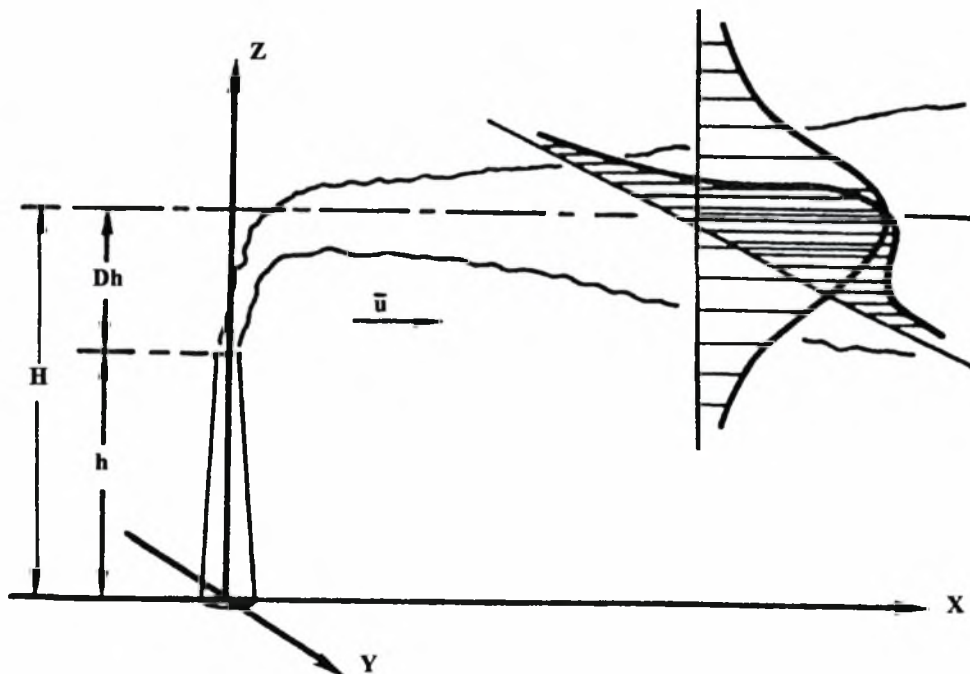
x, y, z = Οι συντεταγμένες του αποδέκτη ως προς την πηγή σε m

σ_y, σ_z = Οι αποκλίσεις της κατανομής Gauss σε m. Ονομάζονται συντελεστές διασποράς και εκφράζονται γραφικά στο σχήμα 2.3 και είναι συνάρτηση της απόστασης από την πηγή και της κατάστασης της ατμόσφαιρας.

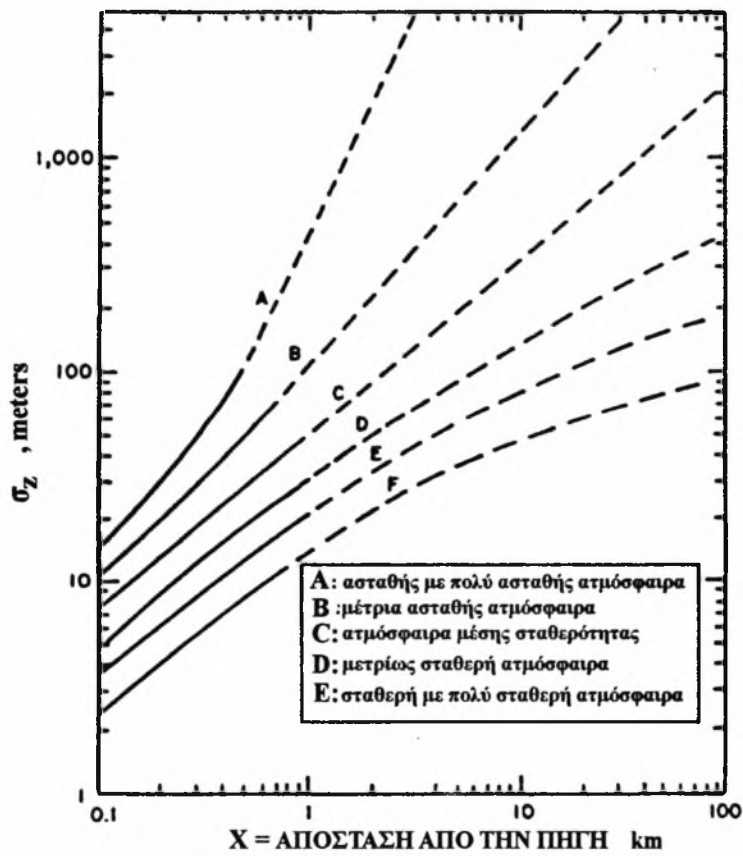
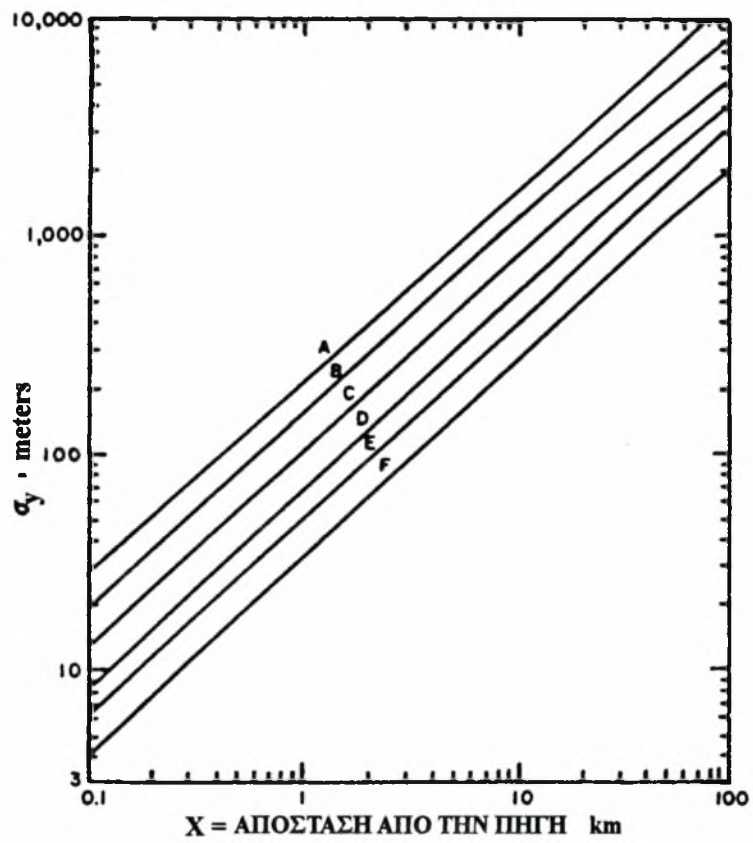
V_{av} = Η μέση ταχύτητα του ανέμου σε m/sec

H = Το δραστικό ή ιδανικό υψόμετρο της πηγής

Οι συντελεστές διασποράς εξαρτώνται από την κατάσταση της ατμόσφαιρας. Όσο ασταθής είναι αυτή τόσο μεγαλύτεροι είναι οι συντελεστές αυτοί και επομένως τόσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά του ρύπου. Η σταθερότητα της ατμόσφαιρας μετρείται με την μείωση της θερμοκρασίας στην z κατεύθυνση, όπως συμβαίνει στην τροπόσφαιρα. Όσο πιο μεγαλύτερη είναι αυτή η θερμοκρασιακή κλίση τόσο πιο ασταθής χαρακτηρίζεται η ατμόσφαιρα. Η μέση θερμοκρασιακή κλίση της ατμόσφαιρας είναι $-\frac{\Delta T}{\Delta z} = 6,6 \text{ }^\circ\text{C} / \text{km}$.



ΣΧΗΜΑ 2.2 Διασπορά των ρύπων από μια πηγή σύμφωνα με την κατανομή Gauss.



ΣΧΗΜΑ 2.3 Συντελεστές διασποράς των ρύπων

Η παροχή σε διοξείδιο του θείου είναι $Q_{SO_2} = 1,21 \text{ kg/s}$. Η ταχύτητα του ανέμου στο δραστικό ύψος (H) της καμινάδας λήφθηκε $v_{av} = 4 \text{ km/h} = 1,11 \text{ m/s}$. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος $T_A = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ τα χαρακτηριστικά της πηγής φαίνονται στον πίνακα 2.6 . Ο άξονας x έχει ληφθεί στην ΒΔ κατεύθυνση από την μονάδα προς την πόλη, της οποίας οι συντεταγμένες είναι (5000, 0, 0) .

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6

Χαρακτηριστικά της πηγής παραγωγής SO_2 (4η μονάδα)

ΚΑΠΝΟΔΟΧΟΣ	Α.Η.Σ ΠΤΩΛ/ΔΑΣ VI
ΥΨΟΣ $H_s(\text{m})$	150
ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ $D(\text{m})^*$	9,3
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΕΞΟΔΟΥ $w (\text{m/s})$	11,3
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΞΟΔΟΥ $T_K(\text{K})$	423
ΡΥΘΜΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ $Q_K(\text{kg/s})$	584,5

Οι συντελεστές διασποράς λήφθηκαν για ατμόσφαιρα μέσης σταθερότητας και οι τιμές τους είναι:

$$\sigma_y = 450$$

$$\sigma_z = 200$$

Το δραστικό ύψος H της καπνοδόχου θα είναι: $H = H_s + \Delta H$, όπου ΔH είναι η ανύψωση των καυσαερίων πάνω από την καπνοδόχο και η οποία λαμβάνεται από την εμπειρική σχέση:

$$\Delta H = 2,6 \left(\frac{F}{v_{av} S} \right)^{\frac{1}{3}}$$

* Η διάμετρος αυτή είναι στην έξοδο των καυσαερίων

Όπου οι παράμετροι F, S , δίδονται από τις παρακάτω σχέσεις

$$F = \frac{g(T_K - T_A)}{T_K} W \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

$$S = \frac{g}{T_A} \left(\frac{\Delta T_A}{\Delta z} + 0,01^\circ C/m \right)$$

Οι τιμές των F, S είναι; $F = 736 \text{ m}^4/\text{s}^3$ και $S = 1.66 \times 10^{-3}$ και η ανύψωση των καυσαερίων είναι $\Delta H = 191 \text{ m}$. Επομένως το δραστικό ύψος των καυσαερίων προκύπτει :

$$H = H_S + \Delta H \Rightarrow$$

$$H = 341 \text{ m}$$

Έτσι η συγκέντρωση του SO_2 στην Πτολεμαΐδα θα είναι :

$$C(5000, 0, 0) = 9 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^3 \text{ δηλαδή } \boxed{C(\text{SO}_2) = 900 \text{ } \mu\text{g/m}^3}$$

Αν ληφθούν οι συντελεστές διασποράς για μέτρια ασταθή ατμόσφαιρα (περίπτωση B) δηλαδή $\sigma_z = 650$, $\sigma_y = 700$, η συγκέντρωση που προκύπτει στην πόλη φτάνει τα $660 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, ενώ αν ληφθούν για μετρίως σταθερή (περίπτωση D) $\sigma_z = 90$, $\sigma_y = 300$, η συγκέντρωση είναι πολύ μικρή $9.8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στην πόλη της Πτολεμαΐδας που υπολογίζεται από το θεωρητικό μοντέλο επηρεάζεται έντονα από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν.

Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι κάτι που ο άνθρωπος δεν μπορεί να επηρεάσει άμεσα ούτως ώστε να αποτρέψει δυσάρεστα επεισόδια ρύπανσης από το SO_2 . Αυτές μπορούν ανά πάσα στιγμή να διαφοροποιούνται, καθιστώντας την πιθανότητα να παρατηρηθούν υψηλές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου υπαρκτή. Ο κίνδυνος αυξάνεται ακόμη περισσότερο αν οι ασταθείς συνθήκες της ατμόσφαιρας παραμένουν για κάποιο χρονικό διάστημα. Για τον άνθρωπο αυτό το

χρονικό διάστημα μπορεί να αποβεί μοιραίο όταν είναι ακόμη και λίγων ημερών όπως έχει αναφερθεί. Στην περιοχή της Πτολεμαΐδας το πρόβλημα γίνεται ακόμη πιο έντονο, καθώς είναι ιδιαίτερα επιβαρημένη και σε μικροσωματίδια που προέρχονται, τόσο από τους σταθμούς παραγωγής, όσο και από τα ορυχεία. Βέβαια πρέπει να επισημανθεί το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις αυτές είναι υπολογισμένες με βάση το θεωρητικό μοντέλο διασποράς και μεταφοράς του ρύπου.

Τα συχνά επεισόδια καπνομίχλης σε συνδυασμό με της υψηλές συγκεντρώσεις του SO₂ δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην υγεία των κατοίκων και καθιστούν την αντιμετώπιση του αναπόφευκτη. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου στην πόλη υπολογίστηκαν με βάση τις εκπομπές της τέταρτης μονάδας, η οποία αντιπροσωπεύει το 9,6 % της συνολικής εγκατεστημένης ισχύος στο ευρύτερο λεκανοπέδιο. Βέβαια η συνεισφορά των υπόλοιπων μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι σε καμία περίπτωση αναλογική, καθώς η διαφορετική απόστασή τους από την πόλη και τα διαφορετικά τεχνικά τους χαρακτηριστικά αποκλείουν κάτι τέτοιο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η τέταρτη μονάδα του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας, όπου και έγινε η μελέτη, βρίσκεται πλησιέστερα στην πόλη από κάθε άλλη μονάδα που δραστηριοποιείται στην περιοχή. Αναμφισβήτητο πάντως είναι το γεγονός ότι και αυτές συνεισφέρουν στο πρόβλημα.

Παρόμοια προβλήματα με αυτά της Πτολεμαΐδας αντιμετωπίζουν πολλές περιοχές στην Ευρώπη και στις Η.Π.Α, οι οποίες έχουν εγκατεστημένες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση στερεών καυσίμων. Το πρόβλημα της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από το SO₂, τίθεται από κοινού καθώς οι συνέπειες δεν είναι μόνο τοπικές, αλλά άμεσα ή έμμεσα επεκτείνονται σε ένα ευρύτερο γεωγραφικό χώρο. Ενδεικτικά αναφέρεται το πρόβλημα της Νορβηγίας σε όξινη βροχή από εκλυόμενες ποσότητες διοξειδίου του θείου της βόρειας Μ. Βρετανίας.

Όλες οι χώρες έχουν θεσπίσει νομοθετικά, όρια για τις συγκεντρώσεις του SO₂ στην ατμόσφαιρα τόσο μεμονωμένα, όσο και συλλογικά στα πλαίσια των διαφόρων ενώσεων τους. Ο στόχος των ορίων αυτών είναι η προστασία των πολιτών καθώς και των στοιχείων της φύσης από τα καταστροφικά αποτελέσματα του SO₂. Η λήψη έκτακτων μέτρων κάθε τόσο που οι συγκεντρώσεις του SO₂ υπερβαίνουν τα όρια αυτά δεν αποτελεί μόνιμη λύση. Μόνο η μείωση των εκπεμπόμενων ποσοτήτων αντιμετωπίζει το πρόβλημα στην βάση του και καθιστά την χρήση αυτών των ορίων περιττή. Για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες περιορισμού

των εκπομπών SO₂ . Άλλες έχουν εφαρμοσθεί στην πράξη με επιτυχία ενώ άλλες βρίσκονται σε ερευνητικό ακόμη στάδιο.

Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου της τέταρτης μονάδας του ατμοηλεκτρικού σταθμού Πτολεμαΐδας $Q_{SO_2} = 4377,6 \text{ kg/h}$ αποτελούν μία τυπική παροχή του ρύπου σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Στόχος αυτής της εργασίας είναι, να παρουσιάσει, καθώς και να αξιολογήσει όλες αυτές τις τεχνολογίες για την αντιμετώπιση τέτοιων παροχών.

ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ SO₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ποσότητες του SO₂ που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως παρουσιάζουν μια συνεχή αύξηση τα τελευταία χρόνια και η οποία θα συνεχιστεί και στα επόμενα, όπως αποτυπώνεται στο σχήμα 1.2 . Οι εστίες των εκπομπών αυτών εντοπίζονται κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο της Γης, όπου και η βιομηχανική ανάπτυξη είναι εντονότερη. Έτσι αρχικά στις χώρες αυτές όπου οι εκπομπές ήταν ιδιαίτερα υψηλές, παρουσιάστηκε η "ανάγκη" για την εφαρμογή και διασφάλιση κάποιων ανώτατων επιτρεπόμενων ορίων, στις συγκεντρώσεις SO₂ , για την προστασία πρωταρχικά της ανθρώπινης υγείας και κατά δεύτερο λόγο των υπολοίπων στοιχείων της φύσης. Η ευκολία όμως στην μεταφορά του ρύπου επέβαλλε σταδιακά και σε γειτονικές χώρες, που υφίστανται τις συνέπειες, την υιοθέτηση κάποιων ορίων σε μερικές περιπτώσεις ακόμη αυστηρότερων. Έτσι σήμερα παρουσιάζεται η κατάσταση σχεδόν όλες οι χώρες του κόσμου να διαθέτουν μια σχετική νομοθεσία για την ποιότητα του αέρα, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του σε SO₂ .

Διάφοροι οργανισμοί και ενώσεις (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, Greenpeace, E.E) έχουν ευαισθητοποιηθεί στο θέμα και έχουν προχωρήσει στον σχηματισμό κάποιων επιτροπών οι οποίες είναι υπεύθυνες για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων SO₂ και κατάρτιση ανώτατων ορίων. Τα όρια αυτά πολλές φορές δεν συμπίπτουν με αυτά των κρατών. Αυτό οφείλεται πέρα από λόγους πολιτικούς, όπου δεν αξίζει να αναφερθούν στα πλαίσια αυτής της μελέτης, στις διαφορετικές τοπικές συνθήκες που επικρατούν στις διάφορες εστίες εκπομπών. Πάντως σήμερα το διοξείδιο του θείου αποτελεί έναν από τους κυριότερους δείκτες της ποιότητας της ατμόσφαιρας διεθνώς και μετράται συστηματικά για την λήψη των απαραίτητων συμπερασμάτων.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, στην οποία ανήκει η χώρα μας, εδώ και περίπου είκοσι χρόνια εφαρμόζει μια ενιαία περιβαλλοντική πολιτική με σκοπό να οργανώσει τις

προσπάθειες των κρατών μελών στην αντιμετώπιση περιβαλλοντολογικών προβλημάτων. Οι λόγοι που επέβαλλαν την ανάπτυξη αυτής της κοινής πολιτικής είναι:

1. Η διαρκής βελτίωση των συνθηκών ζωής και εργασίας των λαών της.
2. Την ενσωμάτωση των εθνικών νομοθεσιών σε μία κοινή, η οποία θα αποτρέπει προβλήματα μη υγιούς ανταγωνισμού.
3. Η έκταση των σύγχρονων προβλημάτων ρύπανσης, που απαιτεί μια διεθνή συνεργασία.
4. Τα κράτη μέλη εξοικονομούν χρόνο και χρήμα αν συνεργάζονται σε κοινά ερευνητικά προγράμματα, καθορισμού ορίων ρύπανσης και ανάπτυξης αντιρρυπαντικών τεχνολογιών.

Στα πλαίσια αυτής της κοινής περιβαλλοντολογικής πολιτικής η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει και νομικά κατοχυρώσει ανώτατα όρια για την ποιότητα του αέρα και ειδικότερα της περιεκτικότητας του σε SO_2 . Η χώρα μας σχετικά με το διοξείδιο του θείου ακολουθεί υποχρεωτικά τα όρια αυτά. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται οι ανώτατες τιμές SO_2 που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, καθώς επίσης και τιμές που έχουν θέσει άλλες χώρες και οργανισμοί.

3.2 Όρια συγκεντρώσεων SO_2 στην ατμόσφαιρα

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης SO_2 στον ατμοσφαιρικό αέρα, πέρα από το θεωρητικό μοντέλο υπολογισμού, γίνεται από σταθμούς μέτρησης που χρησιμοποιούν διάφορες χημικές μεθόδους. Τα στάδια που ακολουθούνται για την μέτρηση αυτή είναι τέσσερα:

- Συλλογή του δείγματος αέρα
- Ειδική κατεργασία ή καθαρισμός του δείγματος
- Ανάλυση του δείγματος
- Υπολογισμός των ποσοτήτων της ένωσης

Η συχνότητα των δειγματοληψιών αυτών εξαρτάται από τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις. Το χρονικό αυτό διάστημα μπορεί να είναι, από μία μέτρηση κάθε 15 min έως και μία φορά το χρόνο. Έπειτα υπολογίζονται οι μέσες τιμές αυτών των χρονικών διαστημάτων π.χ μέση τιμή δεκαπενταλέπτων, και στη συνέχεια οι μέσες ωριαίες, ημερήσιες και ετήσιες τιμές. Η χρονική διάρκεια μιας συγκέντρωσης SO₂, καθώς επίσης και η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, σ' αυτό το χρονικό διάστημα, είναι οι δύο βασικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την έκταση των επιβλαβών αποτελεσμάτων (κεφάλαιο 1). Έτσι και οι σχετικές νομοθεσίες καθορίζουν τα ανώτατα επίπεδα SO₂ σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων. Στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα όρια που έχει καθορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ στον πίνακα 3.2 όρια που έχουν θέσει άλλες χώρες καθώς και ο Π.Ο.Υ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1

Όρια ποιότητας ατμόσφαιρας της Ε.Ε σε μg/m³ για το SO₂ [11]

ΠΕΡΙΟΔΟΙ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	ΤΙΜΗ ΟΡΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟ SO₂	ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΤΙΜΗ ΓΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΑ
ΕΤΟΣ	80 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)	> 40 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)
	120 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)	< 40 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)
ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΧΕΙΜΩΝΑ 1/10 - 3/1	130 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από τον χειμώνα)	> 60 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από τον χειμώνα)
	180 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από τον χειμώνα)	< 60 (διάμεσος ημερήσιων μέσων τιμών από τον χειμώνα)
ΕΤΟΣ (που αποτελείται από μονάδες 24ώρων περιόδων μετρήσεως)	250 ¹ (98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών που λήφθηκαν όλο το έτος)	> 150 (98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)
	350 ¹ (98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)	< 150 (98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος)

¹ Η αρμόδια αρχή πρέπει να κάνει τα κατάλληλα βήματα για να εξασφαλιστεί η μη υπέρβαση της τιμής αυτής για πάνω από τρεις συνεχόμενες ημέρες. Επιπλέον πρέπει να προσπαθήσει να εμποδίσει και να μειώσει κάθε τέτοιο περιστατικό κατά το οποίο γίνεται υπέρβαση αυτής της τιμής.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2

Όρια ποιότητας ατμόσφαιρας για το SO₂ χωρών εκτός Ε.Ε [13]

ΧΩΡΑ ή ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ μg/m³	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΥΠΕΡΒΑΣΕΙΣ ΟΡΙΩΝ
Π.Ο.Υ	350	1 ώρα	καμία
	125	24 ώρες	..
	50	ετήσιος μ. όρος	..
Η.Π.Α	365	24 ώρες	1 φορά τον χρόνο
	80	ετήσιος μ. όρος	καμία
	1300	3 ώρες	1 φορά τον χρόνο
ΚΑΝΑΔΑΣ	60	ετήσιος μ. όρος	καμία
	300	24 ώρες	..
	730	1 ώρα	..
	900	30 λεπτά	..
ΙΑΠΩΝΙΑ	266	1 ώρα	καμία
	106	24 ώρες	..
ΡΩΣΣΙΑ	50	24 ώρες	καμία
	500	20 λεπτά	..
ΕΛΒΕΤΙΑ	60	ετήσιος μ. όρος	καμία
	500 (καλοκαίρι)	24 ώρες	..
	750 (χειμώνα)	24 ώρες	1 φορά στις 8 ώρες
ΠΟΛΩΝΙΑ	350	24 ώρες	καμία
	900	20 λεπτά	..
ΒΟΥΛΓΑΡΙΑ	50	24 ώρες	καμία
	200	20 λεπτά	..
ΡΟΥΜΑΝΙΑ	250	24 ώρες	καμία
	750	20 λεπτά	..
ΟΥΓΓΑΡΙΑ	100	24 ώρες	καμία
	300	30 λεπτά	..
ΙΣΡΑΗΛ	260	24 ώρες	1 φορά στις 4 ημέρες
	780	30 λεπτά	καμία
ΑΡΓΕΝΤΙΝΗ	70	1 μήνας	καμία

Τα όρια αυτά θα πρέπει κατά το δυνατόν να μην υπερβαίνονται. Όταν διαπιστώνεται ότι μια βιομηχανία εκπέμπει ποσά διοξειδίου του θείου που είναι δυνατόν να δημιουργήσουν συγκεντρώσεις, κυρίως σε κατοικημένες περιοχές, πάνω από τα όρια αυτά θα πρέπει να λαμβάνονται τα απαραίτητα εκείνα μέτρα για την επίλυση του διαγραφόμενου προβλήματος. Αυτό όμως δεν είναι η καλύτερη λύση για τα ενδεχόμενα επεισόδια ρύπανσης. Απαιτείται μόνιμη επίλυση, ούτως ώστε να μην τίθεται καν η αναγκαιότητα για παρεμβάσεις "πυροσβεστικού" χαρακτήρα που πολλές φορές μπορεί να μην έχουν και τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Σήμερα επιβάλλεται νομοθετικά σε κάθε υπό κατασκευή βιομηχανικό συγκρότημα η υποβολή μελέτης των περιβαντολλογικών επιπτώσεων του. Η μελέτη αυτή εξετάζεται και αν διαπιστωθεί ότι κάποια χαρακτηριστικά δεν είναι τα επιθυμητά, τότε υποχρεούται η βιομηχανική μονάδα στην εγκατάσταση κατάλληλων διεργασιών οι οποίες θα περιορίζουν το πρόβλημα, αν θέλει να λειτουργήσει.

Σε ένα σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση στερεού καυσίμου οι διεργασίες αυτές, όσον αφορά το πρόβλημα των εκπομπών διοξειδίου του θείου, χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το στάδιο της λειτουργίας του σταθμού στο οποίο εφαρμόζονται.

Στις διεργασίες που εφαρμόζονται:

- Πριν την καύση του καυσίμου
- Κατά την διάρκεια της καύσης
- Μετά την καύση

Για κάθε ένα στάδιο από τα παραπάνω έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες, οι οποίες παρουσιάζονται στα παρακάτω κεφάλαια και αξιολογούνται μερικώς ως προς την αντιμετώπιση παροχών διοξειδίου του θείου από μονάδες σαν αυτή της τέταρτης του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας.

**ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΟΥ
ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ**

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από την στιγμή που έγινε αντιληπτός ο κίνδυνος από την ρύπανση του περιβάλλοντος, ο άνθρωπος άρχισε να παίρνει και τα πρώτα μέτρα για την προστασία του. Έτσι αναπτύχθηκαν και διάφοροι εξειδικευμένοι επιστημονικοί κλάδοι με αντικείμενο τον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος και την ανάπτυξη μεθόδων αντιρρύπανσης. Ένας από τους κυριότερους κλάδους είναι και η τεχνολογία αντιρρύπανσης. Είναι ο κλάδος που εξετάζει, μελετάει και αναπτύσσει μεθόδους και τεχνικές για την προστασία του περιβάλλοντος από την χημική ρύπανση. Άλλωστε, η χημική ρύπανση είναι και ο μεγαλύτερος κίνδυνος για την καταστροφή του περιβάλλοντος.

Συχνά η ευκολότερη λύση σε ένα πρόβλημα χημικής αέριας μόλυνσης είναι το σταμάτημα ή η αλλαγή της διεργασίας που είναι υπεύθυνη για το πρόβλημα. Όταν όμως το προϊόν ή η διεργασία είναι αναγκαία, πρέπει να μελετηθεί η πιθανότητα ο έλεγχος της εκπομπής να γίνει τροποποιώντας κατάλληλα την διεργασία. Για

παράδειγμα η ηλεκτρική ενέργεια είναι ένα πολύτιμο προϊόν για την αξιοπρεπή διαβίωση του ανθρώπου. Έτσι και κατ'επέκταση οι διεργασίες της καύσης, που παράγουν την ηλεκτρική ενέργεια, είναι αναγκαίες.

Η απομάκρυνση του θείου (S) από τους γαιάνθρακες και το πετρέλαιο, που είναι υπεύθυνοι για τις εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα, είναι δυνατή πριν το καύσιμο καεί. Σ' αυτήν την περίπτωση η πηγή έχει διορθωθεί και το πρόβλημα λύθηκε. Επίσης μια ακόμη δυνατότητα είναι η αλλαγή του χρησιμοποιούμενου ακατέργαστου υλικού, η οποία είναι δυνατόν να επιφέρει τα ίδια θετικά αποτελέσματα.

Προσθετικά στις αλλαγές αυτές, των προς καύση υλικών, η τροποποίηση των διαδικασιών καύσης ή επεξεργασίας των καυσαερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αυτό όμως είναι αντικείμενο που θα εξετασθεί στα παρακάτω κεφάλαια.

Τα όλο και περισσότερο αυστηρά όρια για τον έλεγχο των εκπομπών SO₂ που υποβάλλονται, έχουν αναπτύξει έναν αριθμό επιλογών και τεχνικών για τον περιορισμό των εκπομπών αυτών. Όσον αφορά τις τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν σε έναν σταθμό παραγωγής ενέργειας, με καύση στερεού καυσίμου πριν την εισαγωγή του καυσίμου στον χώρο της καύσης, περιλαμβάνουν αποκλειστικά επεξεργασία του προς καύση κάρβουνου. Αυτό γίνεται για να μειωθεί το ποσοστό του θείου του καυσίμου, καθώς δεν μπορεί να γίνει τίποτε άλλο πριν αρχίσει η διεργασία της καύσης, που θα οξειδώσει το S προς SO₂. Δυνατότητες που υπάρχουν γ' αυτό είναι η αλλαγή του καυσίμου, ανάμειξη με καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, αποθείωση του κάρβουνου με διεργασίες καθαρισμού τόσο φυσικές, όσο και χημικές, υγροποίηση καθώς και αεριοποίηση του καυσίμου.

4.2 Αλλαγή του καυσίμου

Η αλλαγή και η χρησιμοποίηση κάποιου εναλλακτικού καυσίμου χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο θα μείωνε τις εκπομπές διοξειδίου του θείου. Σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας με καύση στερεών καυσίμων, π.χ λιγνίτη όπως ο Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας, η επιλογή εναλλακτικού καυσίμου μπορεί να προσανατολίζεται, είτε προς την κατεύθυνση "καθαρότερου" πάλι στερεού καυσίμου, είτε στην

χρησιμοποίηση υγρών ή αερίων καυσίμων. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1 γενικά τα υγρά και αέρια καύσιμα είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο από τα στερεά.

Ο λιγνίτης της περιοχής της Πτολεμαΐδας είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο 0,5% κ.β. Στον Ελλαδικό χώρο, μέχρι σήμερα, δεν υπάρχει κάρβουνο χαμηλότερης περιεκτικότητας. Στην Μεγαλούπολη που είναι το δεύτερο μεγαλύτερο κοιτάσμα της χώρας ο λιγνίτης είναι περιεκτικότητας σε θείο 1,4% κ.β. Έτσι πέρα από την αντικειμενική δυσκολία διαθεσιμότητας τέτοιων καυσίμων υπάρχει και το τεράστιο κόστος που θα πρέπει να αντιμετωπισθεί, που μαζί με την αδρανοποίηση τέτοιου εθνικού πόρου καθιστά την δυνατότητα αυτή μη επιλέξιμη.

Η επιλογή υγρού καυσίμου κατάλληλης περιεκτικότητας σε θείο, ούτως ώστε να περιορίζεται το πρόβλημα, είναι δυνατή αλλά για τους ίδιους λόγους η ολοκληρωτική χρησιμοποίηση του στους σταθμούς κρίνεται μη συμφέρουσα. Τέλος η χρησιμοποίηση αερίων καυσίμων όπως το φυσικό αέριο, που είναι ιδιαίτερα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και το οποίο γενικά σε προβλήματα μόλυνσης έχει την καλύτερη συμπεριφορά, είναι μια επιλογή που διαρκώς κερδίζει έδαφος διεθνώς. Στην χώρα μας η υιοθέτηση τέτοιων καυσίμων και η χρησιμοποίησή τους εν μέρη στους σταθμούς με καύση λιγνίτη του λεκανοπεδίου της Πτολεμαΐδας είναι μια δυνατότητα που εξετάζεται ακόμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή ενέργειας είναι μια λειτουργία ιδιαίτερης εθνικής σημασίας. Η αποκλειστική εξάρτηση από άλλες χώρες πρέπει κατά το δυνατόν να αποφεύγεται.

4.3 Ανάμειξη καυσίμων

Η ανάμειξη καυσίμων με τον παραδοσιακό λιγνίτη που καίγεται για την επίτευξη κατάλληλου μίγματος καυσίμου που θα εισαχθεί προς καύση είναι δυνατόν να περιορίσει τις εκπομπές SO_2 . Η ανάμειξη μπορεί να γίνει είτε στον χώρο εναπόθεσης, είτε στους σπαστήρες που περιορίζουν περαιτέρω το μέγεθος του καυσίμου, καθώς επίσης και στους τροφοδότες καυσίμου του λέβητα. Επίσης είναι δυνατόν να καεί στον λέβητα μίγμα στερεού και υγρού ή αερίου καυσίμου.

Η ανάμειξη καυσίμων είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στους σταθμούς αλλά χωρίς πρωταρχικό στόχο τον περιορισμό των ανεπιθύμητων εκπομπών. Η ανάμειξη υγρού-στερεού καυσίμου πραγματοποιείται κατά τις εκκινήσεις των μονάδων, καθώς απαιτείται αρχικά καύση πετρελαίου και το στερεό καύσιμο εισάγεται σταδιακά. Είναι δυνατόν αντί του υγρού καυσίμου να χρησιμοποιείται αέριο. Η ανάμειξη του καυσίμου με άλλο στερεό πραγματοποιείται περιστασιακά από την Δ.Ε.Η για την βελτίωση της θερμαντικής ικανότητας του καυσίμου. Τα καύσιμα υψηλότερης θερμογόνου δύναμews που χρησιμοποιούνται είναι και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο και έτσι οι εκπομπές SO₂ επιβαρύνονται.

Πάντως η ανάμειξη καυσίμων, με κατάλληλη επιλογή αυτών, περιορίζει τις εκπομπές SO₂. Σ' αυτήν την τεχνική ιδιαίτερα θετικός παράγοντας είναι η πολυετής πείρα του σταθμού στην ανάμειξη καυσίμων. Ακόμη ένα μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμόζεται μόνο όταν οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι επιβαρημένες (άπνοια, θερμοκρασιακή αναστροφή κ.α) και για όσο διάστημα αυτές κρατήσουν.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ιδιαίτερα σημαντικά τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον σταθμό. Τα κυριότερα από αυτά φαίνονται παρακάτω:

- Ταυτόχρονη βελτίωση των θερμαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου
- Ήδη υπάρχουσα εμπειρία στους σταθμούς
- Μικρός χώρος εναπόθεσης
- Δεν δημιουργείται εξάρτηση, καθώς οι ποσότητες δεν είναι μεγάλες

4.4 Διεργασίες καθαρισμού του κάρβουνου από το θείο

Ο καθαρισμός του άνθρακα είναι μια πρακτική τεχνικής προετοιμασίας του άνθρακα, με το 50% περίπου από τον άνθρακα που εξορύσσεται από τις Ηνωμένες Πολιτείες να καθαρίζεται. Οι διεργασίες καθαρισμού του άνθρακα εφαρμόζονται αποκλειστικά σε άνθρακες υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, πάνω από 3% κ.β. Ο καθαρισμός του άνθρακα, πέρα από την απομάκρυνση του θείου, επιφέρει παράλληλα και συγκράτηση μεγάλου μέρους της τέφρας του καυσίμου.

Το θείο στον άνθρακα βρίσκεται με την μορφή οργανικών μορίων, καθώς και ανόργανων ενώσεων όπως ο θειούχος σίδηρος (FeS_2 πυρίτης). Σε μία εγκατάσταση προετοιμασίας του άνθρακα ο ακατέργαστος άνθρακας εκτίθεται σε α) μείωση του μεγέθους του, β) σε διαχωρισμό του άνθρακα από την τέφρα και τον πυρίτη, γ) σε αφυδάτωση του εξαγόμενου άνθρακα. Οι διεργασίες καθαρισμού χωρίζονται σε φυσικές και χημικές.

4.4.1 Φυσικές διεργασίες καθαρισμού

Ο φυσικός διαχωρισμός εκμεταλλεύεται τις διαφορές σε ειδικές βαρύτητες και ιδιότητες επιφανειών μεταξύ του άνθρακα και του πυρίτη. Το κονιοποιημένο καύσιμο διοχετεύεται σε διαδοχικές δεξαμενές καθίζησης και επίπλευσης, στις οποίες ο θειούχος σίδηρος καθότι βαρύτερος από τον άνθρακα λαμβάνεται στην βάση των δεξαμενών, ενώ ο άνθρακας με όσο θειούχο σίδηρο διαφεύγει αφυδατώνεται και επανατροφοδοτείται σε άλλες δεξαμενές με αυστηρότερα όρια συλλογής, έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ενδιάμεσα των δεξαμενών υπάρχουν κόσκινα τα οποία επιτρέπουν μόνο ίδιο μέγεθος άνθρακα και πυρίτη να εισάγονται στην δεξαμενή. Τα συγκρατούμενα στα κόσκινα στερεά διαβιβάζονται σε άλλα κόσκινα και δεξαμενές. Αυτό πραγματοποιείται για να είναι το μέγεθος πυρίτη και άνθρακα ίδιο σε κάθε δεξαμενή καθίζησης, ούτως ώστε λόγω διαφορετικής πυκνότητας ο πυρίτης να κατακαθίσει. Στο τέλος το προϊόν αφυδατώνεται και ο καθαρός άνθρακας είναι έτοιμος προς καύση.

Μερικοί άνθρακες πλεονεκτούν περισσότερο στον καθαρισμό από ότι άλλοι και έτσι είναι πρακτικά αδύνατο να γίνει κάποια κατάσταση που να περιγράφει τα πλεονεκτήματα του άνθρακα, που προέρχεται από καθαρισμό. Σύμφωνα με το «United states bureau of mines tests» που εξετάζει την ικανότητα διαφόρων ειδών άνθρακα στον καθαρισμό, αυτός μπορεί να μειώσει το περιεχόμενο του θείου ενός πισσούχου άνθρακα κατά 15~30% και το περιεχόμενο της τέφρας κατά 20~50%. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τεχνικές αυτές δεν απομακρύνουν το οργανικό μέρος του θείου από τον άνθρακα.

4.4.2 Χημικές διεργασίες καθαρισμού

Στις διεργασίες αυτές μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του άνθρακα. Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι:

- a) Χρησιμοποίηση υδατικών διαλυμάτων τα οποία απομακρύνουν επιλεκτικά κάποιους ρύπους και αφήνουν σχετικά καθαρά υπολείμματα άνθρακα.
- b) Καθαρισμός με διάλυμα, ο οποίος αποτελείται από θέρμανση του άνθρακα μέσα σε οργανικό διαλύτη σε μια θερμοκρασία και πίεση ικανή να διαλύσει τις περισσότερες από τις οργανικές ουσίες του κάρβουνου, αφήνοντας την πλειοψηφία των ακαθαρσιών ως υπόλοιπο.
- c) Επεξεργασία του ακατέργαστου κάρβουνου μέσα σε τηγμένα λουτρά αλάτων.

4.4.2.a Επεξεργασία με υδατικά διαλύματα

Ο FeS_2 συναντάται στο κάρβουνο υπό μορφή κονδύλων ή μικρών διακριτών σωματιδίων και επομένως μπορεί να προσβληθεί από μια μεγάλη ποικιλία χημικών διαλυτών ή αντιδραστηρίων, συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός του άνθρακα σε αντίθεση με το φυσικό διαχωρισμό περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ακαθαρσιών (S, N_2 , τέφρα), τα οποία περιέχουν τοξικά ή επικίνδυνα μέταλλα, μέσω επεξεργασίας του κάρβουνου με κάποιο διαλύτη ή αντιδραστήριο ώστε οι ακαθαρσίες να έρθουν σε μια ευδιάλυτη μορφή και να μπορούν να διαλυθούν στο νερό. Κάποιες από τις ακαθαρσίες απομακρύνονται με την μορφή αερίων π.χ H_2S . Επιπρόσθετα κάποιες διεργασίες καθαρισμού είναι ικανές να απομακρύνουν το οργανικό θείο (που δεν μπορεί να απομακρυνθεί με φυσικές μεθόδους). Οι διεργασίες υδατικών διαλυμάτων δεν είναι ακόμη εμπορικά χρήσιμες αλλά εφαρμόζονται περισσότερο σε εργαστηριακό επίπεδο.

Στην "U.S bureau of mines tests" τα κάρβουνα επεξεργάζονται στους 225°C για δύο περίπου ώρες χρησιμοποιώντας σαν καθαριστικό υδατικό διάλυμα 10% κ.β NaOH . Σε κάποιες περιπτώσεις το υδροθερμικά καθαρισμένο κάρβουνο επεξεργάζεται περαιτέρω με την χρήση κάποιου οξέως καθαρισμού σε ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες. Ο FeS_2 απομακρύνεται με την επεξεργασία NaOH . Το

καθαρισμένο κάρβουνο έχει λίγο υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα από το αρχικό, ωστόσο αν ακολουθήσει καθαρισμός με οξύ το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας απομακρύνεται. Η μέθοδος καθαρισμού του πυρίτη συνήθως παράγει κάρβουνο υψηλότερης θερμαντικής αξίας από το ακατέργαστο κάρβουνο. Άλλα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι, αυτά με FeCl_3 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ σε θερμοκρασίες έως 130°C καθώς και διαλύματα NaOH με $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Εφόσον το FeS_2 και τα ορυκτά σουλφίδια δεν αποτελούν μέρος της μήτρας του καυσίμου, μπορούν θεωρητικά να αντιμετωπιστούν σαν μεταλλεύματα θειούχων ορυκτών και επομένως θα μπορούσε να εφαρμοστεί η υδρομεταλλουργική τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί για την επεξεργασία αυτών των ορυκτών.

4.4.2.b Καθαρισμός με διαλύτες

Ο καθαρισμός του κάρβουνου με διαλύτες διαφέρει από την διαδικασία καθαρισμού με υδατικά διαλύματα στο ότι η ανθρακούχος αξία του κάρβουνου είναι αυτή που εξάγεται και μετατρέπεται σε ένα καθαρό στερεό καύσιμο. Οι πιθανοί αέριοι ρύποι είτε παραμένουν στο υπόλειμμα του καθαρισμού, είτε απομακρύνονται στην συνέχεια. Ο καθαρισμός με διαλύτες πρωτοεμφανίστηκε στις Η.Π.Α, με τον περιορισμένο στόχο να παραχθεί ένα χαμηλού εναλλακτικού κόστους προϊόν για τα αποθειωμένα υπολείμματα του πετρελαίου ή φυσικού αερίου για χρήση σε βραστήρες. Η χρησιμοποίησή τους για καθαρισμό του κάρβουνου, που προορίζεται για καύση σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας, κρίνεται ασύμφορη εξ'αρχής καθώς οι διεργασίες απαιτούν υψηλές πιέσεις, της τάξεως των 70 atm, που επιβαρύνουν το ενεργειακό κόστος.

4.4.2.c Επεξεργασία με λουτρά τηγμένων αλάτων

Η επεξεργασία σε λουτρά τηγμένων αλάτων έχει την δυνατότητα απομάκρυνσης του S, N_2 και των ορυκτών υλικών από το κάρβουνο. Αυτοί οι πιθανοί ρύποι μετατρέπονται σε ευδιάλυτα στο νερό άλατα, τα οποία απομακρύνονται από το κάρβουνο μέσα από μια σειρά διαδικασιών έκπλυσης με νερό. Για την εξαγωγή του FeS_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα λουτρό NaOH/KOH

σε διάφορες αναλογίες, που εξαρτώνται από την συγκέντρωση του θείου. Για παράδειγμα ένα κάρβουνο που προέρχεται από την περιοχή του Pittsburgh και το οποίο έχει επεξεργασθεί με μία από τις προηγούμενες μεθόδους, η αναλογία σε τηγμένο Na/KOH που απαιτείται για την διάλυση του πυρίτη, είναι 1:1. Πλήρης απομάκρυνση του πυρίτη επιτυγχάνεται με επεξεργασία ενός κομματιού κάρβουνου μικρότερου από 0,4mm με τέσσερα μέρη καυστικού σε θερμοκρασίες (150 ~ 250⁰C). Κάτω από τους 150⁰C δεν επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του S, μεταξύ των 250 και 400⁰C η απομάκρυνση γίνεται γρήγορη και ο χρόνος που απαιτείται είναι περίπου 5min [18]. Το οργανικό θείο δεν προσβάλλεται στο σύστημα.

Τέλος δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του κάρβουνου και οι οποίες μετατρέπουν το καύσιμο από στερεό σε υγρό ή αέριο είναι αυτές της υγροποίησης και αεριοποίησης αντίστοιχα.

4.5 Υγροποίηση του κάρβουνου

Υγρά καύσιμα μπορούν να παραχθούν από το κάρβουνο με τρεις κυρίως γενικές μεθόδους, την σύνθεση, πυρόλυση, υδρογόνωση. Όλες αυτές οι μέθοδοι απομακρύνουν το S, N₂, τέφρα σε μεγαλύτερη ή μικρότερη έκταση. Η απομάκρυνση αναφέρεται σε εκείνο το συστατικό το οποίο είτε απομακρύνεται εντελώς, είτε βρίσκεται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο υγροποιημένο καύσιμο.

Η σύνθεση αναφέρεται στην παραγωγή υδρογονανθράκων (σύνθεση Fischer-Tropsch) ή μεθανόλης μέσω καταλυτικής αντίδρασης CO και H₂ (αέριο σύνθεσης). Το αέριο σύνθεσης μπορεί να σχηματισθεί μέσω της εξαέρωσης του κάρβουνου με ατμό. Τα προϊόντα της σύνθεσης πρέπει να είναι ελεύθερα από S, N₂ καθώς και από άλλους ανεπιθύμητους ρύπους. Συνήθως αυτοί απομακρύνονται από κάποιο στάδιο καθαρισμού του αερίου, το οποίο ακολουθεί την εξαέρωση. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της παραγωγής με σύνθεση είναι το υψηλό κόστος.

Υγρά καύσιμα μπορούν να παραχθούν με χαμηλή απόδοση, περίπου το 25% του κάρβουνου που είναι απελευθερωμένο από υγρασία και τέφρα, μέσω πυρόλυσης (θέρμανση απουσία οξυγόνου). Εάν το υγρό που προκύπτει (σε μορφή πίσσας) επεξεργασθεί περαιτέρω τότε οι συγκεντρώσεις των ανεπιθύμητων συστατικών μπορούν να φθάσουν περίπου 0,1% S, 0,2~0,4% N₂, 0,01% τέφρα. Το υπολειπόμενο

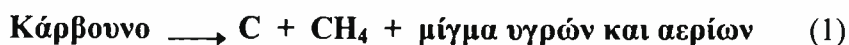
μέρος αυτών των ρύπων εμφανίζεται στο απανθρακωμένο παραπροϊόν. Το φιλτράρισμα αποτελεί ένα στάδιο κλειδί στη διεργασία και συνηθίζονται πολλοί χαμηλοί ρυθμοί φιλτραρίσματος.

Ο πιο συνηθέστερος τρόπος υγροποίησης που εφαρμόζεται είναι η υδρογόνωση. Όσο πιο υψηλή είναι η αναλογία του κάρβουνου που μετατρέπεται τόσο μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου αντιδρά. Τα προϊόντα δεν περιέχουν τέφρα και περιέχουν 0,1-0,5% S και περίπου 0,2-0,5% N₂, ενώ αν απαιτείται τα ποσοστά αυτά είναι δυνατόν να μειωθούν ακόμη σε 0,1 % ή λιγότερο, μέσω συμβατικών μεθόδων απόσταξης πετρελαίου. Τα εναπομείναντα προϊόντα περιέχουν 0,5-1,5% S και 0,1-1% τέφρα ακόμη και ύστερα από τον καθαρισμό μέσω φιλτραρίσματος. Η απομάκρυνση της τέφρας και επομένως του ορυκτού S (FeS₂ ο οποίος δεν έχει διασπασθεί στις συνθήκες υγροποίησης) από τα εναπομείναντα προϊόντα, αποτελεί ένα πρόβλημα των διαδικασιών υγροποίησης. Η διάθεση του κάρβουνου το οποίο δεν έχει μετατραπεί και το οποίο περιέχει υψηλό S και τέφρα, μπορεί να γίνει στις διεργασίες εξαέρωσης.

4.6 Εξαέρωση του κάρβουνου

Οι τεχνικές εξαέρωσης του κάρβουνου άρχισαν να αναπτύσσονται πριν την ανακάλυψη των μεγάλων κοιτασμάτων φυσικού αερίου και από τότε συνεχίζονται μέχρι και σήμερα. Οι μέθοδοι εξαερισμού που αναπτύσσονται παράγουν είτε ένα αέριο καύσιμο χαμηλής θερμογόνου δυνάμεως 5000 KJ/m³, είτε ενδιάμεσης 11000-24000 KJ/m³ ή ένα αέριο υψηλής θερμογόνου δυνάμεως ισοδύναμου με το φυσικό αέριο 37000 KJ/m³, το οποίο συχνά αναφέρεται ως συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas).

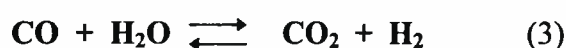
Οι διεργασίες που αποτελούν την εξαέρωση περιλαμβάνουν, α) προσθήκη O₂ (είτε καθαρού είτε μέσω αέρα) στον εξαερωτή, β) προσθήκη H₂ στον εξαερωτή, γ) πρόσδοση θερμότητας με κάποιο μέσο που θερμαίνεται εξωτερικά (συνήθως ατμός). Κατά την παραγωγή του χαμηλής και ενδιάμεσης θερμογόνου δυνάμεως αερίου καυσίμου η διεργασία αποτελείται από απομάκρυνση των πτητικών συστατικών του κάρβουνου.



Ο άνθρακας αντιδρά με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες σύμφωνα με την αντίδραση (2) . Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και η θερμότητα που απαιτείται παρέχεται καίγοντας ένα μέρος του κάρβουνου.



Παράλληλα λαμβάνει χώρα η αντίδραση του υδραερίου (3).



Επομένως τα προϊόντα αέρια είναι μίγμα H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , αδρανών όπως το N_2 και ακαθαρσίες. Με κατάλληλο καθαρισμό το αέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή ενέργειας, είτε για παραγωγή ισχύος, είτε για βιομηχανικές εφαρμογές. Το αν θα παραχθεί αέριο υψηλής ή χαμηλής θερμογόνου δύναμης εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση, το χρονικό διάστημα στο οποίο χρησιμοποιείται ο εξαερωτής και από το εάν το στάδιο της μεθανοποίησης για την παραγωγή του S.N.G είναι ενσωματωμένο στην διεργασία. Τα βήματα για τον καθαρισμό του αερίου είναι βασικά τα ίδια ανεξάρτητα από την μέθοδο εξαέρωσης.

Το αέριο μίγμα περνάει μέσα από κυκλώνες ώστε να απομακρυνθούν τα μικρά σωματίδια και η σκόνη. Στην συνέχεια εκπλένεται ώστε να απομακρυνθούν τα συμπυκνώσιμα συστατικά και έπειτα εάν χρειάζεται περνά από κάποια διαδικασία ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αναλογία H_2/CO για τον σχηματισμό CH_4 . Έπειτα το αέριο ρεύμα εκπλένεται με K_2CO_3 , μεθανόλη, ισοπροπανόλη ή κάποιο άλλο διαλύτη ώστε να απομακρυνθεί το CO_2 και το H_2S . Το οξείδιο του σιδήρου ή κάποιοι ισοδύναμοι απορροφητές αναπτύσσονται για την συγκράτηση των ποσοτήτων S που παραμένουν.

Οι διεργασίες εξαέρωσης του άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες, στις εμπορικά διαθέσιμες και στις προηγμένες μεθόδους. Εμπορικά διαθέσιμες είναι ο εξαερωτής Wellman-Galusha, ο Koppers-Totzek, ο Winker όπως και ο Lurgi. Οι προηγμένες μέθοδοι αναπτύσσονται ακόμα καθώς έχουν όλες απόδοση σε καύσιμο λιγότερο από 100 tn/d [18].

Οι διεργασίες αεριοποίησης καθώς και υγροποίησης επεξεργάζονται κυρίως καύσιμα υψηλής θερμογόνου δύναμης (λιθάνθρακες) και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο πάνω από 3% κ.β . Το κόστος λειτουργίας καθώς και επένδυσης αυτών των μονάδων είναι ιδιαίτερα υψηλό. Η εφαρμογή τους στον τομέα της παραγωγής ενέργειας προϋποθέτει και οι εγκαταστάσεις του σταθμού παραγωγής να είναι οι κατάλληλες.

ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καύση αποτελεί την κυριότερη διεργασία σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας, καθώς από αυτήν προκύπτουν τα τεράστια ποσά θερμότητας που εκμεταλλεύονται εν συνεχεία σε κλειστό κύκλωμα νερού-ατμού. Η καύση των γαιανθράκων πραγματοποιείται σε εστίες ή καμίνια και έχει το πλεονέκτημα να μην χρειάζεται παρά απλές μόνο εγκαταστάσεις, αλλά συνοδεύεται από πολύ χαμηλή απόδοση και από υψηλό βαθμό ρύπανσης του περιβάλλοντος. Για την βελτίωση της

απόδοσης και γενικότερα των μεθόδων καύσεως των γαιανθράκων, σήμερα εφαρμόζονται δύο μέθοδοι :

A) καύση υπό μορφή σκόνης

B) μέθοδος του ρευστοποιημένου στρώματος

A) Καύση υπό μορφή σκόνης

Κατά την μέθοδο αυτή ο άνθρακας κονιοποιείται μέχρις ότου το μέγεθος των κόκκων του κατά το δυνατόν να κυμαίνεται μεταξύ 75 και 300 μm και διοχετεύεται με ρεύμα αέρα σε καυστήρες που λειτουργούν, όπως και οι καυστήρες πετρελαίου, με τη μεγαλύτερη απόδοση καύσεως σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους καύσεως του άνθρακα, γιατί η χρησιμοποιούμενη περίσσεια αέρα είναι η μικρότερη δυνατή.

B) Μέθοδος ρευστοποιημένου στρώματος

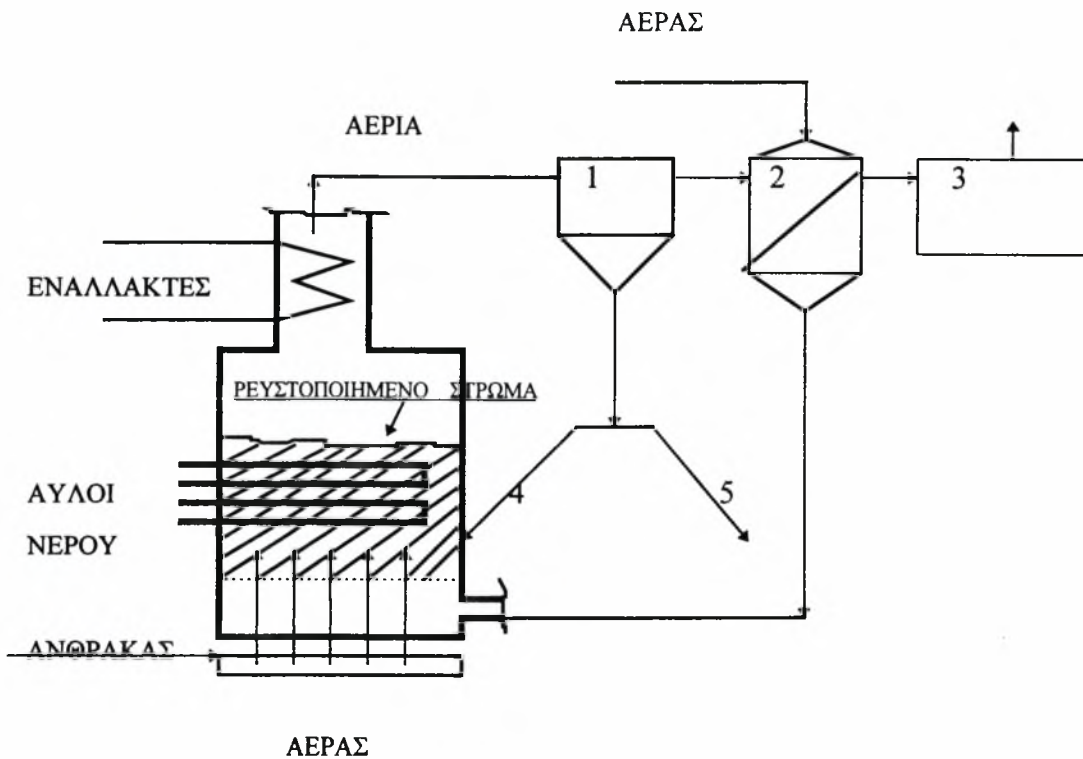
Η μέθοδος αυτή αποτελεί τη σύγχρονη τεχνολογία στον τομέα αξιοποίησης των γαιανθράκων για την παραγωγή ενέργειας και επιδιώκει :

1. Τη μείωση του κόστους των εγκαταστάσεων.
2. Τη δυνατότητα καύσεως μεγάλης ποικιλίας γαιανθράκων.
3. Καλύτερο έλεγχο ρυπάνσεως του περιβάλλοντος.

Η αρχή του ρευστοποιημένου στρώματος φαίνεται στο σχήμα 5.1 . Η εστία καύσης αποτελείται από μια σχάρα πάνω στην οποία υπάρχει στρώμα αδρανούς υλικού (π.χ. άμμου) υπό μορφή κόκκων δια των οποίων εμφυσάτε από κάτω αέρας μαζί με τον κονιοποιημένο άνθρακα. Αυξάνοντας την ταχύτητα του αέρα πετυχαίνουμε οι κόκκοι του αδρανούς υλικού να βρίσκονται σε στροβιλισμό και σε μια δυναμική ισορροπία, έχοντας την μορφή και τις ιδιότητες ζέοντος ρευστού.

Αν το υλικό αυτό θερμαίνεται, ο κονιοποιημένος άνθρακας που διοχετεύεται μαζί με τον αέρα καίγεται ταχύτατα και όλη η μάζα αποκτά μια ομοιόμορφη υψηλή θερμοκρασία. Το σύστημα αυτό αποτελεί την πιο απλή περίπτωση εστίας με

ρευστοποιημένο στρώμα που, αν και βρίσκεται ακόμη στο στάδιο μελέτης, βρίσκει ολοένα μεγαλύτερη εφαρμογή σε μονάδες παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα.



ΣΧΗΜΑ 5.1. Αρχή ρευστοποιημένου στρώματος

- 1) Συλλέκτης λεπτών κόκκων, 2) Θέρμανση αέρα
- 3) Συλλέκτης σκόνης, 4) Επαναφορά στην κύρια εστία
- 5) Σε ιδιαίτερο στρώμα.

Ο περιορισμός του διοξειδίου του θείου, που παράγεται κατά την καύση, πραγματοποιείται και στους δύο τρόπους καύσεως του άνθρακα με έγχυση κάποιου χημικού αντιδραστήριου, στον λέβητα, το οποίο μετατρέπει το SO_2 σε άλλη ένωση που δύναται να συλλεχθεί. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι και για τις δύο μεθόδους τα ίδια και περιλαμβάνουν ενώσεις όπως οξείδιο του ασβεστίου (CaO), οξείδιο του μαγνησίου (MgO), ασβεστόλιθο (CaCO_3), ανθρακική σόδα (Na_2CO_3) κ.α , καθώς και μίγματα αυτών. Όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια έχουν

την ικανότητα να εξουδετερώνουν το όξινο των αερίων λόγω των βασικών ιδιοτήτων τους. Αν ληφθεί η ικανότητα του καθαρού άσβεστου (CaO) ως μονάδα περίπου εξουδετερωτικής ικανότητας, τότε οι σχετικοί παράγοντες βασικότητας και κόστους των κυριότερων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται φαίνονται στον πίνακα 5.1 .

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1

Αντιπροσωπευτικοί παράγοντες βασικότητας και σχετικό κόστος αντιδραστηρίων εξουδετέρωσης οξέων [4]

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΒΑΣΙΚΟΤΗΤΑΣ	ΣΧΕΤΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ
ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ	CaO, MgO	1,12	γ
ΑΣΒΕΣΤΟΣ	CaO	0,96	γ
ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΗ ΥΜΓΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	Ca(OH) ₂ , MgO	0,88	γ
ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂	0,83	γ
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	Ca(OH) ₂	0,73	γ
ΚΑΥΣΤΙΚΗ ΣΟΔΑ	NaOH	0,70	α
ΔΟΛΟΜΙΤΙΟΜΕΝΟΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ	CaCO ₃ , MgCO ₃	0,58	δ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ	CaCO ₃	0,54	δ
ΑΝΘΡΑΚΙΚΗ ΣΟΔΑ	Na ₂ CO ₃	0,52	β

5.2 Δέσμευση του SO₂ κατά την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη.

Το καύσιμο όπως έχει αναφερθεί λαμβάνεται στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας από τα ορυχεία, περίπου σε μέγεθος καρδιού, και εναποτίθεται εκεί επιφανειακά. Στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας υφίσταται μία προεπεξεργασία για περαιτέρω μείωση του μεγέθους του σε ειδικούς σπαστήρες, οι οποίοι δύναται να περιορίσουν το μέγεθος αυτό στα 40 mm και στην συνέχεια διοχετεύεται στους τροφοδότες καυσίμου οι οποίοι είναι πάνω από τους μύλους και τους προμηθεύουν

α προς δ : ακριβότερο προς φθηνότερο

με καύσιμο. Οι μύλοι είναι επιφορτισμένοι με την λειτουργία της κονιοποίησης του καυσίμου πριν την εισαγωγή του στον χώρο της καύσης.

Η κονιοποίηση του καυσίμου επιφέρει:

Αύξηση της επιφάνειας της αντίδρασης και των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας και μάζας.

Μείωση του χρόνου της καύσης

Εντατική ξήρανση του κονιοποιημένου καυσίμου στον μύλο

Διαχωρισμό της τέφρας και των συστατικών που καίγονται

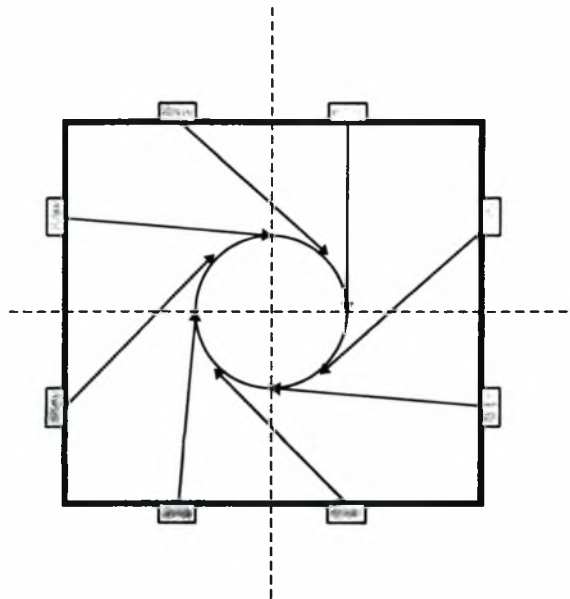
Καύση της σκόνης του καυσίμου σε αιώρηση, με μεγάλο όγκο φλόγας

Έλλειψη επαφής των καιγόμενων σωματιδίων του καυσίμου μεταξύ τους

Όλοι οι παραπάνω παράγοντες είναι πολύ σημαντικοί για την αποδοτικότερη καύση και επιβάλουν στους μύλους κονιοποίησης ενός Α.Η.Σ να πληρούν προϋποθέσεις για τις εξής τρεις διεργασίες:

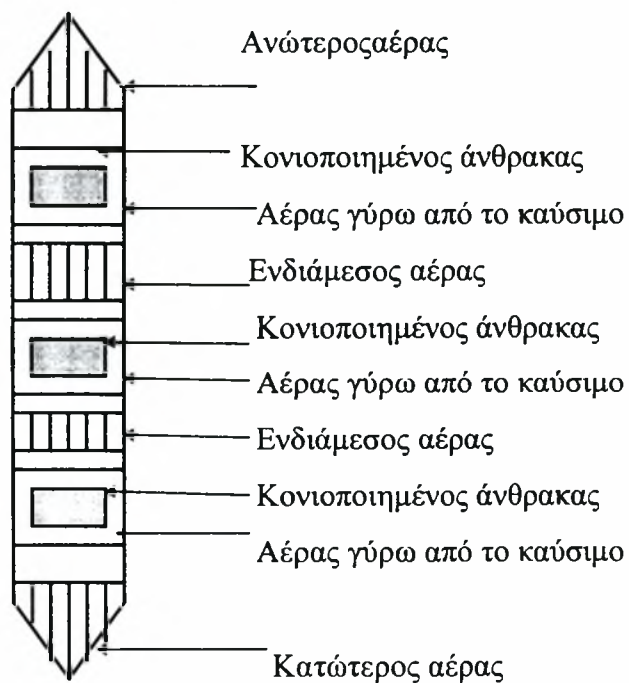
- Την κονιοποίηση του καυσίμου
- Την ατμοποίηση της υγρασίας του καυσίμου
- Την ομοιογενή ανάμειξη των διαφορετικών ιδιοτήτων του καυσίμου

Η ατμοποίηση της υγρασίας του καυσίμου επιτυγχάνεται με αναρρόφηση καυσαερίων από τον λέβητα θερμοκρασίας 800~1200⁰C, ενώ η κονιοποίηση στους μύλους της 4ης μονάδας του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας πραγματοποιείται με περιστρεφόμενα σφυριά. Το καύσιμο στην συνέχεια εισάγεται δια μέσω των καυστήρων στην εστία καύσης. Η εστία της καύσης όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1 του κεφαλαίου 2 είναι πρισματικού σχήματος και διαθέτει στην βάση της μια χοάνη, για την συλλογή της τέφρας που δεν παρασύρεται από τα καυσαέρια. Οι καυστήρες είναι περιφερειακά τοποθετημένοι και η διάταξή τους είναι τέτοια ούτως ώστε η τροφοδοσία του καυσίμου να πραγματοποιείται επαπτομενικά ενός νοητού κύκλου στο κέντρο της εστίας, για τον καλύτερο στροβιλισμό του, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.2 .



ΣΧΗΜΑ 5.2 Διάταξη καυστήρων σε εγκάρσια τομή του θαλάμου καύσης

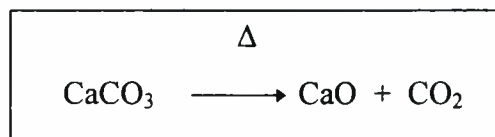
Οι καυστήρες αυτοί επιτυγχάνουν την ανάμειξη του αέρα με το καύσιμο διοχετεύοντας τον αέρα σε ομορροή και περιφερειακά της δέσμης του καυσίμου όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3 . Οι καυστήρες αυτοί ονομάζονται παράλληλης δέσμης.



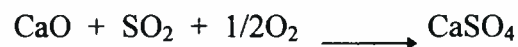
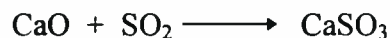
ΣΧΗΜΑ 5.3 Καυστήρας στερεού καυσίμου παράλληλης δέσμης

Η έγχυση κάποιου από τα παραπάνω αντιδραστήρια, για τον περιορισμό του SO₂ που παράγεται κατά την καύση, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με ανάλογους καυστήρες που θα είναι τοποθετημένοι κάτω από αυτούς του καυσίμου ούτως ώστε η ανάμειξη με το καύσιμο να είναι καλύτερη. Η έγχυση γίνεται με την βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και τα αντιδραστήρια συνήθως είναι με την μορφή σκόνης.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται κονιοποιημένος ασβεστόλιθος ως μέσω συγκράτησης του διοξειδίου του θείου, αυτός διασπάται στην υψηλή θερμοκρασία της εστίας, περίπου 1000 έως 1200⁰C , σε άσβεστο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση.



Στη συνέχεια το CaO αντιδρά με το SO₂ για να σχηματίσει στερεό CaSO₃ ή CaSO₄ .



Αν υποθεθεί ότι πραγματοποιείται ολοκληρωτική μετατροπή σε CaSO₃ , τότε για παραγόμενα 4377,6 kg/h SO₂ (εκπομπές 4ης μονάδας) η ποσότητα της άσβεστου που απαιτείται για την συγκράτηση του SO₂ θα είναι :

$$4377,6 \times \frac{56}{64} \times \frac{1}{1} = 3830 \text{ kg/h}$$

$$\underline{\text{MB}(\text{CaO})=56, \text{MB}(\text{SO}_2)=64}$$

και η παραγόμενη ποσότητα θειώδους ασβεστίου :

$$4377,6 \times \frac{120}{64} \times \frac{1}{1} = 8208 \text{ kg/h CaSO}_3$$

$$\underline{\text{MB}(\text{CaSO}_3)= 120}$$



Επειδή κατά την διάσπαση του ασβεστόλιθου 1mol αυτού δίνει 1mol CaO , η ποσότητα του ασβεστόλιθου που απαιτείται αρχικά θα είναι.

$$3830 \times \frac{100}{56} \times \frac{1}{1} = 6840 \text{ kg/h CaCO}_3$$

$$\underline{\text{MB}(\text{CaCO}_3)= 100}$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα αυτή είναι η θεωρητικά υπολογιζόμενη χωρίς να ληφθεί υπόψη η περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου σε αδρανή, όπως και του πολύ σημαντικού γεγονότος ότι ο ασβεστόλιθος είναι στερεό ενώ το SO₂ αέριο. Αυτό αποτελεί και ένα από τα προβλήματα της μεθόδου καθώς αν εισαχθούν 6840 kg/h ασβεστόλιθου, αυτά δεν θα συγκρατήσουν 4377,6 kg/h SO₂ , που ήταν και η βάση του υπολογισμού. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν αντιδρά όλη η ποσότητα του ασβεστόλιθου με το SO₂ επειδή μόνο η επιφάνεια των σωματιδίων του CaO έρχεται σε επαφή με την αέρια φάση. Έτσι απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες από αυτήν αν είναι επιθυμητό να συγκρατηθεί όλη η ποσότητα του SO₂ .

Αν υποτεθεί ότι η μισή ποσότητα ασβεστόλιθου αντιδρά τότε το ποσό που πρέπει να εισαχθεί θα είναι $6840 \times 2 = 13680 \text{ kg/h}$. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται και με την χρησιμοποίηση άλλων αντιδραστηρίων, που δύναται να εισαχθούν ανάλογα, καθώς όλα είναι σε στερεά μορφή. Τα στερεά προϊόντα που παράγονται παρασύρονται από την ροή των καυσαερίων και συλλέγονται μαζί με την τέφρα στα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Το CaSO₄ είναι γνωστό και σαν γύψος και η τέφρα που το περιέχει είναι δυνατόν να διατεθεί για την παραγωγή τσιμέντου. Η διάθεση αυτή επιβάλλεται για την χρησιμοποίηση αυτής της τεχνολογίας καθώς οι ποσότητες που λαμβάνονται είναι αρκετά υψηλές. Επίσης υψηλές όμως είναι και οι παροχές CaCO₃ που απαιτούνται. Ο Ελλαδικός χώρος, όσον αφορά αυτή την παράμετρο, είναι προνομιούχος καθώς ο ασβεστόλιθος είναι διαθέσιμη ύλη σε όλη την επικράτεια και η τιμή του για βιομηχανική χρήση κρίνεται πολύ ικανοποιητική, αφού είναι κάτω από τις 20000 δρχ/tn .

Πάντως ο βαθμός απόδοσης της μεθόδου ξεπερνά το 90% απομακρυνόμενου διοξειδίου του θείου και το 98% της αιωρούμενης σκόνης. Το τελευταίο είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι σύγχρονοι ατμολέβητες. Οι

υψηλές θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στους σύγχρονους ατμολέβητες μεταφράζονται σε θερμοκρασίες των αυλών υπερθέρμου ή αναθέρμου ατμού πάνω από τους 600⁰C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι δυνατόν η ιπτάμενη τέφρα να λιώσει καθώς έχει ένα εύρος θερμοκρασιών τήξης 550~900⁰C. Η τέφρα που επικάθεται στους αγωγούς αυτούς, εάν οι θερμοκρασίες είναι αρκετά υψηλές, τήκεται και παραμένει πάνω τους. Η λιωμένη τέφρα έχει κολλώδη μορφή και σχηματίζει επικαθίσεις όλο και πιο ογκώδεις που μοιάζουν πολλές φορές σαν μεγάλες φωλιές χελιδονιών.

Το κολλώδες αυτό μίγμα της τέφρας εκτός από την διαβρωτική του δράση πάνω στους αγωγούς παρουσιάζει τρία ακόμη μειονεκτήματα:

- ◇ Καλύπτει με ένα στρώμα επικαθίσεων την επιφάνεια του εναλλάκτη θερμότητας και έτσι ελαττώνει την μεταφορά της θερμότητας, μεταξύ καυσαερίων και ατμού.
- ◇ Επιταχύνει τον μετασχηματισμό του SO₂ σε SO₃ πράγμα που ευνοεί την διάβρωση σε χαμηλές θερμοκρασίες, που θα συναντήσουν τα καυσαέρια στην πορεία τους, όπως στους προθερμαντές αέρα.
- ◇ Ελάττωση της επιφάνειας διόδου των καυσαερίων. Αυτό οδηγεί σε μία αύξηση των απωλειών μέσα στο κύκλωμα των καυσαερίων, που μεταφράζεται σε μία αύξηση της ισχύος που απορροφά ο ανεμιστήρας αναρρόφησης καυσαερίων.

Η έγχυση κάποιων από τα παραπάνω αντιδραστήρια πέρα από την απομάκρυνση του SO₂ , επιτελεί ένα ακόμη έργο, καθώς αυξάνει το σημείο τήξης της τέφρας και παρεμποδίζει έτσι την επικαθιση της επάνω στους αγωγούς του λέβητα. Έτσι η τέφρα παρασύρεται ευκολότερα από την ροή των καυσαερίων.

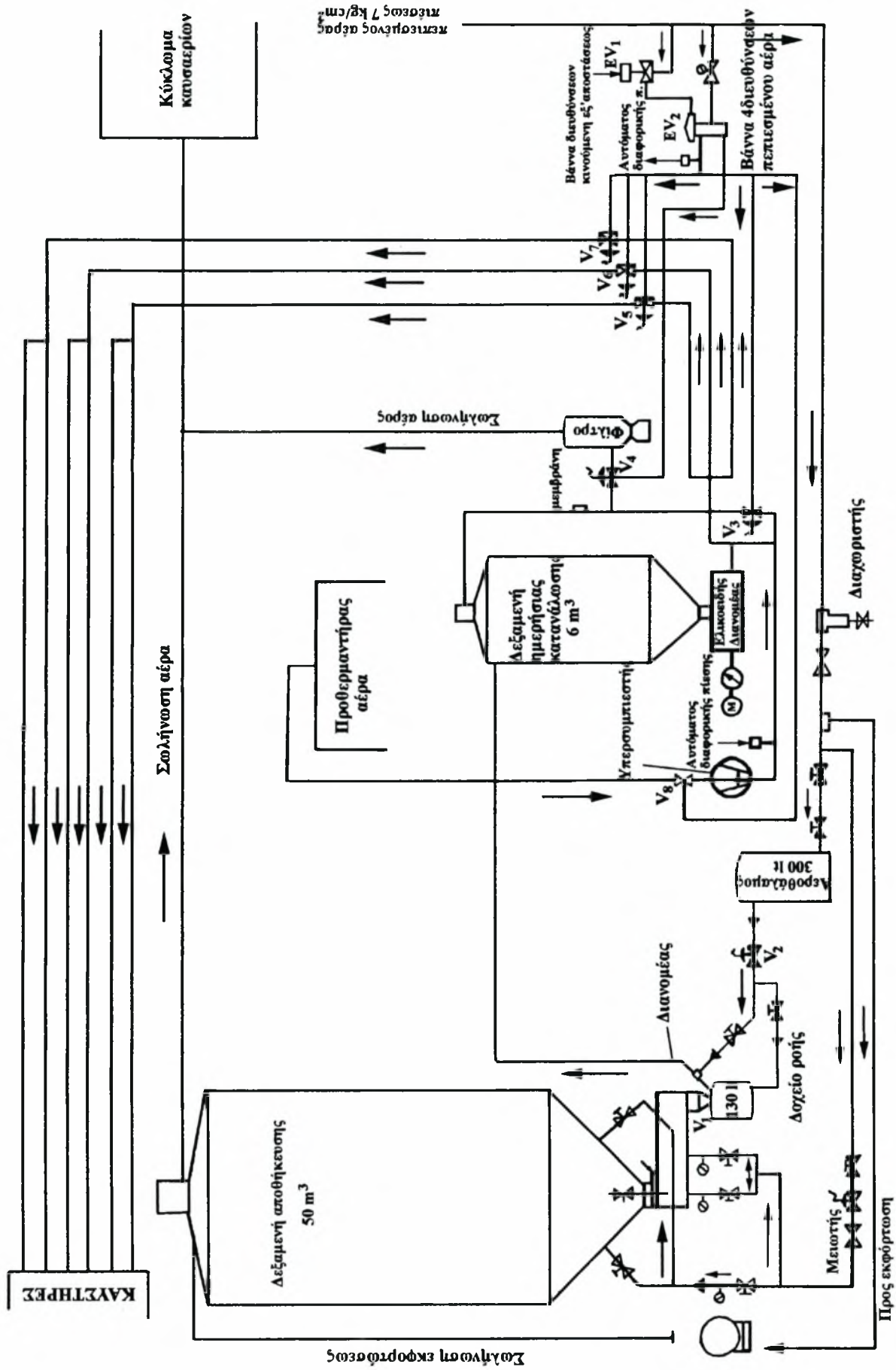
Επίσης ένα πολύ συχνά χρησιμοποιούμενο μέσο έγχυσης είναι ο δολομίτης, ο οποίος είναι και ο σχετικά ανταγωνιστικότερος ως προς τον ασβεστόλιθο. Ο δολομίτης περιέχει στο μεγαλύτερο μέρος του οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου και η πυκνότητα του είναι 2800 kg/m³ . Μία τέτοια εγκατάσταση εγχύσεως δολομίτη λειτουργεί στον σταθμό SAINT-OUEN της Γαλλίας. Ο δολομίτης εγχέεται στον φλογοθάλαμο με έξι προφύσια τοποθετημένα κάτω από κάθε καυστήρα. Αναμειγνύεται με τα καυσαέρια συγκρατώντας το SO₂ , ενώ παράλληλα προσκρούει στις επιφάνειες των εναλλακτών περιορίζοντας το

φαινόμενο των επικαθίσεων. Ως προς την τελευταία λειτουργία της εγχύσεως ο τρόπος αυτός παρουσιάζει δύο μειονεκτήματα:

- 1) Προστατεύεται μόνο το μέρος των αυλών επί των οποίων προσκρούει η ροή των καυσαερίων
- 2) Μια σημαντική ποσότητα του δολομίτη δεν συναντά τους αυλούς και χάνεται

Ο δολομίτης σε μορφή σκόνης μεταφέρεται στο εργοστάσιο με διάφορα μεταφορικά μέσα. Εκφορτώνεται με την βοήθεια πεπιεσμένου αέρα πίεσεως 2 bar σε μία αποθηκευτική δεξαμενή χωρητικότητας 50 m³ (σχήμα 5.4) [27]. Η μεταφορά του δολομίτη στην δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης γίνεται με διακόπτες αλλά αυτόματα. Η εντολή έναρξης πλήρωσης και διακοπής δίνεται από τους δείκτες χαμηλής και υψηλής στάθμης της δεξαμενής ημερήσιας κατανάλωσης. Όλη η διάταξη της μεταφοράς αυτής περιλαμβάνει το τάμπερ απομόνωσης, τον πνευματικής λειτουργίας διανομέα και το δοχείο ροής αερίων περιεκτικότητας 130 lt. Το δοχείο αυτό φέρει στην βάση του πορώδη στοιχείο.

Όταν υπάρξει ζήτηση, από τον δείκτη χαμηλής στάθμης της δεξαμενής ημερήσιας κατανάλωσης, ενώ η στάθμη του δολομίτη στην δεξαμενή αποθήκευσης καλύπτει τον δείκτη χαμηλής στάθμης, ανοίγει η βάννα τροφοδότησης V₁ του δοχείου ροής επί 15 sec περίπου, δηλαδή όσο χρόνο χρειάζεται για να γεμίσει το δοχείο. Μόλις κλείσει η βάννα V₁ ανοίγει αυτομάτως με πεπιεσμένο αέρα η βάννα V₂ και ο πεπιεσμένος αέρας από το δίκτυο, εισέρχεται στα πορώδη στοιχεία του δοχείου και παρασύρει τον δολομίτη στον σωλήνα καταθλίψεως. Μόλις το δοχείο αδειάσει, ακολουθεί μία πτώση πίεσης η οποία επηρεάζει τον αυτόματο διαφορικής πίεσεως. Αυτός δίνει τότε εντολή και κλείνει η βάννα παροχής αέρα. Αυτή η σειρά λειτουργίας επαναλαμβάνεται σε έναν νέο κύκλο πλήρωσεως της δεξαμενής ημερήσιας κατανάλωσης, ο δε αυτοματισμός της πλήρωσεως είναι ανεξάρτητος της λειτουργίας της όλης εγκατάστασης. Η παροχή της μεταφοράς αυτής είναι της τάξεως των 5 m³/h για μια παροχή αέρα 3 Nm³/min.



ΣΧΗΜΑ 5.4 Εγκατάσταση εγγύσεως δολομίτη στον σταθμό SAINT-OUEN της Γαλλίας

Ο πεπιεσμένος αέρας που χρησιμοποιείται για την πλήρωση της δεξαμενής ημερήσιας κατανάλωσης οδηγείται, είτε μέσα στο κύκλωμα των καυσαερίων στην περίπτωση που δεν λειτουργεί η εγκατάσταση, είτε μέσα στον σωλήνα μεταφοράς του δολομίτη προς τους εγχυτήρες στην περίπτωση που λειτουργεί η εγκατάσταση. Όταν ο πεπιεσμένος αέρας οδηγείται προς το κύκλωμα των καυσαερίων διέρχεται πρώτα από ένα φίλτρο, στο οποίο κατακρατείται ο δολομίτης που παρασύρει ο αέρας κατά την ροή του.

Η αλλαγή διευθύνσεως του πεπιεσμένου αέρα πραγματοποιείται με τις δύο βάννες επίσης με πεπιεσμένο αέρα V_3 , V_4 , που παίρνουν εντολή από την εξ' αποστάσεως κινούμενη βάννα EV_1 . Η βάννα αυτή διαθέτει ένα σερβομοτέρ, το οποίο όταν τεθεί υπό τάση εκτελεί μία περιστροφή 180° σε 25 sec και μετά σταματάει αυτόματα. Ο πεπιεσμένος αέρας από το δίκτυο οδηγείται έτσι στην μεμβράνη της βάννας EV_2 . Η βάννα αυτή είναι τεσσάρων διευθύνσεων και δίνει εντολές για το άνοιγμα των τριών βαννών V_5 , V_6 , V_7 , τροφοδοτήσεως για την έγχυση του δολομίτη, για το άνοιγμα της βάννας V_8 αναρρόφησης του υπερσυμπιεστή, το άνοιγμα της βάννας V_3 της σωλήνωσης εξισορρόπησης των πιέσεων του αέρα και το κλείσιμο της βάννας V_4 διαφυγής του αέρα μεταφοράς του δολομίτη.

Ακολούθως ο υπερσυμπιεστής μπαίνει σε λειτουργία. Όταν δημιουργηθεί μία ικανοποιητική πίεση αέρα διακόπτει την επενέργεια των δύο ρυθμιστών διαφορικής πίεσης που είναι τοποθετημένοι στην σωλήνωση του υπερθλίπτου αέρα και στην σωλήνωση του πεπιεσμένου αέρα και το μοτέρ που κινεί τον ελικοειδή διανομέα θα τεθεί σε κίνηση, με έναν μεταχρονισμό 10 δευτερολέπτων.

Έτσι αρχίζει η λειτουργία εγχύσεως του δολομίτη μέσα στον λέβητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ελικοειδή διανομέα, που προσδιορίζει την παροχή του δολομίτη, μπορεί να μεταβάλλεται με την βοήθεια ενός σερβομοτέρ. Η εξασφάλιση της κανονικής ροής του δολομίτη, επιτυγχάνεται με την εξίσωση των πιέσεων στην κορυφή και στην βάση του δοχείου ημερήσιας κατανάλωσης. Στον σωλήνα εξισορρόπησης των πιέσεων είναι τοποθετημένη γ' αυτό μία μεμβράνη ασφαλείας.

5.3 Δέσμευση του SO₂ κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη

Αν σε ήδη εγκαταστημένους σταθμούς παραγωγής ενέργειας η εφαρμογή της τεχνολογίας της εγχύσεως, κάποιου χημικού αντιδραστηρίου για τον περιορισμό των εκπομπών SO₂, επιβάλει μερική τροποποίηση των εγκαταστάσεων καύσης, η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη είναι αδύνατο να υιοθετηθεί καθώς τόσο η μορφή του λέβητα, όσο και των βοηθητικών του συστημάτων είναι εντελώς διαφορετική. Η εφαρμογή της είναι δυνατή σε μονάδες υπό κατασκευή και αποτελεί παράγοντα χαρακτηρισμού αυτών των μονάδων.

Τα πρώτα βήματα στην ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών καύσης άνθρακα ξεκίνησαν στην Μ. Βρετανία κατά την διάρκεια του 1960, ενώ έτυχαν ιδιαίτερης ανάπτυξης μετά την ενεργειακή κρίση του 1973 και σε άλλες χώρες όπως η Η.Π.Α και η Γερμανία. Αρχικά η δραστηριότητα τους περιοριζόνταν σε επίπεδο ινστιτούτων, καθώς και βιομηχανικών διεργασιών. Σήμερα όμως έχουν καθιερωθεί στον τομέα της παραγωγής ενέργειας, ο οποίος και θεωρείται αιχμής τεχνολογικά.

Οι εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Καύση σε ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη
- Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση

5.3.1 Ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη

Η ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Κάρβουνο και κάποιο απορροφητικό αντιδραστήριο από αυτά που έχουν αναφερθεί, π.χ ασβεστόλιθος, προσάγονται στην κλίνη που γενικά το λειτουργικό διάγραμμα της οποίας έχει την μορφή του σχήματος 5.1 .

Ο αέρας εισέρχεται μέσω μιας πλάκας διανομής και κονιορτοποιημένος άνθρακας, μαζί με κάποιο μέσο συγκράτησης του SO₂ εγχύεται απ'ευθείας μέσα στην κλίνη ή από τροφοδότες πάνω από την κλίνη. Σε κάθε δεδομένη στιγμή η κλίνη περιέχει τέφρα, ένα μικρό απόθεμα άνθρακα 0,5~2% του υλικού της κλίνης και σωματίδια απορροφητικά ή σουλφωμένα (που έχουν κατακρατήσει το SO₂). Το

υλικό της κλίνης αναταράσσεται και βάζετε σε κίνηση από την ροή του αέρα προς τα επάνω, μέσο του διανομέα, σε επιφανειακές ταχύτητες από (0,6 έως 4 m/s). Η τυρβώδης και επανακυκλοφορούμενη κίνηση της κλίνης παρέχει καλή ανάμειξη.

Η θερμότητα που διαφεύγει στην κλίνη απορροφάται από κρύους σωλήνες στα τοιχώματα και μέσα στην κλίνη, ενώ η θερμότητα των προϊόντων της καύσης απορροφάται από σωλήνες μεταφοράς θερμότητας πάνω από την κλίνη. Όλοι αυτοί οι σωλήνες αποτελούν το κύκλωμα νερού-ατμού της εγκατάστασης.

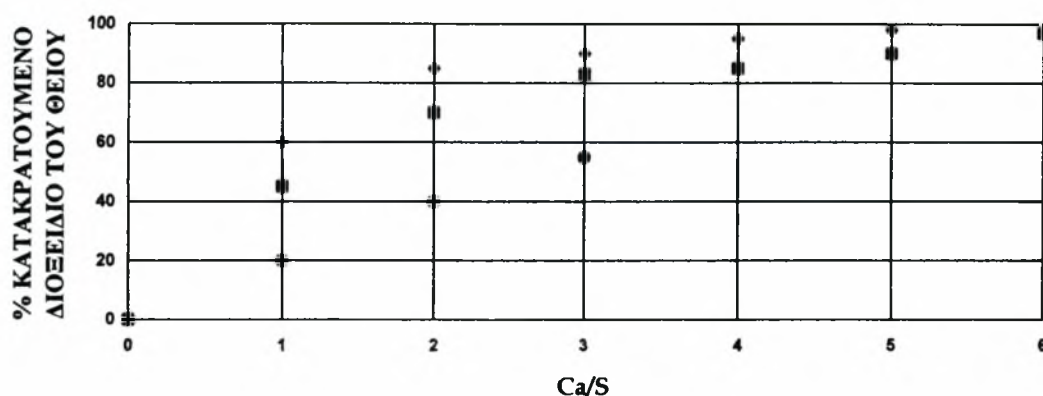
Μια εγκατάσταση ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης (**Atmospheric Fluidized Bed Combustion**), αποτελείται από μερικά υποσυστήματα όπως α) αποδέκτη, αποθηκευτικό χώρο και προετοιμασία του καυσίμου και του απορροφητικού, β) τροφοδότες στερεών, γ) καυστήρες, συμπεριλαμβανομένων και απομακρυντές των υλικών που καταναλώνονται στην κλίνη, δ) απομακρυντές σωματιδίων από τα καυσαέρια. Δύο σημαντικές θεωρήσεις σε μία ρευστοποιημένη κλίνη είναι η κατάλληλη χρησιμοποίηση του άνθρακα και η απόδοση του απορροφητικού (απομάκρυνση του SO₂). Μερικές αλληλοεξαρτώμενες μεταβλητές καθορίζουν την εξέλιξη των δύο αυτών λειτουργιών. Η απόδοση του καυστήρα αναμένεται να μεταβάλλεται με αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας, διαφορετικούς συνδυασμούς του άνθρακα και του απορροφητικού και σχεδιαστικά χαρακτηριστικά όπως αυτά του καυστήρα, του διανομέα, του εναλλάκτη, καθώς και η γεωμετρία της κλίνης.

Ο σχεδιασμός ωστόσο μιας κλίνης AFBC απαιτεί ταυτόχρονη εξέταση όλων αυτών των μεταβλητών για να επιτευχθεί η επιθυμητή απόδοση. Αυτές οι αλληλοεξαρτώμενες μεταβλητές είναι που θα καθορίσουν το όριο στο οποίο ο καυστήρας θα συναντήσει τις απαιτήσεις της παραγωγής θερμότητας. Προσθετικά σπουδαία χαρακτηριστικά απόδοσης είναι η απελευθέρωση θερμότητας, οι ρυθμοί μετάδοσης της θερμότητας, καθώς και οι εκπομπές NO_x .

Όσον αφορά την συγκράτηση του SO₂ , είναι παράγοντας χαρακτηρισμού των διεργασιών ρευστοποιημένης κλίνης. Το διοξείδιο του θείου που παράγεται από την καύση του άνθρακα παρουσία O₂ μέσα στην κλίνη, αντιδρά με το απορροφητικό αντιδραστήριο κατά τον ίδιο τρόπο όπως και στον προηγούμενο τρόπο καύσης, παράγοντας ένα στερεό σουλφίδιο στην κλίνη (αν χρησιμοποιηθεί ασβεστόλιθος π.χ προκύπτει ο γύψος CaSO₄). Οι εκπομπές SO₂ μ'αυτόν τον τρόπο ελέγχονται στο

δοχείο καύσης από μόνες τους, περιορίζοντας την ανάγκη για τον καθαρισμό του εξερχόμενου SO₂ από τα καυσαέρια.

Η κατακράτηση του SO₂ εξαρτάται από έναν αριθμό σχεδιαστικών και λειτουργικών μεταβλητών, όπως και από το απορροφητικό μέσο που χρησιμοποιείται. Μία βασική μεταβλητή η οποία μπορεί να ελεγχθεί είναι π.χ ο λόγος των $\frac{\text{mole Ca}}{\text{mole S}}$. Επίσης μεγάλης σημασίας είναι η θερμοκρασία της κλίνης, από την στιγμή που η αντίδραση του SO₂ με το απορροφητικό είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη, σχήμα 5.5.



ΣΧΗΜΑ 5.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συγκρατούμενου SO₂ για διάφορες τιμές του λόγου Ca/S [7].

(◆ Στους 843 °C, ■ 871 °C, ● 926 °C)

Παρατηρείται ότι μια βέλτιστη θερμοκρασία για την συγκράτηση του SO₂ είναι 843°C. Γενικά το εύρος θερμοκρασιών από 800–900 °C είναι αυτό όπου οι αντιδράσεις των απορροφητικών με το διοξείδιο του θείου παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αποδοτικότητα.

Αυξάνοντας περαιτέρω τον λόγο $\frac{\text{Ca}}{\text{S}}$, αυξάνεται η συγκράτηση του SO₂ αλλά είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιηθεί η πρόσθεση Ca επειδή αυτό επιφέρει μεγαλύτερο κόστος, παρασιτικό χάσιμο θερμότητας, από την θέρμανση αυτής της

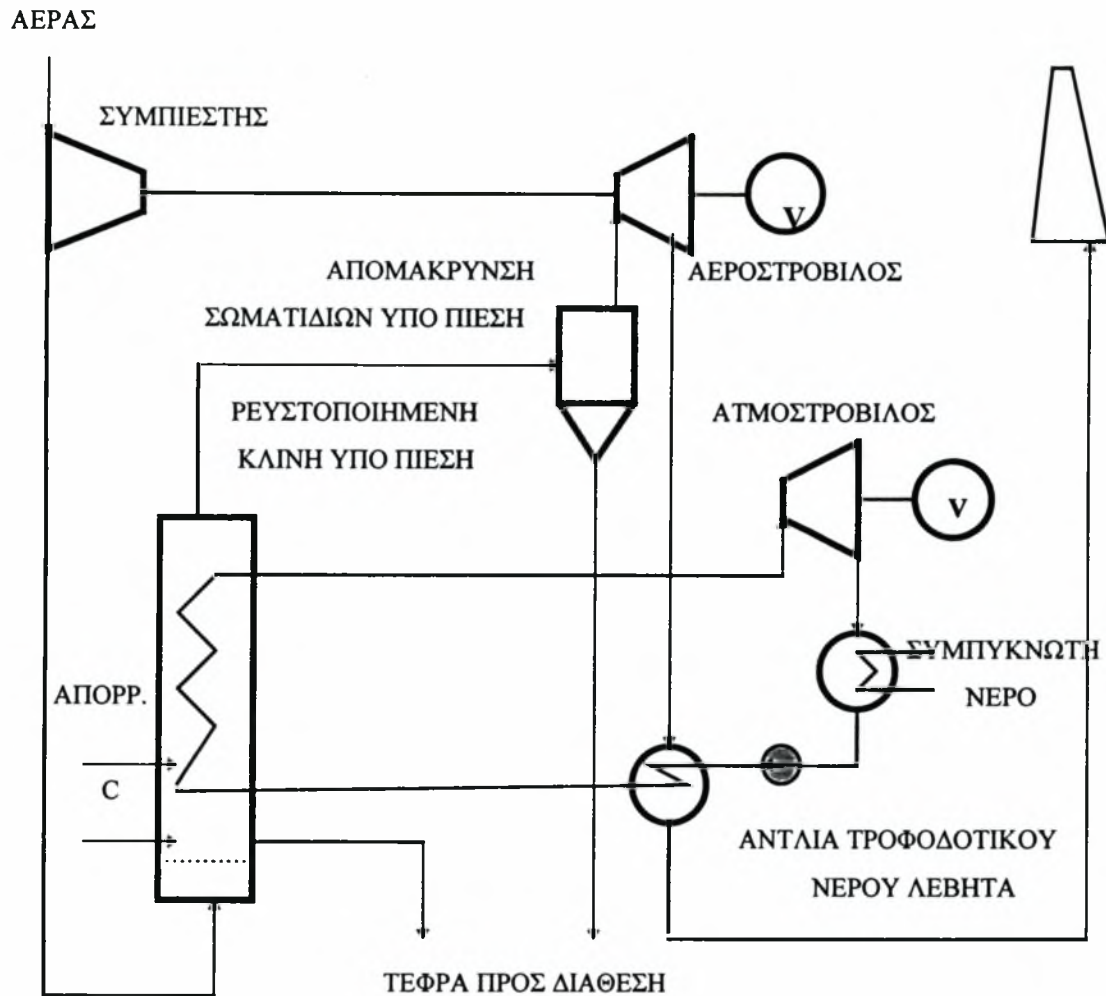
ποσότητας και αυξημένα προβλήματα εναποθέσεων. Άλλες μεταβλητές που επιδρούν στην συγκράτηση του διοξειδίου του θείου είναι το βάθος της κλίνης και η ταχύτητα του αέρα. Μεγαλύτερα βάθη κλίνης επιτρέπουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των αερίων, δηλαδή μεγαλύτερο χρόνο επαφής με το απορροφητικό και με αυτόν τον τρόπο αυξάνουν την συγκράτηση του SO₂. Επίσης το ίδιο αποτέλεσμα έχουν και οι χαμηλές ταχύτητες του αέρα μέσα στην κλίνη.

Όλες αυτές οι μεταβλητές, καθώς και οι άλλοι παράγοντες σχεδιασμού καύση του άνθρακα, μεταφορά θερμότητας, εκπομπές NO_x, κόστος κ.α λαμβάνονται υπόψη στον σχεδιασμό μιας κλίνης AFBC. Οι καυστήρες αυτοί μπορούν να απομακρύνουν πάνω από το 90% του παραγόμενου SO₂. Η τεχνολογία αυτή έχει δοκιμαστεί πολύ στην πράξη για διάφορα καύσιμα και τέτοιες εστίες αποτελούν σήμερα ασφαλή συστήματα μέχρι 500 tn/h ατμού (δηλαδή 150 MW), ενώ έχουν πλήρως μελετηθεί εστίες για παραγωγή 1000 tn/h ατμού. Περίπου 160 τέτοιες μονάδες λειτουργούσαν ή είχαν παραγγελθεί μέχρι το τέλος του 1990 παγκοσμίως [25].

5.3.2 Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση

Το τελευταίο άλμα στην εξέλιξη των ρευστοποιημένων κλινών αποτελούν οι εστίες που λειτουργούν υπό πίεση με σταθερό ή ανακυκλούμενο στρώμα. Μια τέτοια διάταξη φαίνεται στο σχήμα 5.6.

Στόχος αυτών των εστιών είναι να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμένο κύκλωμα αεροστροβίλων-ατμοστροβίλων. Το κάρβουνο καίγεται σε ρευστοποιημένη κλίνη σε πιέσεις 10~20 bar και θερμοκρασίες 800~900 °C. Οι εκπομπές SO₂ ελέγχονται με έγχυση κάποιου από τα γνωστά απορροφητικά αντιδραστήρια, μαζί με το καύσιμο στον λέβητα. Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι οι θερμοκρασίες εισόδου στον αεροστρόβιλο είναι περίπου 800 έως 900 °C που είναι ιδιαίτερα χαμηλές για την σύγχρονη τεχνολογία αεροστροβίλων. Σε τέτοιες θερμοκρασίες όμως τα καυσαέρια μπορούν να καθαριστούν πριν μπουν στο στρόβιλο και έτσι να αποφευχθούν προβλήματα μηχανικής διάβρωσης των πτερυγίων του αεροστροβίλου λόγω της υψηλής φόρτισης των καυσαερίων σε σκόνη. Τέτοιοι σταθμοί μπορούν να επιτύχουν κατά 2~3 μονάδες καλύτερους βαθμούς απόδοσης συγκριτικά με τους συμβατικούς σταθμούς [25].



ΣΧΗΜΑ 5.6 Διάταξη ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση

Ο βαθμός αποθείωσης των καυσαερίων και εδώ είναι δυνατόν να ξεπεράσει το 90% , ενώ οι αντιδράσεις που επιτελούν αυτή τη λειτουργία είναι ανάλογες με αυτές που μελετήθηκαν στην καύση κονιορτοποιημένου καυσίμου. Ενώ οι ατμοσφαιρικές κλίνες αποτελούν δοκιμασμένη τεχνολογία, οι πιεστικές τώρα εξελίσσονται. Ήδη αρκετές βρίσκονται σε λειτουργία π.χ. στην Σουηδία (2 μονάδες), στις Η.Π.Α, στην Ισπανία και στην Ιαπωνία.

Σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας υπό ανέγερση η αρχή του ρευστοποιημένου στρώματος αποτελεί μία πολύ ανταγωνιστική τεχνολογία συγκριτικά με τους συμβατικούς λέβητες. Μερικά από τα δυναμικά πλεονεκτήματα των ρευστοποιημένων κλινών σε σχέση με τους λέβητες κονιορτοποιημένου καυσίμου είναι:

1. Χαμηλές θερμοκρασίες της κλίνης μέχρι $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, το οποίο σημαίνει, α) λιγότερες θερμικές εκπομπές NO_x , β) λιγότερα προβλήματα από την συσσωμάτωση της τέφρας, γ) καλύτερη δράση των μέσων συγκράτησης του SO_2 .
2. Υψηλούς ρυθμούς μετάδοσης θερμότητας, που είναι συνέπεια των υψηλών συντελεστών μετάδοσης θερμότητας μεταξύ της κλίνης και των σωλήνων που εμβαπτίζονται στην κλίνη, της τάξης των $280\text{ W/m}^2\text{K}$ σε σχέση με τα $85\text{ W/m}^2\text{K}$ των συμβατικών λεβήτων .
3. Υψηλούς ρυθμούς απελευθέρωσης ογκομετρικής ενέργειας της τάξης των $5,2\text{ MW/m}^3$ συγκρινόμενα με τα $0,2\text{ MW/m}^3$ συμβατικού λέβητα κονιορτοποιημένου καυσίμου [7],[16].

Μερικά από τα προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει η μέθοδος είναι η προστασία των επιφανειών συναλλαγής καθώς αυτοί βρίσκονται υπό συνθήκες συνεχούς αμμοβολής και φθείρονται. Η διακίνηση της τέφρας και του αδρανούς υλικού που επιβαρύνει την εγκατάσταση, καθώς επίσης και η αύξηση της παραγόμενης ισχύος ούτως ώστε να καθιστούν ανταγωνιστικοί.

Η αντιμετώπιση των παραγόμενων ποσοτήτων SO_2 δεν είναι ο καθοριστικός παράγοντας επιλογής της μεθόδου καύσεως. Και οι δύο τεχνολογίες αντιμετωπίζουν ικανοποιητικά το πρόβλημα. Τα απορροφητικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται και φαίνονται στον πίνακα 5.1 περιορίζουν όλα αρκετά αποδοτικά τις εκπομπές SO_2 και χωρίς να σχηματίζουν περαιτέρω προβλήματα διαχείρισης υγρών ή στερεών αποβλήτων. Επίσης οι απαιτούμενες παροχές που πρέπει να τροφοδοτηθούν είναι περίπου στα ίδια επίπεδα. Η επιλογή κάποιου από αυτά κρίνεται από κριτήρια οικονομικά καθώς και διαθεσιμότητας στην περιοχή που είναι εγκατεστημένος ο σταθμός.

Στον Ελλαδικό χώρο ο ασβεστόλιθος είναι διαθέσιμος και ο φθηνότερος συγκριτικά με τα άλλα μέσα. Επίσης άλλος ένας παράγοντας που ενισχύει την επιλογή αυτή είναι η ήδη εμπορικά ανεπτυγμένη σχέση των σταθμών παραγωγής ενέργειας με προμηθευτές ασβεστόλιθου, καθώς οι σταθμοί χρησιμοποιούν υδράσβεστο για την επεξεργασία του νερού του λέβητα.

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ SO₂ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΜΕ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρά τα πολύ σοβαρά πλεονεκτήματα των τεχνολογιών περιορισμού των εκπομπών SO₂, κατά την διάρκεια του σχηματισμού του, στον χώρο της καύσης (λέβητας), οι περισσότερες τεχνολογίες σήμερα που είτε εφαρμόζονται στην πράξη, είτε βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο αντιμετωπίζουν το πρόβλημα μετά την δημιουργία του. Ο κύριος λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ότι οι περισσότεροι σταθμοί παραγωγής ενέργειας παγκοσμίως, δεν περιλαμβάνουν στον εξοπλισμό τους αποθειωτικές εγκαταστάσεις. Η ευκολότερη τοποθέτηση τους, συγκριτικά με μία ενδεχόμενη τροποποίηση του χώρου καύσης και το υψηλό κόστος αδρανοποίησης των σταθμών, καθιστούν τις τεχνολογίες περιορισμού των εκπομπών SO₂ μετά την καύση επικρατέστερες.

Τα καυσαέρια που παράγονται στον χώρο της καύσης χρησιμοποιούνται σε εναλλάκτες θερμότητας για την προθέρμανση του νερού και του αέρα καύσεως. Έπειτα διοχετεύονται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα, όπου κατακρατείται η αιωρούμενη στα καυσαέρια τέφρα και τέλος απάγονται από την καμινάδα προς τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδρομή αυτή των καυσαερίων φαίνεται στο λειτουργικό διάγραμμα της μονάδας στο σχήμα 2.1. Ο κλάδος αυτός του σταθμού είναι και ο

τελευταίος στον οποίο είναι δυνατή η μείωση των ποσοτήτων του διοξειδίου του θείου που διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα.

Οι τεχνολογίες καθαρισμού των καυσαερίων από το SO₂ πολλές φορές εφαρμόζονται παράλληλα με κάποια άλλη μέθοδο (πριν την καύση, κατά την καύση) για την επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων στην έξοδο. Πάντως πολλά συστήματα έχουν εφαρμοστεί και μεγάλο μέρος της έρευνας τον τελευταίο καιρό ασχολείται ώστε να κάνει αυτές τις διαδικασίες πιο αποδοτικές. Ειδικότερα τα τελευταία δέκα χρόνια η παγίδευση του διοξειδίου του θείου από μίγμα καυσαερίων αναπτύχθηκε ιδιαίτερα. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων έγκειται στο ότι τα υλικά που απορροφούνται είναι δυνατόν να αναγεννηθούν και έτσι το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων κατά κάποιο τρόπο μετριάζεται.

Οι γενικές μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για τον έλεγχο του SO₂ στα καυσαέρια μπορούν να χωρισθούν σε τέσσερις κατηγορίες :

- *Επιλεκτική απομάκρυνση του SO₂ από το αέριο ρεύμα με απορρόφηση (absorption), φυσική ή χημική, κατά την οποία mole αερίου μεταφέρονται στο υγρό.*
- *Επιλεκτική απομάκρυνση του SO₂ με προσρόφηση (adsorption) κατά την οποία γίνεται απόθεση mole αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού.*
- *Συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων*

Από τις τεχνολογίες που παρουσιάζονται παρακάτω οι περισσότερες ανήκουν στην πρώτη κατηγορία. Αυτό οφείλεται κυρίως στην φύση του ρύπου που είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος. Έτσι επιβάλλεται εκτός από την συλλογή του από τα καυσαέρια και χημική μετατροπή του σε ένωση λιγότερο βλαπτική στο περιβάλλον. Η συλλογή του αυτή για να επιτευχθεί επιβάλλεται κάποιος χρόνος επαφής ανάμεσα στην αέρια και στην υγρή φάση μέσα στην απορροφητική στήλη. Το απορροφητικό συνήθως χρησιμοποιείται με την μορφή λεπτών σταγονιδίων ή λεπτού υμένα (φιλμ), για να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής. Για τον σκοπό αυτό υπάρχουν πολλά συστήματα συσκευών από τα οποία τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα είναι τα εξής :

Απορροφητής τύπου Venturi:

Ο διασκορπισμός και η ανάμειξη του αερίου ρεύματος με το απορροφητικό υγρό επιτυγχάνεται με έγχυση του απορροφητικού στο αέριο ρεύμα που διαπερνά την συσκευή σε ένα σημείο που δημιουργείται ένας λαιμός στην ροή του αερίου. Έτσι λόγω της χαμηλής πίεσης που επικρατεί εκεί το υγρό σταγονοποιείται με αποτέλεσμα η επιφάνεια επαφής μεταξύ υγρού, αερίου να είναι αρκετά μεγάλη.

Πύργοι ψεκασμού (spray towers) :

Όπου το απορροφητικό υγρό ψεκάζεται, με μορφή λεπτών σταγονιδίων, σε διάφορα επίπεδα της στήλης, ενώ το αέριο που θα απορροφηθεί ανέρχεται.

Πύργοι πληρώσεως (packed towers) :

Οι οποίοι είναι γεμάτοι με αδρανές πληρωτικό υλικό κατάλληλο για να αυξηθεί ο χρόνος και η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στην υγρή και στην αέρια φάση.

Πύργοι με δίσκους (plate towers) :

Οι δίσκοι αυτοί είναι διάτρητοι κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα αερολύματα που εισάγονται από το κάτω μέρος του πύργου να περνάνε από τις οπές αυτές χωρίς να συμβαίνει το ίδιο και για το απορροφητικό υγρό. Ειδικό σύστημα διατηρεί σταθερή την στάθμη του υγρού στους δίσκους και επιτρέπει το υγρό να ρέει από τον ένα δίσκο στον άλλο χωρίς τα αέρια να περνάνε από το σημείο αυτό. Οι πύργοι αυτοί χρησιμοποιούνται συνήθως όταν μαζί με τα αέρια πρέπει να συγκρατηθεί και μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων.

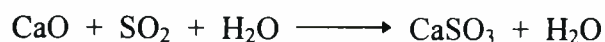
Το κύριο πλεονέκτημα όλων αυτών των πύργων που λειτουργούν κατά αντιστροφή, είναι ότι κάθε φορά τα αέρια με μικρότερη συγκέντρωση ρύπου έρχονται σε επαφή με καθαρό απορροφητικό υγρό. Ο έλεγχος της ρύπανσης με χημική κατεργασία θεωρείται η διαδικασία εκείνη όπου οι χημικές αντιδράσεις είναι το κύριο στάδιο. Αυτό όμως πολλές φορές είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δέσμευση του SO₂ σε πύργους καταιονισμού, που εξετάζεται σαν απορρόφηση αλλά και σαν χημική διεργασία.

6.2 Έκπλυση (scrubbing) των καυσαερίων με υδατικό διάλυμα ασβέστη όπου ο ασβέστης (CaO) είναι σε μορφή αιωρήματος (slurry).

Η απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου από αέρια ρεύματα καύσης άνθρακα παρουσιάζει ένα ιδιαίτερα δύσκολο πρόβλημα, επειδή το SO₂ βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα καυσαέρια. Όπως φαίνεται και από τον υπολογισμό της καύσης σε μία μονάδα 300 MW σαν αυτή του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας η συγκέντρωση αυτή είναι 0,09 % κ.ο . Παρόλο όμως της χαμηλής αυτής συγκέντρωσης θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ποσότητα του ρύπου που προκύπτει από την διεργασία της καύσης είναι ιδιαίτερα μεγάλη.

Στις τεχνολογίες περιορισμού των εκπομπών SO₂ που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα κατά την διάρκεια της καύσης, η χρήση της άσβεστου περιορίζει το σημαντικό πρόβλημα και καθίσταται η πιο βέλτιστη τεχνολογία για ήδη εγκατεστημένες μονάδες παραγωγής ενέργειας. Όμως οι εξαιρετικές ικανότητες της άσβεστου όσον αφορά την μείωση των ποσοτήτων SO₂ που διαφεύγουν στο περιβάλλον, δεν περιορίζονται μόνο στο στάδιο της καύσης. Η χρησιμοποίηση της σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας καυσαερίων είναι μία θεμελιώδης μέθοδος και τα αποτελέσματα της δράσης της εξίσου ικανοποιητικά.

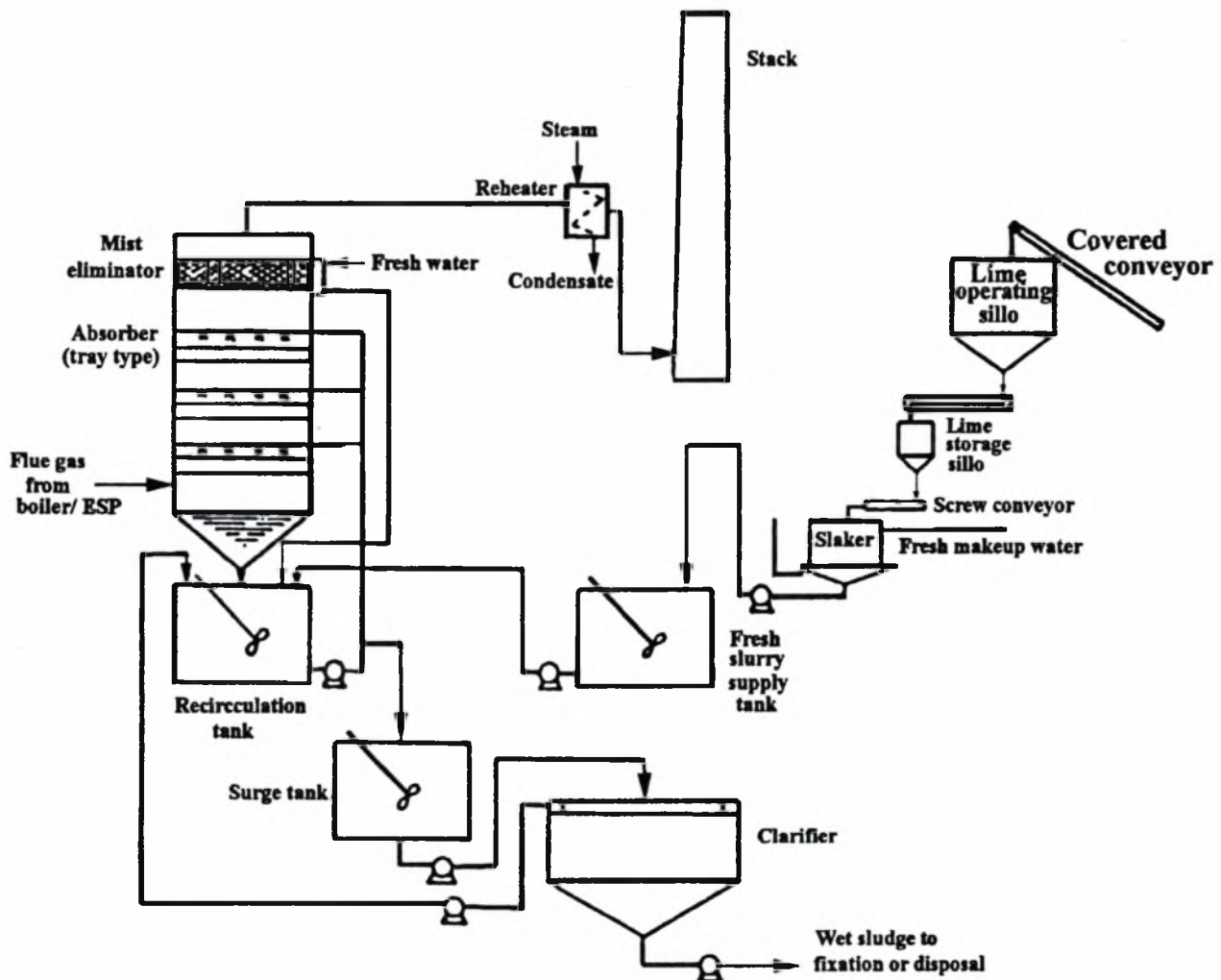
Τα καυσαέρια μετά την έξοδο τους από τον λέβητα και την εκμετάλλευση της ενέργειας τους στους προθερμαντές αέρα και νερού, εισάγονται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic precipitators) για την απομάκρυνση της τέφρας και έπειτα διοχετεύονται στην εγκατάσταση αποθείωσης. Σ' αυτήν τα καυσαέρια εισάγονται σε μία απορροφητική στήλη και εκπλένονται με τον πολτό που περιέχει CaO. Τέτοιες απορροφητικές διατάξεις όπου παράλληλα συμβαίνει και αντίδραση ονομάζονται (chemisorbers). Στην απορροφητική αυτή στήλη, που συνήθως είναι με διάτρητους δίσκους (tray type), τα καυσαέρια εισάγονται από κάτω και ανέρχονται ενώ το αιώρημα άσβεστου (H₂O + CaO) εισάγεται από την κορυφή και κατέρχεται. Η διαλυτότητα του SO₂ στο νερό είναι πλέον υψηλή (113 kg/m³ H₂O στους 20⁰C) και απορροφάται από το αιώρημα ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση :



Το θειώδες ασβέστιο που προκύπτει είναι σε στερεά μορφή και παρασύρεται από το υγρό που κατέρχεται και συλλέγεται στον πάτο της στήλης. Τα καθαρά από το SO₂ καυσαέρια εξέρχονται από την στήλη και απάγονται από την καμινάδα (stack) στο περιβάλλον. Στην κορυφή της στήλης ένας αποσταγονοποιητής (mist eliminator) συλλέγει τις παρασυρόμενες, από την ροή των καυσαερίων, σταγόνες που περιέχουν και στερεά σωματίδια CaSO₃. Το διάγραμμα ροής της τεχνολογίας φαίνεται στην εικόνα 6.1 .

Το υγρό που συλλέγεται από τον αποσταγονοποιητή και αυτό που κατέρχεται από το εσωτερικό της στήλης συλλέγονται σε μία δεξαμενή η οποία ονομάζεται δεξαμενή επανακυκλοφορίας (recirculation tank). Σ' αυτήν την δεξαμενή εισάγεται επίσης και το προετοιμασμένο αιώρημα ασβέστη. Αυτό το αιώρημα σχηματίζεται σε δύο δεξαμενές, στην πρώτη (slaker) τροφοδοτείται κατάλληλη ποσότητα ασβέστη από το σιλό με την βοήθεια ενός μεταφορικού κοχλία (screw conveyor) και νερό και επιτυγχάνεται το κατάλληλο διάλυμα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται "σβήσιμο ασβέστη". Στην δεύτερη δεξαμενή (Fresh slurry supply tank) το διάλυμα ανακατεύεται με την βοήθεια αναδευτήρα για να επιτευχθούν σε όλο τον όγκο του οι επιθυμητές συγκεντρώσεις.

Από την δεξαμενή επανακυκλοφορίας ένα μέρος του διαλύματος τροφοδοτείται πάλι στην κορυφή της στήλης ενώ το υπόλοιπο επεξεργάζεται περαιτέρω για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων που εμπεριέχονται σ' αυτό. Αυτό πραγματοποιείται αρχικά σε μία δεξαμενή αερισμού (surge tank) όπου το αιώρημα οξειδώνεται και ουσιαστικά το CaSO₃ μετατρέπεται σε CaSO₄ (γύψος) και στην συνέχεια σε μία δεξαμενή διαύγασης (clarifier) όπου ο γύψος κατακάθεται σαν στερεό. Η λάσπη που προκύπτει στον πάτο της δεξαμενής αυτής και η οποία περιέχει τον γύψο,



ΕΙΚΟΝΑ 6.1 Εγκατάσταση έκπλυσης καυσαερίων με υδράσβεστο [31]

μπορεί να επεξεργασθεί περαιτέρω σε δεξαμενές ή λίμνες σταθεροποίησης ούτως ώστε να ληφθεί καθαρός γύψος, ή να διατεθεί κατ'ευθείαν στο εμπόριο. Από την κορυφή της δεξαμενής αυτής το απαλλαγμένο από CaSO_4 υγρό τροφοδοτείται και αυτό στην δεξαμενή επανακυκλοφορίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα θειώδη είναι θιξοτροπικές ενώσεις και στις δεξαμενές σταθεροποίησης κατακάθονται σαν gel παρά σαν στερεά, ενώ τα θειικά όπως ο γύψος είναι στερεά γεγονός που καθιστά την διαχείριση αυτών των παροχών ευκολότερη. Ο γύψος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως **δομικό υλικό** στην κατασκευή κτιρίων, ή ως **βελτιωτικό εδαφών** (λίπασμα).

Το κυριότερο πρόβλημα που εμφανίζεται σε αυτήν την τεχνική είναι η επίδραση των στερεών σωματιδίων στην εγκατάσταση. Τα στερεά αυτά σωματίδια προέρχονται κατά ένα μέρος από το εισερχόμενο ρεύμα στην εγκατάσταση και είναι αυτά που διέφυγαν την συλλογή στα ηλεκτροστατικά φίλτρα και ένα άλλο μέρος αυτά που σχηματίζονται μέσα στην στήλη. Υψηλές συγκεντρώσεις στερεών στο αιώρημα δημιουργούν προβλήματα απόφραξης μέσα στην στήλη, αλλά και απόξεση (φάγωμα) των αντλιών στα επανακυκλοφορούμενα ρεύματα. Επίσης μία ακόμη δυσκολία η οποία επιβάλλεται να αντιμετωπιστεί είναι η διάθεση της λάσπης CaSO_4 που προκύπτει. Είναι χαρακτηριστικό να αναφερθεί ότι για μια μονάδα 1000 MW και για λειτουργία είκοσι χρόνων η λάσπη αυτή μπορεί να καλύψει μια λίμνη 3,84 km^2 και βάθους 3,5 m [18].

Παρόλα τα προβλήματα όμως που έχει να αντιμετωπίσει η τεχνολογία αυτή, κρίνεται αρκετά ικανοποιητική καθώς δύναται να απομακρύνει το 80~90% της ποσότητας SO_2 με σχετικά χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας [18]. Οι ποσότητες που τροφοδοτούνται είναι περίπου 1,2 kmol $\text{CaO}/\text{kmol SO}_2$ που σε ωριαία βάση για μια μονάδα 300 MW όπως αυτή της 4ης του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας μεταφράζεται σε **4,6 tn/h CaO** (MB:CaO=56). Ο ασβέστης είναι μία διαθέσιμη και σε καλή τιμή στο εμπόριο πρώτη ύλη (22000 δρχ/tn), διευκολύνοντας έτσι την επιλογή αυτής της μεθόδου.

Η δραχμική επιβάρυνση για κάθε παραγόμενη KWh ενέργειας, από την λειτουργία αυτής της εγκατάστασης, λαμβάνοντας υπόψη την πολύ ικανοποιητική προσέγγιση ότι το κόστος ενέργειας αυτής της εγκατάστασης δεν ξεπερνά το 15% του κόστους πρώτης ύλης, είναι **0,36 δρχ**.

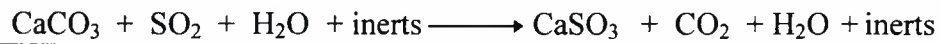
6.3 Έκπλυση των καυσαερίων με υδατικό διάλυμα ασβεστόλιθου CaCO_3 όπου ο ασβεστόλιθος είναι σε μορφή αιωρήματος.

Μία παρόμοια μέθοδος με αυτήν της άσβεστου, είναι η χρησιμοποίηση ασβεστόλιθου αντί άσβεστου σε υδατικό διάλυμα (slurry) ως απορροφητικό μέσο στην έκπλυση των καυσαερίων. Η χώρα μας που διαθέτει ασβεστόλιθους πολύ καλής ποιότητας και επομένως είναι σε θέση να παράγει και εξαιρετικής ποιότητας άσβεστο, όπως έχει αναφερθεί, διαθέτει ένα φθινό βασικό μέσο το οποίο ανταποκρίνεται με επιτυχία στις περισσότερες περιπτώσεις αντιμετώπισης προβλημάτων ρύπανσης.

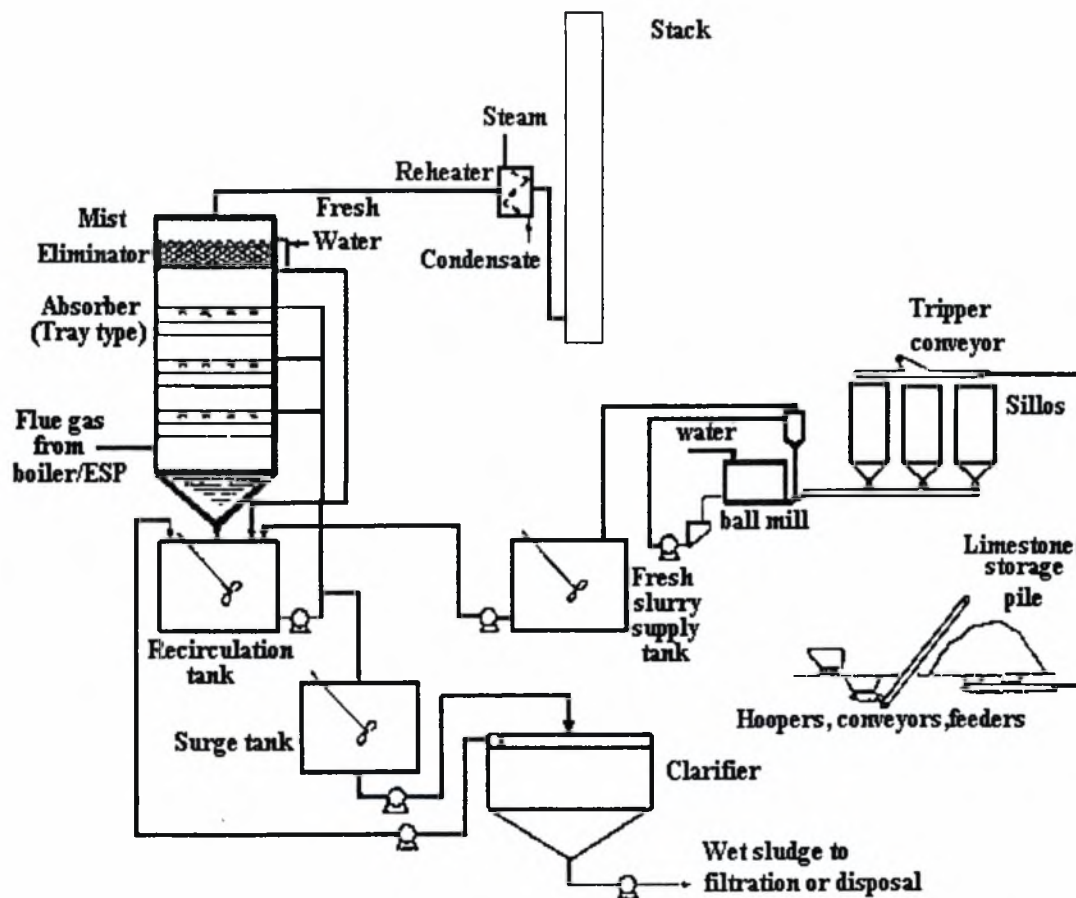
Οι συσκευές της διεργασίας αυτής είναι κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό ίδιες με αυτές της τεχνολογίας της άσβεστου. Η εγκατάσταση είναι τοποθετημένη και εδώ μετά από τις εγκαταστάσεις κατακράτησης της τέφρας και τα καυσαέρια εκπλένονται με το αιώρημα ($\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$) σε πύργο απορρόφησης. Η δεξαμενή επανακυκλοφορίας (recirculation tank) είναι κάτω από την απορροφητική στήλη και η δεξαμενή ανάδευσης (surge tank) και αυτή της τροφοδοσίας φρέσκου αιωρήματος (Fresh slurry supply tank) έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά. Η κύρια διαφορά της μεθόδου αυτής με αυτήν της άσβεστου έγκειται στην προετοιμασία του αιωρήματος.

Ο ασβεστόλιθος μετά την προεπεξεργασία του στους χώρους εξόρυξης με σπαστήρες, λαμβάνεται σε μέγεθος μικρής πέτρας από τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Εκεί αποθηκεύεται σε σιλό και τροφοδοτείται από αυτά σε ειδικούς σφαιροειδής μύλους (ball mill) που τον αλέθουν μικραίνοντας το μέγεθος κάτω από 200 μm ούτως ώστε να αυξηθεί η εξωτερική επιφάνεια του που θα έρθει σε επαφή με τα ανεπιθύμητα καυσαέρια. Στους μύλους αυτούς εισάγεται και το νερό και το αιώρημα που επιτυγχάνεται διοχετεύεται στην δεξαμενή τροφοδοσίας φρέσκου αιωρήματος, παρόμοια με αυτήν της προηγούμενης μεθόδου.

Εντός της απορροφητικής στήλης κατά την απορρόφηση και χημική επεξεργασία του διοξειδίου του θείου των καυσαερίων οι αντιδράσεις που εκτελούνται είναι οι εξής :



Η οξείδωση του θειώδους ασβεστίου προς CaSO_4 μπορεί να επιτευχθεί τόσο στην απορροφητική στήλη αλλά και στην δεξαμενή ανάδευσης. Το τελικό προϊόν που προκύπτει για διάθεση είναι και εδώ ο γύψος. Το λειτουργικό διάγραμμα της μονάδας φαίνεται στην εικόνα 6.2 .



ΕΙΚΟΝΑ 6.2 Λειτουργικό διάγραμμα αποθείωσης των καυσαερίων με ασβεστόλιθο[31].

¹ inerts είναι τα αδρανή δηλαδή η τέφρα που περιέχει ο ασβεστόλιθος που λαμβάνεται και η οποία είναι σε ποσοστό περίπου 5 % .

Ο ασβεστόλιθος περιέχει και ένα μέρος του $MgCO_3$ (ανθρακικό μαγνήσιο) το οποίο έχει την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά την αντίδρασή του με το SO_2 καθώς προκύπτει $MgSO_3$ και με οξείδωση $MgSO_4$ το οποίο έχει κοινές χρήσεις. Όταν το ανθρακικό μαγνήσιο είναι περισσότερο από αυτό του ασβεστίου, στο ορυκτό, τότε το αντιδραστήριο ονομάζεται δολομίτης και η δράση του είναι σχεδόν η ίδια.

Στους περισσότερους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, που διαθέτουν στην δυναμικότητα τους τέτοιες μονάδες, ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται σε περίσσεια 10% σε σχέση με την στοιχειομετρική αντίδραση του με το SO_2 , όπου 1mole SO_2 απαιτεί 1mole $CaCO_3$ για την μετατροπή του σε $CaSO_3$ και η αποδοτικότητα της μεθόδου ξεπερνάει το 90% συγκρατούμενου διοξειδίου του θείου[18]. Επομένως για παροχή SO_2 στα καυσάερια 4377,6 kg/h όπως της τέταρτης μονάδας του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας η απαιτούμενη ποσότητα ασβεστόλιθου θα είναι :

$$\underline{MB(CaCO_3)=100, MB(SO_2)=64}$$

$$4377.6 \times \frac{100}{64} \times \frac{1.10}{0.95} \times \frac{1}{1} = 7920 \text{ kg/h } CaCO_3$$

Ενώ η ποσότητα του γύψου που λαμβάνεται σε μορφή λάσπης θα είναι,

$$\underline{MB(CaSO_4)= 136}$$

$$0.90 \times 4377.6 \times \frac{136}{64} = 8373 \text{ kg/h } CaSO_4$$

και η οποία δύναται να διατεθεί κατάλληλα όπως έχει αναφερθεί.

Όπως φάνηκε στο κεφάλαιο 2 η συγκέντρωση SO_2 σε συντεταγμένες (x,y,z) από την πηγή παραγωγής του είναι ανάλογη της παροχής SO_2 στα καυσάερια. Επομένως ένας περιορισμός κατά 90 % αυτής της παροχής, περιορίζει κατά 90 % την συγκέντρωση του SO_2 στην περιοχή με συντεταγμένες (x,y,z) και ουσιαστικά επιλύει το πρόβλημα της ρύπανσης. Μία περαιτέρω αύξηση του κατακρατούμενου ποσού διοξειδίου του θείου δεν είναι αναγκαία, καθώς η συγκέντρωση του πέφτει

ήδη σε επιτρεπτά επίπεδα και επομένως θα κρινόταν κοστολογικά ασύμφορη. Το κόστος επένδυσης της τεχνολογίας του ασβεστόλιθου κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτό της άσβεστου, ενώ το κόστος λειτουργίας είναι μικρότερο και αυτό οφείλεται κυρίως στην φθηνότερη πρώτη ύλη, καθώς ο ασβεστόλιθος είναι η πρώτη ύλη για τον ασβέστη.

6.4 Έκπλυση των καυσαερίων με αλκαλικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3), ή καυστικού νατρίου (NaOH).

Πολλές τεχνολογίες περιορισμού των εκπομπών διοξειδίου του θείου σήμερα περιλαμβάνουν διεργασίες με διπλά αλκαλικά διαλύματα. Στις διεργασίες αυτές το απορροφητικό υγρό περιέχει διαλυμένο ανθρακικό άλας (Na_2CO_3), ή NaOH και το υγρό το οποίο προκύπτει επεξεργάζεται στη συνέχεια από διάλυμα ασβέστη ή ασβεστόλιθου. Έτσι προκύπτει λάσπη για διάθεση και το καθαρό αλκαλικό διάλυμα που ανακτάται από την διαδικασία επανατροφοδοτείται στην απορροφητική στήλη. Ιδιαίτερη ανάπτυξη έχουν τύχει τέτοιες μέθοδοι στις Η.Π.Α και στην Ιαπωνία.

Η πραγματοποίηση της συλλογής του SO_2 από τα καυσαέρια όπως έχει επισημανθεί δημιουργεί προβλήματα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Η δυσκολίες στην διάθεση αυτών των υγρών αποβλήτων ήταν η αιτία να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες οι οποίες θα εξάλυπταν το πρόβλημα. Επίσης μια ακόμη πολύ βασική παράμετρος που συνετέλεσε στην κατεύθυνση αυτή ήταν και η εξοικονόμηση κάποιων αντιδραστηρίων (Na_2CO_3 , CaCO_3 κ.α), τα οποία δύναται μετά από αναγέννηση να επανακυκλοφορούνται.

Γενικά η έκπλυση των καυσαερίων με αλκαλικό διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους οι οποίοι και παριστάνουν γραφικότερα την τεχνολογική εξέλιξη στις διεργασίες της μεθόδου. Σύμφωνα με τον πρώτο η έκπλυση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο σε μία απορροφητική στήλη από υδατικό διάλυμα Na_2CO_3 (ανθρακικής σόδας). Τα καθαρά αερία από την κορυφή της στήλης απάγονται από την καμινάδα, ενώ από τον πάτο της στήλης προκύπτει διάλυμα το οποίο περιέχει στερεά και το οποίο θα πρέπει να διαχειρισθεί κατάλληλα. Τα στερεά αυτά είναι προϊόντα των αντιδράσεων που εκτελούνται εντός της απορροφητικής στήλης και αυτά τα οποία διαφεύγουν από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Η κυριότερη αντίδραση η οποία πραγματοποιείται μέσα στην απορροφητική στήλη είναι:

Οι ομοιότητες που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή με αυτές της άσβεστου και του ασβεστόλιθου είναι πάρα πολλές. Το ανθρακικό νάτριο καθώς και το καυστικό νάτριο είναι ακριβότερες πρώτες ύλες συγκριτικά με την άσβεστο, ενώ οι ποσότητες που απαιτούνται λαμβάνοντας περίσσεια 10% και περιεκτικότητα σε αδρανή στερεά 5% προσδιορίζονται από την αντίδραση και είναι:

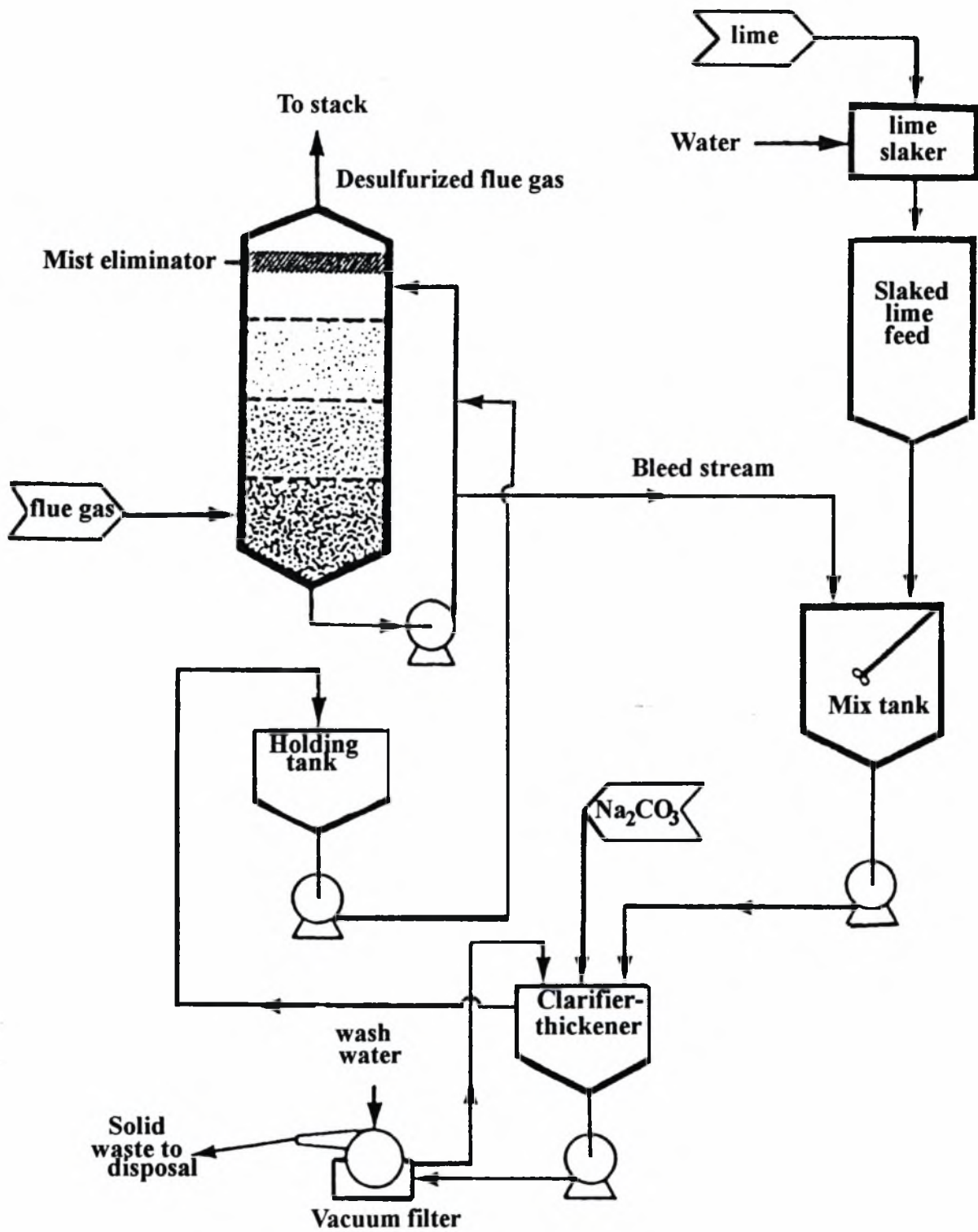
$$4377,6 \times \frac{106}{64} \times \frac{1,10}{0,95} \times \frac{1}{1} = 8395 \text{ kg/h Na}_2\text{CO}_3$$

$$4377,6 \times \frac{40}{64} \times \frac{1,10}{0,95} \times \frac{2}{1} = 6336 \text{ kg/h NaOH}$$

$$\underline{MB(\text{Na}_2\text{CO}_3)= 106 , MB(\text{NaOH})= 40}$$

Ένας άλλος τρόπος έκπλυσης των καυσαερίων ο οποίος αναπτύχθηκε στην κατεύθυνση της εξοικονόμησης του ανθρακικού νατρίου είναι αυτός σε δύο στάδια. Η εγκατάσταση είναι και εδώ τοποθετημένη μετά τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και το λειτουργικό της διάγραμμα φαίνεται στην εικόνα 6.3 . Η χρησιμοποίηση της άσβεστου για την επίτευξη του κατάλληλου απορροφητικού αντιδραστηρίου, που θα εισαχθεί στην κορυφή της στήλης, είναι η σημαντικότερη διαφοροποίηση από την απλή έκπλυση.

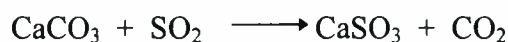
Η άσβεστος διαλύεται σε νερό (σβήσιμο ασβέστη) και το γαλάκτωμα $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ που προκύπτει διοχετεύεται σε μία τροφοδοτική δεξαμενή σβησμένου ασβέστη (slaked lime feed). Το γαλάκτωμα αυτό μαζί με το υγρό που προκύπτει από την βάση της στήλης αναμειγνύονται σε μία δεξαμενή (mix tank) και το μίγμα τροφοδοτείται στην δεξαμενή διαύγασης (clarifier thickener), όπου επίσης εισάγεται και το ανθρακικό νάτριο. Η δεξαμενή θερμαίνεται ως τους 140°C οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση :



ΕΙΚΟΝΑ 6.3 Εγκατάσταση έκπλυσης των καυσαερίων με Na₂CO₃ [31]



Το αντιδραστήριο αυτό μαζί με νερό κατέρχονται μέσα από την απορροφητική στήλη ενώ παράλληλα λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις :



Ενώ το καυστικό νάτριο απορροφά νερό και διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζει πυκνό διάλυμα NaOH και Na₂CO₃ .



Λόγω του ότι το καυστικό νάτριο είναι ισχυρή βάση αντιδρά και αυτό με κάποιο ποσο διοξειδίου του θείου σχηματίζοντας το άλας Na₂SO₃ .



Το μεγαλύτερο μέρος αυτού του διαλύματος που περιέχει όλες αυτές τις ενώσεις και λαμβάνεται από το κάτω μέρος της στήλης επανακυκλοφορείται στην δεξαμενή ανάδευσης όπου εισάγεται ο φρέσκος ασβέστης. Ο ασβέστης αντιδρά με το ανθρακικό νάτριο και οποιαδήποτε περαιτέρω ποσότητα Na₂CO₃ είναι αναγκαία, για την επίτευξη του νεοεισερχόμενου απορροφητικού υγρού προστίθεται στην δεξαμενή διάλυσης. Στο πάτο της δεξαμενής αυτής η λάσπη που προκύπτει από την

κατακάθιση των στερεών σωματιδίων και η οποία περιέχει τα CaSO_3 , Na_2SO_3 , αποτελεί το μεγαλύτερο πρόβλημα των μέχρι τώρα εξεταζόμενων τεχνολογιών. Η διαχείριση και διάθεση των υγρών αποβλήτων μπορεί να μετατραπεί σε διαχείριση και διάθεση στερεών, εισάγοντας την λάσπη σε φίλτρα κενού (vacuum filter) όπου τα στερεά λαμβάνονται σε μορφή υγρής τέφρας ενώ το υγρό επανακυκλοφορείται στην δεξαμενή διάλυσης.

Με την τεχνολογία αυτή εξοικονομούνται ποσότητες ανθρακικού νατρίου και άσβεστου, καθώς το ανθρακικό νάτριο αναγεννάται κατά ένα πολύ μεγάλο μέρος από την διεργασία και απλώς συμπληρώνονται κάποιες ποσότητες, ενώ η άσβεστος είναι πολύ λιγότερη από αυτήν που απαιτείται όταν εισάγεται μόνη της. Η αποδοτικότητα της μεθόδου αγγίζει το 90% απομακρυνόμενου SO_2 και παρουσιάζει το χαμηλότερο ετήσιο κόστος λειτουργίας συγκρινόμενη με τις δύο προηγούμενες [18].

Υψηλές συγκεντρώσεις στερεών δημιουργούν και εδώ προβλήματα απόφραξης της στήλης και του αποσταγονοποιητή. Επίσης η φθορά των αντλιών και των μηχανικών μερών της εγκατάστασης που έρχονται σε επαφή με το υγρό, που περιέχει στερεά, είναι ένας ακόμη "πονοκέφαλος" της μεθόδου. Ακόμη επιβάλλονται ιδιαίτερα αυξημένα μέτρα ασφαλείας κατά την διακίνηση και χρήση της καυστικής και ανθρακικής σόδας, γεγονός που επιβαρύνει επιπλέον το κόστος της εγκατάστασης.

6.5 Απομάκρυνση του SO_2 από τα καυσαέρια με καταλυτική οξείδωση

Η τεχνική αυτή είναι μια εφαρμογή της παραγωγής του θειικού οξέως (H_2SO_4) με την γνωστή μέθοδο της επαφής. Είναι μια τεχνολογία που εφαρμόζεται ευρήτατα στον Ευρωπαϊκό χώρο και στηρίζεται στην αμφίδρομη αντίδραση οξειδώσεως του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο. Η οξείδωση του SO_2 προς SO_3 περιγράφεται από την αντίδραση:



Σύμφωνα με την αρχή του *Le Chatelier* κατά την οποία:

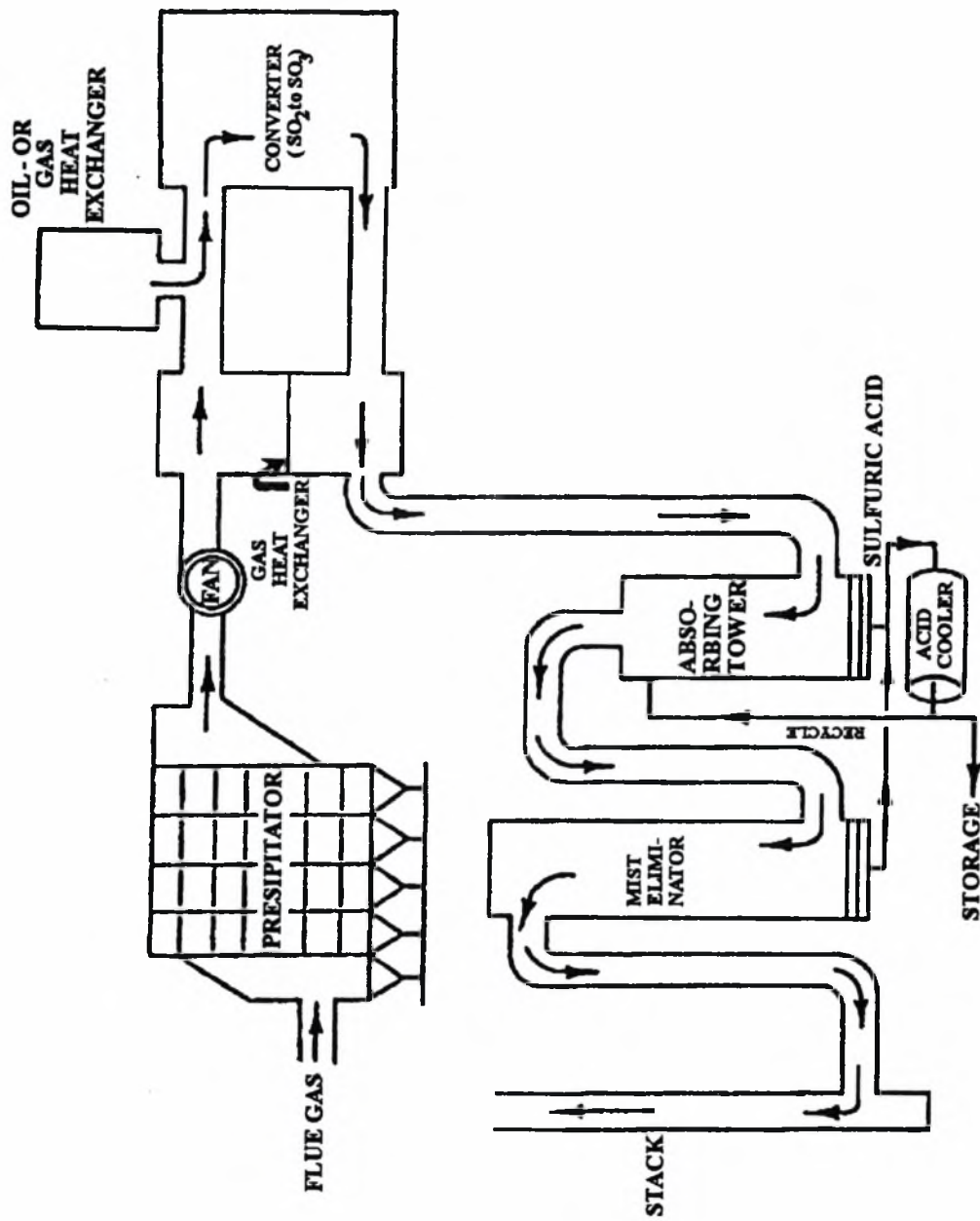
" Κάθε μεταβολή ενός από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας (θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση) προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας του συστήματος προς εκείνη την κατεύθυνση, η οποία τείνει να αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή ".

Οι καλύτερες συνθήκες για μέγιστη απόδοση της αντιδράσεως θα είναι υψηλή πίεση, καθώς προς την δεξιά κατεύθυνση μειώνεται ο όγκος και χαμηλή θερμοκρασία η οποία μετατοπίζει την κατεύθυνση της αντιδράσεως εκεί όπου εκλύεται θερμότητα. Στην πράξη όμως εφαρμόζεται ατμοσφαιρική πίεση, γιατί το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης απόδοσης με την εφαρμογή υψηλής πίεσης δεν αντισταθμίζει το μεγάλο κόστος των εγκαταστάσεων που απαιτούνται για την λειτουργία σε υψηλές πιέσεις. Επίσης, επειδή στις χαμηλές θερμοκρασίες (όπου είναι μεγαλύτερη η απόδοση) η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι μικρή, χρησιμοποιείται καταλύτης. Με ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 500°C περίπου, παρουσία καταλύτη η απόδοση της αντίδρασης είναι 95% [21], [22].

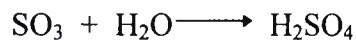
Το διοξείδιο του θείου που εισάγεται στην εγκατάσταση πρέπει να είναι πάρα πολύ καθαρό, γιατί οι ακαθαρσίες που μπορεί να περιέχονται σε αυτό δηλητηριάζουν τον καταλύτη και καταστρέφουν την καταλυτική του δραστηριότητα. Έτσι τα καυσαέρια εισάγονται αρχικά στα ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic presipitator) όπου η κατακράτηση της τέφρας πρέπει να είναι ιδιαίτερα αποδοτική, έπειτα προθερμαίνονται ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία τους περίπου στους 500°C και διαβιβάζονται στους χώρους όπου βρίσκεται ο καταλύτης ο οποίος είναι έτσι τοποθετημένος ώστε να παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια για τα αντιδρώντα αέρια. Το λειτουργικό διάγραμμα της μεθόδου φαίνεται στην εικόνα 6.4.

Σαν καταλληλότερος καταλύτης προτείνεται ο λευκόχρυσος, στην πράξη όμως χρησιμοποιείται πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) το οποίο παρά την μικρότερη καταλυτική του απόδοση έχει πολύ μικρότερο κόστος και δηλητηριάζεται δυσκολότερα.

Μετά τον καταλύτη τα αέρια ψύχονται και εισάγονται σε πύργο απορρόφησης (absorbing tower) όπου το τριοξείδιο του θείου διαλύεται σε πυκνό θειικό οξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



ΕΙΚΟΝΑ 6.4 Εγκατάσταση καταλυτικής οξείδωσης του SO₂ σε SO₃ για παραγωγή θειικού οξέως [18]



Απ' ευθείας διάλυση του τριοξειδίου στο νερό είναι πρακτικά αδύνατη καθώς το μεγάλο ποσό θερμότητας που εκλύεται κατά την διάλυση προκαλεί βρασμό του διαλύματος με αποτέλεσμα την δημιουργία νέφους από μικρά σταγονίδια τα οποία συμπυκνώνονται πάρα πολύ δύσκολα. Από την βάση της στήλης λαμβάνεται το πυκνό θειικό οξύ το οποίο αφού ψυχθεί (acid cooler) ένα μέρος του αποθηκεύεται (storage) και είναι έτοιμο προς διάθεση, ενώ ένα άλλο επανακυκλοφορείται (recycle) στην κορυφή της στήλης. Η εγκατάσταση διαθέτει και τον απαιτούμενο αποσταγονοποιητή για την συγκράτηση των όποιων ποσοτήτων θειικού οξέως τείνουν να διαφύγουν σε μορφή σταγόνων και το συλλεγόμενο υγρό διοχετεύεται στο κυρίως ρεύμα του διαλύματος H_2SO_4 που προκύπτει.

Από τις αντιδράσεις μετατροπής του SO_2 σε H_2SO_4 η ποσότητα του θειικού οξέως που είναι δυνατόν να παραχθεί, εφόσον από 1 kmol SO_2 παράγεται 1 kmol H_2SO_4 , με μετατροπή του διοξειδίου σε τριοξείδιο 95% είναι :

$$4377,6 \times \frac{98}{64} \times 0,95 = 6368 \text{ kg/h H}_2\text{SO}_4$$

$$\underline{\text{MB (H}_2\text{SO}_4) = 98}$$

Η εγκατάσταση είναι αρκετά απλή και το κυριότερο πλεονέκτημα της είναι ότι περιορίζει τις εκπομπές διοξειδίου του θείου χωρίς να δημιουργεί υγρά ή στερεά απόβλητα, των οποίων η επεξεργασία απαιτεί υψηλό κόστος και μεγάλο διαθέσιμο χώρο. Επίσης δεν υπάρχουν επανακυκλοφορούμενα ρεύματα τα οποία απαιτούν ένα υψηλό ενεργειακό κόστος για την διαχείρισή τους. Η αποδοτικότητα της μεθόδου κυμαίνεται από 85~95% ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης. Αν και η εγκατάσταση είναι αρκετά απλή απαιτεί ένα μεγάλο επενδυτικό

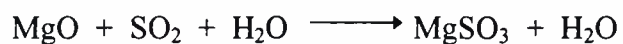
κεφάλαιο καθώς τόσο η καταλυτική δραστηριότητα, όσο και τα προβλήματα διάβρωσης από το αραιό θειικό οξύ απαιτούν ακριβά υλικά για την αντιμετώπιση τους.

Ένα άλλο πλεονέκτημα εξίσου καθοριστικής σημασίας για την επιλογή αυτής της μεθόδου σε ήδη εγκατεστημένους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, είναι ο σχετικά μικρός όγκος που καταλαμβάνει, καθώς σε βιομηχανικό επίπεδο η τροποποίηση διεργασιών ή επέκταση τους είναι ένα πολύ σύνθετο πρόβλημα. Το παραγόμενο θειικό οξύ είναι ένα ευρήτατα χρησιμοποιούμενο οξύ στην βιομηχανία και μπορεί να διατεθεί σε *βιομηχανίες λιπασμάτων, διυλιστήρια πετρελαίου, χημικές βιομηχανίες.*

6.6 Περιορισμός των εκπομπών διοξειδίου του θείου εκπλύνοντας τα καυσαέρια με διάλυμα οξειδίου του μαγνησίου (MgO).

Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα αιώρημα $Mg(OH)_2$ κατά τον ίδιο τρόπο με αυτό του $Ca(OH)_2$. Σε αυτήν την περίπτωση όμως τα θειώδη και θειικά άλατα του μαγνησίου είναι δυνατόν να διασπασθούν αναπαράγοντας έτσι ρεύμα SO_2 περιεκτικότητας 10~15% το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θειικού οξέως.

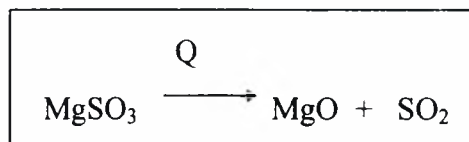
Η τεχνολογία αυτή είναι εγκατεστημένη μετά τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και τα καυσαέρια που περιέχουν το SO_2 εισάγονται αρχικά σε έναν απορροφητή τύπου Venturi στον οποίο εισάγεται επίσης και το διάλυμα που περιέχει το MgO . Το διάλυμα εντός του απορροφητή κατέρχεται σε μορφή σταγόνων και η κύρια αντίδραση η οποία εκτελείται είναι :



Τα καθαρά απαέρια εξέρχονται από την καμινάδα (stack), ενώ το υγρό διάλυμα από τον πάτο του απορροφητή που περιέχει τα στερεά $MgSO_3$, ένα πολύ μικρό

μέρος MgO που δεν αντιδρά και επίσης ένα πολύ μικρό μέρος MgSO₄ , εισάγεται σε έναν φυγοκεντρικό διαχωριστή (centrifuge) για την απαλλαγή του από τα στερεά αυτά. Το καθαρό νερό κυκλοφορείται πάλι στον απορροφητή, όπως φαίνεται και στο λειτουργικό διάγραμμα της μονάδας εικόνα 6.5, ενώ τα στερεά με κάποιο ποσό νερού που παρασύρεται επεξεργάζονται περαιτέρω.

Η επεξεργασία αυτή αρχικά πραγματοποιείται σε έναν ξηραντή (dryer) όπου τα στερεά απαλάσσονται από το νερό με την πρόσδοση θερμότητας από ένα συστημα καύσης και στην συνέχεια απουσία οξυγόνου θερμαίνονται σε έναν αποτεφρωτή (calciner) όπου και πραγματοποιείται η διάσπαση του MgSO₃.



Το MgO είναι στερεό και συλλέγεται, ενώ το SO₂ μαζί με τα άλλα αέρια που προκύπτουν από την αποτέφρωση εισάγονται σε έναν κυκλώνα (cyclone) για την κατακράτηση των στερεών σωματιδίων και έπειτα μπορούν να εκμεταλευθούν για την παραγωγή θειικού οξέως. Το οξειδίο του μαγνησίου που έχει συλλεχθεί μαζί με νερό και οξειδίο του μαγνησίου που προστίθεται επιπλέον, για την διατήρηση των επιθυμητών συγκεντρώσεων, τροφοδοτούν μια δεξαμενή και το αιώρημα (slurry) που επιτυγχάνεται εισάγεται στον απορροφητή.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το αιώρημα που εισάγεται στον απορροφητή έχει μία περιεκτικότητα σε αδρανή στερεά 5% και υπολογίζοντας την αντίδραση με περίσσεια MgO 10% ,η ποσότητα οξειδίου του μαγνησίου που απαιτείται θα είναι:

$$4377,6x \frac{1,10}{0,95} x \frac{40,3}{64} x \frac{1}{1} = 3192 \text{ kg/h MgO} \quad \underline{\text{MB(MgO)= 40,3}}$$

Ενώ η ποσότητα του θειώδους μαγνησίου που παράγεται αν το 95% του SO₂ αντιδρά θα είναι:

$$4377,6 \times 0,95 \times \frac{104,3}{64} = 6777 \text{ kg/h MgSO}_3$$

MB (MgSO₃)= 104.3

Κατά την διαδικασία της αναγέννησης του MgO από την διάσπαση του MgSO₃ , τα ποσά MgO και SO₂ που προκύπτουν με ένα ποσοστό διάσπασης του θειώδους μαγνησίου 95% είναι:

$$6777 \times 0,95 \times \frac{40,3}{104,3} = 2488 \text{ kg/h MgO}$$

$$6777 \times 0,95 \times \frac{64}{104,3} = 3950 \text{ kg/h SO}_2$$

Επομένως το ποσό του MgO που πρέπει να συμπληρώνεται στην εγκατάσταση ωριαία θα είναι **3192 - 2488 = 704 kg/h**. Η αποδοτικότητα της μεθόδου αγγίζει το 90% απομακρυνόμενου διοξειδίου του θείου από τα καυσαέρια και το κύριο πλεονέκτημα της είναι ότι δεν δημιουργεί προβλήματα διάθεσης υγρών, ή στερεών αποβλήτων. Παράλληλα είναι δυνατόν να εγκατασταθεί στην έξοδο της, μία μονάδα καταλυτικής οξειδωσης όπως της προηγούμενης μεθόδου για την εν συνεχεία παραγωγή θειικού οξέως.

Η εγκατάσταση και εδώ πρέπει να προστατεύεται από τα αδρανή στερεά σωματίδια (τέφρα) που περιέχονται στα καυσαέρια και τα οποία είναι δυνατόν να παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις, φαινόμενο ανεπιθύμητο. Επίσης μία ακόμη δυσκολία την οποία έχει να αντιμετωπίσει η μέθοδος αυτή είναι η πτώση πίεσης που προκαλείται στον απορροφητή τύπου (Venturi). Όπως είναι γνωστό οι απορροφητές αυτοί εμφανίζουν την μεγαλύτερη πτώση πίεσης στα καυσαέρια που τους διαπερνούν. Το εύρος της πτώσης αυτής κυμαίνεται από 0,015 έως 0,18 bar.

Το οξείδιο του μαγνησίου είναι μια διαθέσιμη πρώτη ύλη στην Ελλάδα και σε λογική τιμή και σε συνάρτηση με τις μικρές σχετικά ποσότητες που απαιτούνται και

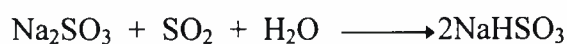
την δυνατότητα για παραγωγή H₂SO₄, την καθιστούν ιδιαίτερα ανερχόμενη τεχνολογία.

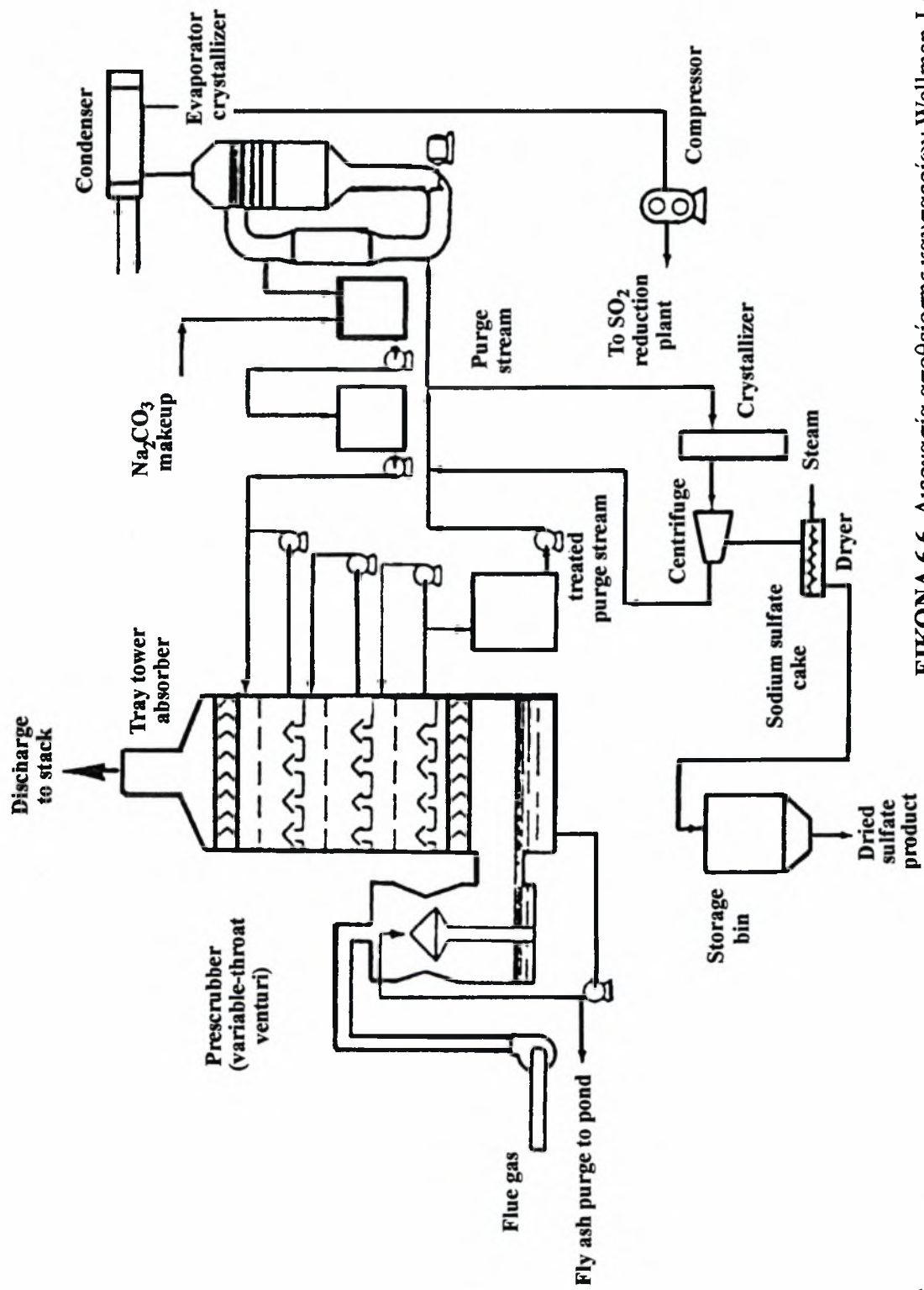
Ένας άλλος εναλλακτικός τρόπος χρησιμοποίησης του MgO για την μείωση των εκπομπών SO₂ από τα καυσαέρια, είναι η έγχυση σκόνης MgO προ των εναλλακτών αέρος-καυσαερίων. Το αλεσμένο υλικό τροφοδοτείται δια μέσου συστήματος ακριβής δοσολόγησης, σε κατάλληλα σχεδιασμένους πολυ-κάναλους εγχυτήρες, που διατρέχουν εγκάρσια τους αγωγούς καυσαερίων. Η εκτόξευση γίνεται με την βοήθεια αφυγρασμένου πεπιεσμένου αέρα. Οι υψηλές ταχύτητες των καυσαερίων επιβάλλουν ακροφύσια με ικανότητα διασποράς του υλικού σε όλο το πλάτος του αγωγού. Η τέφρα και τα στερεά που προκύπτουν από την αντίδραση του MgO με το SO₂ (MgSO₃ και MgSO₄), συλλέγονται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και είναι έτοιμα προς διάθεση.

6.7 Έλεγχος των εκπομπών διοξειδίου του θείου με την χρησιμοποίηση αλάτων του νατρίου, μέθοδος (Wellman-Lord).

Η μέθοδος ανήκει και αυτή στην ομάδα εκείνη όπου τα καυσαέρια εκπλένονται, για τον περιορισμό της ρύπανσης και η οποία για την δέσμευση του SO₂ χρησιμοποιεί υδατικό διάλυμα θειώδων αλάτων. Τα θειώδη αντιδρούν με το διοξείδιο του θείου και σχηματίζουν όξινο θειώδες προϊόν, που οξειδούμενο δίνει ως παραπροϊόν Na₂SO₄. Το θειώδες άλας είναι δυνατόν να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί στους πύργους απορρόφησης.

Τα καυσαέρια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.6 εισάγονται διαδοχικά σε δύο απορροφητές όπου στον πρώτο, ο οποίος είναι τύπου Venturi και λειτουργεί υπό πίεση, συγκρατούνται και επιπλέον στερεά σωματίδια τα οποία από τον πάτο συλλέγονται και επεξεργάζονται προς καθαρισμό σε τεχνητές λίμνες (purge to pond). Στον δεύτερο απορροφητή, τύπου διάτρητων δίσκων, εισάγεται σε διάφορα επίπεδα το υδατικό διάλυμα θειώδους νατρίου το οποίο αντιδρά με το SO₂ σύμφωνα με την αντίδραση.





ΕΙΚΟΝΑ 6.6 Διαεργασία αποθείωσης καυσαερίων Wellman-Lord

Το όξινοθειώδες προϊόν μαζί με ένα μικρό μέρος Na_2SO_3 που δεν κατάφερε να αντιδράσει και πολύ λίγο Na_2SO_4 που προήλθε από οξείδωση τουθειώδους νατρίου, λαμβάνονται από την βάση της στήλης, ενώ από την κορυφή προκύπτουν τα απαλαγμένα από SO_2 καυσαέρια. Ένα μέρος του διαλύματος αυτού με τα άλατα του νατρίου, επεξεργάζεται ώστε να απομακρυνθεί τοθειικό νάτριο (Na_2SO_4). Αυτό επιτυγχάνεται αρχικά κρυσταλλοποιώντας το διάλυμα και εν συνεχεία διοχετεύοντας το σε έναν φυγοκεντρικό διαχωριστή (centrifuge) όπου το στερεά σωματίδια Na_2SO_4 με λίγο νερό διαχωρίζονται. Τα Na_2SO_3 , NaHSO_3 δεν απομακρύνονται με αυτήν την διεργασία καθώς αυτά είναι περισσότερο σαν gel παρά σαν στερεά. Τοθειικό νάτριο ξυραίνεται (dryer), για την απομάκρυνση του νερού, και σε μορφή σκόνης αποθηκεύεται (storage bin) και αποτελεί προϊόν έτοιμο προς διάθεση.

Το διάλυμαθειώδους και όξινουθειώδους νατρίου εισάγεται σε μία συσκευή (evaporator crystallizer) όπου πραγματοποιείται η αναγέννηση τουθειώδους νατρίου με κρυσταλλοποίηση και εξάτμιση, κατά την αντίστροφη αντίδραση.

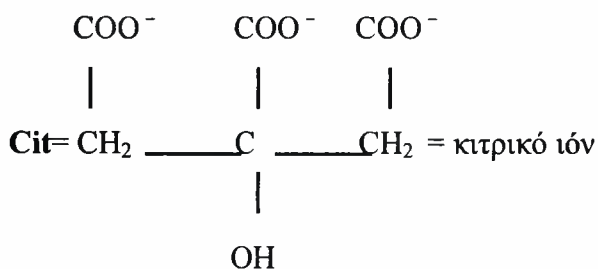
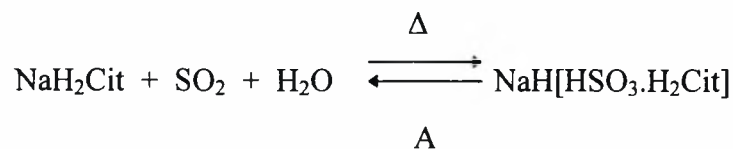


Το SO_2 σαν αέριο που είναι εξέρχεται από την κορυφή της συσκευής και με συμπύκνωση (condenser) λαμβάνεται ως καθαρό υγρό το οποίο διατίθεται για παραγωγήθειικού οξέως, η στοιχειακού θείου. Το αιώρημα ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) επανακυκλοφορείται στην απορροφητική στήλη ενώ παράλληλα προστίθεται στην διεργασία και Na_2CO_3 το οποίο αντιδρούμενο με ένα μέρος διοξειδίου του θείου παράγει το Na_2SO_3 διατηρώντας το στις επιθυμητές στάθμες στην όλη διεργασία.

Λόγω της αναγέννησης τουθειώδους νατρίου οι απαιτήσεις της μεθόδου σε πρώτες ύλες, όπως το Na_2CO_3 είναι σε χαμηλά επίπεδα, το κόστος λειτουργίας όμως της μεθόδου είναι αρκετά μεγάλο καθώς τόσο η αναγέννηση, όσο και οι διαδικασίες συμπίεσης και αντιμετώπισης της πτώσης πίεσης στους δύο διαδοχικούς

απορροφητές, είναι διεργασίες πολύ ενεργοβόρες. Το ποσοστό διοξειδίου του θείου που απομακρύνεται με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να φθάσει το 90% και το κυριότερο πλεονέκτημα της είναι ότι τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι "καθαρά", Na_2SO_4 σε μορφή σκόνης και SO_2 υγρό [18].

Τελευταία ιδιαίτερη έρευνα πραγματοποιείται και στην κατεύθυνση της χρησιμοποίησης κιτρικού νατρίου αντί θειώδους, που είναι μια παρεμφερής μέθοδος και της οποίας η αντίδραση δέσμευσης-αναγέννησης είναι η εξής:



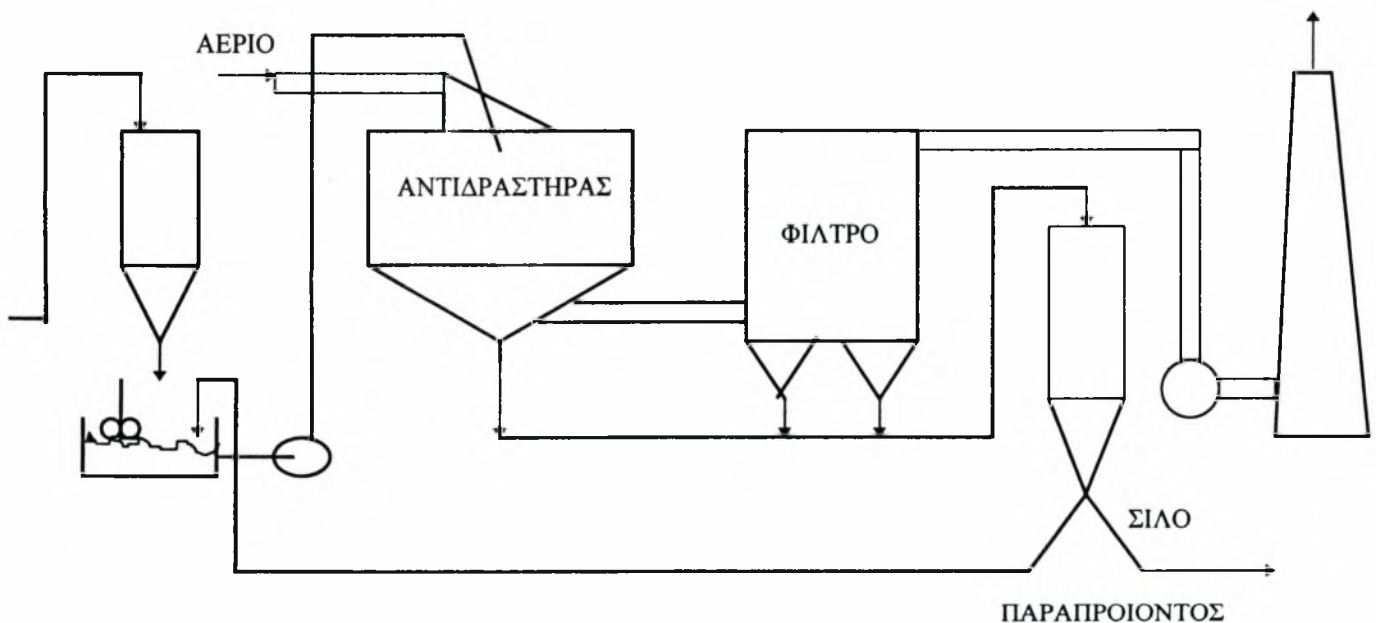
Και οι δύο τεχνικές που βασίζονται στην χρησιμοποίηση αλάτων του νατρίου, έχουν το πλεονέκτημα ότι το στοιχειακό θείο (S) που είναι δυνατόν να παραχθεί από το καθαρό SO_2 είναι πολύ φθηνότερο και συνεπώς μπορεί να διατίθεται ευκολότερα από το H_2SO_4 .

6.8 Ξηρή έκπλυση των καυσαερίων για την απομάκρυνση του SO_2 από τα καυσαέρια (Dry scrubbing).

Πιο πρόσφατα η έννοια της ξηράς έκπλυσης για την απομάκρυνση του SO_2 έχει κερδίσει ευρεία αποδοχή και πρωτότυποι ξηροί απορροφητές τύπου (spray tower) δοκιμάζονται. Στους ξηρούς απορροφητές υγρές σταγόνες του αιωρήματος, που περιέχει ένα από τα παραπάνω αντιδραστήρια που εξετάστηκαν, περιέχουν πολύ λίγο νερό και ψεκάζονται μέσα στο καυτό ρεύμα των αερίων. Το υγρό εξατμίζεται, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν, καθώς παράλληλα οι χημικές

αντιδράσεις και η απορρόφηση του διοξειδίου του θείου λαμβάνουν χώρα. Οι αντιδράσεις είναι παρόμοιες με αυτές που συμβαίνουν στους υγρούς απορροφητές.

Τα στερεά σωματίδια που είναι προϊόντα των αντιδράσεων, μπορούν να συλλεχθούν μαζί με την ιπτάμενη τέφρα στους ηλεκτρικούς κατακρημιστές, ή στα σακόφιλτρα. Τα πλεονεκτήματα των ξηρών αυτών απορροφητών είναι ότι παράγεται μία ξηρή σκόνη, ότι αποφεύγονται προβλήματα που έχουν να κάνουν με την διάθεση του υγρού αιωρήματος, που προέκυπτε με την υγρή έκπλυση, απαιτούνται λιγότερες ποσότητες νερού, το κόστος άντλησης και του εξοπλισμού είναι αρκετά μειωμένα και η διάβρωση του απορροφητή είναι περιορισμένη. Τυπικό διάγραμμα ροής ενός ξηρού απορροφητή φαίνεται στο σχήμα 6.2 .



ΣΧΗΜΑ 6.2 Σύστημα ξηρής δέσμευσης αερίων [4]

Οι διεργασίες αυτές δεν είναι αναγεννήσιμες και συνεπώς το υλικό που αποβάλλεται πρέπει να διατεθεί ή να διαχειρισθεί κατάλληλα. Συνήθως σε τέτοιες διεργασίες χρησιμοποιείται άσβεστος, όπου ο γύψος που λαμβάνεται είναι σχετικά εύκολα διαθέσιμος. Η άσβεστος και ο ασβεστόλιθος έως τα 5μm έχουν παρεμφερή συμπεριφορά στην μέθοδο, ενώ σε μικρότερα μεγέθη η ικανότητα του ασβεστολίθου μειώνεται λόγω της εμφανίσεως συσσωματωμάτων στους κόκκους του. Η αποδοτικότητα της μεθοδολογίας κυμαίνεται από 85~90% [4].

Ο βαθμός συγκράτησης του SO₂ είναι στα ίδια επίπεδα με αυτόν των άλλων τεχνολογιών και κρίνεται αρκετά ικανοποιητικός, καθώς μια συγκράτηση 90% εξαλύπτει το πρόβλημα. Γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό ότι η συγκράτηση του SO₂ δεν είναι από τους καθοριστικότερους εκείνους παράγοντες επιλογής μιας μεθόδου αφού όλες προκρίνονται ως προς αυτό.

Σε όλες τις τεχνολογίες περιορισμού των εκπομπών SO₂, από σταθμούς παραγωγής ενέργειας, που εξετάστηκαν, η αποφυγή διαχείρισης υγρών αποβλήτων, αποτελεί σημαντικό παράγοντα προεπιλογής ή τουλάχιστον θετικής στάσης απέναντι στη μέθοδο. Τα υγρά ρεύματα που προκύπτουν από τις μεθόδους της άσβεστου, ασβεστόλιθου και αλκαλικού διαλύματος και τα οποία περιέχουν στερεά όπως CaSO₄, Na₂SO₄ τα οποία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν, πρέπει να επεξεργασθούν ώστε να διαχωρισθεί η στερεά από την υγρή φάση. Οι εγκαταστάσεις αυτές λαμβάνουν μεγάλο όγκο και οι ενεργειακές απαιτήσεις τους είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Επίσης η συνεχής διάθεση αυτών των στερεών προϊόντων είναι απαραίτητη. Οι παροχές που προκύπτουν είναι πολύ υψηλές και σε καθημερινή βάση, γεγονός που καθιστά τη μη διάθεσή τους απαγορευτικό παράγοντα. Ακόμη η ευελξία στις συναλλαγές αυτές επιβάλλεται, καθώς οι μεταβολές της παραγόμενης ισχύος και κατά συνέπεια της ποσότητας των προϊόντων της αποθειωτικής εγκατάστασης, στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, είναι συνήθως φαινόμενο. Πάντως το κόστος λειτουργίας τέτοιων μεθόδων είναι σχετικά χαμηλό και οφείλεται κυρίως στην φθηνή πρώτη ύλη, των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται. Το πολύ ακριβό μέσο όπως είναι το NaOH παρουσιάζει την μεγαλύτερη ταχύτητα εξουδετέρωσης σε αντίθεση με το φθηνότερο που είναι ο ασβεστόλιθος ο οποίος αντιδρά όμως πολύ αργά. Η άσβεστος σε αντίθεση με τα παραπάνω μέσα είναι πολύ πιο φθηνή και από το NaOH και από το Na₂CO₃ ενώ παράλληλα χωρίς να συναγωνίζεται σε ταχύτητα

αντιδράσεως το NaOH, ολοκληρώνει την εξουδετέρωση σε μερικά λεπτά την στιγμή που ο φθηνότερος ασβεστόλιθος απαιτεί κάποιες ώρες. Το γεγονός αυτό μπορεί να μεταφρασθεί σε σημαντικά οικονομικότερο σχεδιασμό της μονάδος καθαρισμού με μικρότερες δεξαμενές και διατάξεις καθώς και συντομότερο χρόνο παραμονής των λυμάτων στην μονάδα.

Αναφορικά τέλος με την παράμετρο της διαθέσεως των προϊόντων της εξουδετέρωσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι η βασική διαφορά στα παραπάνω μέσα είναι ότι το μεν NaOH και Na₂CO₃ οδηγούν στην λήψη του πολύ διαλυτού Na₂SO₄ σε αντίθεση με τα μέσα με ασβέστιο που οδηγούν στο αδιάλυτο CaSO₄. Βεβαίως θα πρέπει κατ'αρχήν ν'αναφερθεί ότι όσον αφορά το διαλυτό Na₂SO₄ τα μέρη όπου συγκεντρώνονται τα μετά την διαδικασία εξουδετερωμένα απόβλητα φορτίζονται υπέρμετρα με ιόντα Na⁺ και SO₄²⁻. Αντιθέτως αρκετές προτάσεις έχουν αναφερθεί για την καλλύτερη διάθεση του CaSO₄.

Αντίθετα με αυτές τις τεχνολογίες υπάρχουν και άλλες όπως αυτές της καταλυτικής οξειδωσης, ή των Wellman-Lord που αφενώς μεν παρουσιάζουν υψηλό κόστος λειτουργίας, αφετέρου δε είναι πολύ μικρότερου όγκου εγκατάστασης και τα προϊόντα τους είναι καθαρά, όπως καθαρό H₂SO₄ ή SO₂. Και εδώ η διάθεση τους είναι απαραίτητη και η ύπαρξη βιομηχανιών που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη αυτά τα προϊόντα, όπως π.χ λιπασματοβιομηχανίες, είναι καθοριστικής σημασίας.

Πολλές φορές ένας τρόπος αποφυγής μεγάλων ποσοτήτων διάθεσης στερεών είναι η αναγέννηση ενός μέρους από αυτά αντιδραστηρίων που επανακυκλοφορούνται στην διεργασία. Αυτές οι τεχνικές τυγχάνουν ιδιαίτερης ανάπτυξης τα τελευταία χρόνια και ολοένα και περισσότεροι σταθμοί παραγωγής ενέργειας τις περιλαμβάνουν στον εξοπλισμό τους. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρήτατα σήμερα είναι αυτή της άσβεστου, ή ασβεστόλιθου και η Wellman-Lord. Επίσης σε αρκετούς σταθμούς είναι εγκατεστημένη και αυτή της καταλυτικής οξειδωσης. Στον πίνακα 6.1 γίνεται μια σύγκριση όλων των τεχνολογιών και κάποιων προσεγγιστικών στοιχείων κόστους.

Η εγκατάσταση κάποιας από τις τεχνολογίες συγκράτησης του SO₂ μετά την καύση, είναι ευκολότερη συγκριτικά με κάποια κατά την καύση, αλλά δυσκολότερη από μερικές που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα πριν την καύση, επεξεργάζοντας το καύσιμο. Ο περιορισμός όμως των ποσοτήτων SO₂ που διαφεύγουν στην

ατμόσφαιρα καθιστά την επιλογή και τοποθέτηση μιας τέτοιας εγκατάστασης όχι απαραίτητα κερδοσκοπική υπόθεση. Βέβαια ιδιαίτερα θετικό και επιθυμητό και προς αυτή την κατεύθυνση θα πρέπει να γίνεται μελέτη εγκατάστασης, θα είναι το γεγονός αποκομιδής κέρδους από την μονάδα.

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	ΑΝΑΚΤΟΥΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΠΡΟΣΒΙΤΤΙΜΟ ΚΟΣΤΟΣ/ ΕΠΕΝΔΥΣΗ (σε Αθήνες καύσης άνθρακα) σε \$ / kW	ΠΡΟΣΒΙΤΤΙΜΟ ΕΠΙΘΙΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΦΙΟΥΡΤΙΑΣ σε (10 ³ \$ / ΚWh)		ΑΠΟΛΟΓΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ SO ₂ (%) σε f
				Χορίς ανάκτηση S	Με ανάκτηση S	
Απορρόφηση με αιώρημα ασβέστη ή ασβεστόλιθου	Ασβέστης σε ποσότητα έως 20% ή ασβεστόλιθος σε ποσότητα από 20~50%	CaSO ₃ CaSO ₄	27~46	1,1~2,2	-	80~90
Απορρόφηση με MgO	MgO, άνθρακας και καύσιμο για ξήρανση και αναγέννηση	Ανακτάται H ₂ SO ₄ ή στοιχειακό θείο	33~58	1,5~3	1,2~2,7	90
Καταλυτική οξείδωση	Καταλυτής V ₂ O ₅ και καύσιμο για θέρμανση	Ανάκτηση αραιού H ₂ SO ₄	41~54	1,5~2,6	1,3~2,4	85~95
Wellman-Lord χρησιμοποιώντας άλατα Na και αναγέννηση	Na ₂ CO ₃ με απαραίτητη θέρμανση για αναγέννηση	Ανάκτηση καθαρού SO ₂	38~65	1,4~3	1,1~2,7	90
Απορρόφηση με αλκαλικό διάλυμα σε δύο στάδια	Na ₂ CO ₃ με ταυτόχρονη εισαγωγή CaO/CaCO ₃ σε ποσότητα ως 30%	CaSO ₃ , CaSO ₄ Na ₂ SO ₃ , Na ₂ SO ₄	25~45	1,1~2,1	-	90

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 Χαρακτηριστικά των τεχνολογιών αποθείωσης των καυσαερίων [18]

1. Στο κόστος αυτό περιλαμβάνονται οι εγκαταστάσεις απομάκρυνσης των σωματιδίων.
2. Τα κόστη αυτά είναι υπολογισμένα για 80% ποσοστό φόρτωσης της μονάδας και η πάγια ετήσια επιβάρυνση του κεφαλαίου επένδυσης είναι 18%.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτονται για την προστασία του περιβάλλοντος επιβάλλουν στις βιομηχανίες, που είναι οι κυριότεροι ρυπαντές, να υιοθετήσουν μεθόδους και τεχνικές οι οποίες θα μετριάσουν, αν όχι θα εξαλείψουν τα προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Η μόλυνση της ατμόσφαιρας από χημικούς ρύπους είναι ένα επιμέρους αλλά και πολύ σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Το SO₂, που είναι ένας από αυτούς τους χημικούς ρύπους, καθίσταται σήμερα βασικός παράγοντας χαρακτηρισμού της ποιότητας της ατμόσφαιρας διεθνώς. Η βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι η κυριότερη πηγή εκπομπών SO₂ παγκοσμίως. Από αυτές τις εκπομπές το μεγαλύτερο μέρος προέρχεται από την καύση στερεών καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Σήμερα οι περισσότεροι ηλεκτρικοί σταθμοί, με καύση στερεών καυσίμων, που κατασκευάζονται περιλαμβάνουν στον εξοπλισμό τους εγκαταστάσεις που περιορίζουν τις εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα. Βέβαια αυτό συμβαίνει όταν κρίνεται απαραίτητο με βάση τις εκπομπές που προβλέπεται να έχει ο σταθμός και την ισχύουσα νομοθεσία της περιοχής στην οποία εγκαθίσταται. Παράλληλα υπάρχουν και οι σταθμοί που ήδη λειτουργούν και δεν διαθέτουν τέτοιες εγκαταστάσεις, ενώ η αυστηρότερη νομοθεσία που τίθεται συνεχώς και μία

ενδεχόμενη χειροτέρευση της ποιότητας του καυσίμου πολλές φορές καθιστούν την λειτουργία τους βλαπτική στο περιβάλλον.

Η εγκατάσταση κάποιας εκ' των τεχνολογιών που έχουν παρουσιαστεί στα προηγούμενα κεφάλαια, αξιολογείται διαφορετικά σε σταθμούς που λειτουργούν από αυτούς που πρόκειται να κατασκευαστούν. Αυτό συμβαίνει διότι πέρα από το ότι μερικές τεχνολογίες δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε ήδη λειτουργούντες σταθμούς, όπως αυτή της αλλαγής καυσίμου ή του περιορισμού των εκπομπών σε ρευστοποιημένη κλίνη σε σταθμούς με συμβατικό λέβητα κονιοποιημένου καυσίμου, υπάρχει και η συνεχής απαίτηση σε ενέργεια που επιβάλλει στους σταθμούς συνεχή λειτουργία με όσο το δυνατόν λιγότερες διακοπές. Είναι αυτονόητο ότι το κόστος αδρανοποίησης και μόνο, μιας μονάδας παραγωγής ενέργειας είναι από τους καθοριστικότερους παράγοντες στην επιλογή μιας μεθόδου.

Σε μία μονάδα παραγωγής ενέργειας που πρόκειται να κατασκευαστεί είναι δυνατόν να εγκατασταθεί κάθε μία από τις τεχνολογίες περιορισμού του SO₂. Ενώ οι σημαντικότεροι παράμετροι ως προς τους οποίους θα μελετηθεί η εγκατάσταση ή μη είναι:

- ⇒ Περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο (S), καθώς και γενικότερα η ποιότητα του καυσίμου.
- ⇒ Το νομοθετικό πλαίσιο το οποίο καθορίζει τις εκπομπές SO₂ στην περιοχή εγκατάστασης του σταθμού.
- ⇒ Η διαθεσιμότητα των χημικών απορροφητικών αντιδραστηρίων.
- ⇒ Η αποφυγή κατά το δυνατόν διαχείρισης υγρών αποβλήτων.
- ⇒ Το κατά πόσο η τεχνολογία είναι σύγχρονη και δοκιμασμένη από άλλους σταθμούς.
- ⇒ Το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της τεχνολογίας.

Για έναν σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπως αυτός της 4ης μονάδας του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας 300 MW με καύση στερεού καυσίμου (λιγνίτη) και στις ιδιαίτερες συνθήκες της χώρας μας, όπου η συνολικά εγκατεστημένη ισχύς καλύπτει μεν, αλλά όχι με επαρκή ασφάλεια τις ενεργειακές απαιτήσεις, επιβάλλεται να λειτουργεί κάτω από ασφυκτικές συνθήκες πίεσης, χρόνου και φορτίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η τροποποίηση του χώρου καύσεως και η τοποθέτηση εγκαταστάσεως εγχύσεως, π.χ του σχήματος 5.4, κάποιου από τα αντιδραστήρια του πίνακα 5.1, παρά τα πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα εξαλείψεως του φαινομένου των επικαθήσεων της τέφρας στους αυλούς του λέβητα και του ότι δεν δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης υγρών αποβλήτων, καθίσταται πολύ δύσκολη.

Από τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται πριν το στάδιο της καύσης οι διεργασίες καθαρισμού, υγροποίησης καθώς και αεριοποίησης του άνθρακα εφαρμόζονται σε καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο και είναι επιθυμητό το καύσιμο να είναι υψηλής θερμογόνου δυνάμεως. Ο διαθέσιμος χώρος τον οποίο απαιτούν αυτές οι διεργασίες είναι δυνατόν να ξεπερνούν τα 10 με 15 στρέμματα. Το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας τέτοιων μονάδων, σήμερα, είναι πολύ υψηλό. Μεγάλη προσπάθεια γίνεται όμως προς την βελτίωση της αποδοτικότητας αυτών των τεχνικών καθώς και της αύξησης του παραγόμενου επεξεργασμένου καυσίμου.

Η ανάμειξη του καυσίμου με άλλα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα τεχνική για ήδη εγκατεστημένους σταθμούς. Η ανάμειξη μπορεί να γίνει με άλλα στερεά καθώς και αέρια ή υγρά καύσιμα. Η ανάμειξη με άλλα στερεά και με υγρά καύσιμα πραγματοποιείται ήδη από τον σταθμό, γεγονός το οποίο ενισχύει την επιλογή αυτή, ενώ η ανάμειξη με αέρια καύσιμα όπως το φυσικό αέριο εξετάζεται ακόμη. Οι εγκαταστάσεις του σταθμού δεν επιδέχονται καμία τροποποίηση, καθώς η ανάμειξη μπορεί να γίνει στον χώρο εναπόθεσης, στους σπαστήρες του καυσίμου, στους τροφοδότες των μύλων, είτε απ'ευθείας μέσα στην εστία καύσης όπως γίνεται τώρα με το πετρέλαιο.

Πολύ σημαντικό είναι το ότι η ανάμειξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν διαπιστωθεί ότι οι συνθήκες της ατμόσφαιρας είναι τέτοιες που να ενισχύουν την βλαπτική δράση του SO_2 . Τέτοιες συνθήκες είναι, υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, άπνοια, θερμοκρασιακή αναστροφή κ.α. Παράλληλα με κατάλληλη επιλογή του καυσίμου μπορεί να βελτιωθεί και η θερμαντική ικανότητα του μίγματος που εισάγεται προς καύση.

Όσον αφορά τις τεχνολογίες που περιορίζουν το SO₂ μετά την καύση με κατάλληλη επεξεργασία των καυσαερίων, η γενική κατεύθυνση όλων των μεθόδων είναι η απορρόφηση του SO₂ από το αέριο μίγμα των καυσαερίων και η χημική μετατροπή του σε ένωση φιλική προς το περιβάλλον και χρήσιμη προς τον άνθρωπο, σε απορροφητικές στήλες οι οποίες ονομάζονται « chemisorbers ». Όλες οι μέθοδοι περιορίζουν τις εκπομπές SO₂ σε ποσοστά που αγγίζουν και πολλές φορές ξεπερνούν το 90% .

Από όλες τις τεχνολογίες που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 6 οι μόνες που δεν προκαλούν προβλήματα διαχείρισης υγρών ή στερεών αποβλήτων μετά την επεξεργασία των καυσαερίων, είναι αυτές της κατακράτησης με οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και καταλυτικής οξείδωσης του SO₂. Η αποφυγή κατά το δυνατόν τέτοιων προβλημάτων είναι καθοριστική στην επιλογή μιας μεθόδου. Τόσο η μεγάλη έκταση που απαιτείται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όσο και οι μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις τέτοιων μονάδων είναι τέτοιες αποτρεπτικές παράμετροι. Ακόμη η συνεχής διάθεση των στερεών που προκύπτουν, επιβάλλεται για να λειτουργήσουν τέτοιες μονάδες.

Κατά την έκπλυση των καυσαερίων με αιώρημα MgO δεν προκύπτουν απόβλητα καθώς το MgO ανακτάται και οι ποσότητες που συμπληρώνονται από αυτό είναι εξαιρετικά μικρές 704 kg/h. Το οξείδιο του μαγνησίου είναι ένα ορυκτό διαθέσιμο στον Ελλαδικό χώρο. Επίσης ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι προκύπτουν 3950 kg/h καθαρό SO₂ τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή θειικού οξέως. Προς αυτή την κατεύθυνση κινείται και η τεχνολογία της καταλυτικής οξείδωσης, κατά την οποία μπορούν να παραχθούν 6368 kg/h H₂SO₄ χωρίς παράλληλα να δημιουργούνται απόβλητα. Η συλλογή των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, στους ηλεκτροστατικούς κατακρημνηστές, θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα αποδοτική πλέον του 99,9% που είναι τώρα, για την καλύτερη προστασία του καταλύτη. Η επιλογή αυτής της τεχνικής για την 4η μονάδα του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας ενισχύεται ακόμη περισσότερο από την ύπαρξη στην περιοχή λιπασματοβιομηχανίας, η οποία μπορεί να απορροφήσει αυτές τις ποσότητες. Η μέθοδος αυτή η οποία αποτελεί την γνωστή μέθοδο παραγωγής θειικού οξέως, της επαφής, είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη σήμερα. Αυτό είναι ιδιαίτερα θετικός παράγοντας στην επιλογή καθώς υπάρχει προηγούμενη εμπειρία στην λειτουργία τέτοιων εγκαταστάσεων.

Η έννοια της ξηρής έκπλυσης (dry scrubbing) των καυσαερίων είναι μια ιδιαίτερα ανερχόμενη τεχνολογία. Κατάλληλο αιώρημα (νερού+αντιδραστηρίου) τροφοδοτείται στην απορροφητική στήλη όπου το νερό εξατμίζεται ενώ από την βάση της στήλης προκύπτει το στερεό προϊόν το οποίο μπορεί να διατεθεί. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει το χαμηλότερο κόστος εγκαταστάσεων, καθώς και λειτουργίας το οποίο συνίσταται στο χαμηλό κόστος άντλησης και στις περιορισμένες ποσότητες νερού που απαιτούνται. Αν ακόμη χρησιμοποιηθεί και ο ασβεστόλιθος, που είναι το φθηνότερο χημικό απορροφητικό αντιδραστήριο από αυτά που εξετάστηκαν (<20000 δρχ/tn), τότε τα στερεά που προκύπτουν περιέχουν τον γύψο ο οποίος διατίθεται σχετικά εύκολα π.χ σε βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου. Τέτοιες υπάρχουσες εμπορικές συναλλαγές με προμηθευτές αντιδραστηρίων ή βιομηχανιών που μπορούν να απορροφήσουν τα προϊόντα εγκαταστάσεων περιορισμού των εκπομπών διοξειδίου του θείου, είναι δυνατόν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στην επιλογή μιας τεχνολογίας.

Μπορεί οι τεχνικές της ανάμειξης καυσίμων, καταλυτικής οξειδωσης των καυσαερίων, έκπλυσης με αιώρημα MgO και ξηρής έκπλυσης να καθίστανται επικρατέστερες για μια μονάδα όπως η 4η του Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας, η επιλογή όμως της βέλτιστης τεχνικής από όλες αυτές που έχουν παρουσιαστεί είναι ένα αρκετά σύνθετο πρόβλημα. Αυτό δεν ήταν μέσα στους στόχους της παρούσας μελέτης, της οποίας το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην παρουσίαση και μερική αξιολόγηση των διαθέσιμων σήμερα τεχνικών.

Προς την κατεύθυνση αυτή, επιλογής της βέλτιστης τεχνολογίας περιορισμού των εκπομπών SO₂, απαραίτητα θα πρέπει να γίνουν :

1. Πρόχειρος σχεδιασμός των συσκευών της κάθε τεχνικής
2. Μελέτη συμπεριφοράς της μονάδας σε μεταβαλλόμενες συνθήκες
3. Συγκριτική τεχνικό-οικονομική μελέτη
4. Εξέταση των προοπτικών διάθεσης των προϊόντων της εγκατάστασης

Ενώ με βάση αυτά και ακόμη των παραμέτρων που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους θα πρέπει να συγκριθούν και να αξιολογηθούν και τα παρακάτω πιθανά "σενάρια" :

- I. Να χρησιμοποιηθεί μία τεχνική για περισσότερες μονάδες παραγωγής ενέργειας που βρίσκονται σε ένα σταθμό.
- II. Να γίνει συνδυασμός τεχνολογιών, είτε σε διαφορετικά στάδια (πριν-κατά-μετά την καύση), είτε και κατά το ίδιο στάδιο.
- III. Να μην απομακρυνθεί πλήρως το SO₂ από τα καυσαέρια, αλλά μόνο ένα ποσοστό αυτού ούτως ώστε και να επιλύονται τα προβλήματα ρύπανσης και ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων να είναι οικονομικότερος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] ΚΟΛΟΙΔΑΣ Β. , ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΑΚΟΣ Ν. , Πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από το υδρόθειο με την μέθοδο της διάσπασης του σε υδρογόνο και θείο, *1ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 348 - 359 (1989 Μυτιλήνη).
- [2] ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ Β. , ΒΑΣΑΛΟΣ Ι. , Πειραματική δοκιμασία μέσω απορρόφησης για ελάττωση οξειδίων του θείου από απαέρια καύσης, *1ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 282 - 291 (1989 Μυτιλήνη).
- [3] MATSUKATA M. , TAKEDA K. , MIYATANI T. , UEYAMA K. , Simultaneous chlorination and sulphation of calcined limestone, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2529 - 2534 (1996).
- [4] ΤΣΙΜΑΣ Σ. , ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ Α. , ΤΣΙΒΙΛΗΣ Σ. , Χρήσεις της ασβέστου στις τεχνολογίες αντιρρύπανσης μια συνολική θεώρηση, *2ο Συνέδριο περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 825 - 834 (1991 Μυτιλήνη).
- [5] GAREA A. , FERNANDEZ I. , VIGURI J.R. , IRABIEN J.A. , Comparison of Desulfurization Processes at Low and Medium Temperature Using Calcium Hydroxide, *4ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 77 -86 (1995 Μόλυβος Λέσβου).

- [6] ΛΟΗΣ Δ. , ΑΘΑΝΑΣΑΚΗΣ Λ. , ΖΑΜΠΕΤΑΚΗΣ Θ. , ΤΣΑΛΙΚΟΓΛΟΥ Β. , ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ ΑΜΒΝΕΕ ΤΕΣΤΡΑ ΕΠΕ, Η χρήση μαγνησιακών προσθέτων για την ελαχιστοποίηση εκπομπών SO₃ λεβήτων μαζούτ, *4ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 165 - 177 (1995 Μόλυβος Λέσβου).
- [7] PERRY R.H. , *Perry's chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill, 1984.
- [8] MACIEL FILHO R. , LONA BATISTA L.M.F. , MOZART FUSCO, A fast fluidized bed reactor for industrial FCC regenerator, *Chemical Engineering Science*, **51**, 1807 - 1816 (1996).
- [9] SNIP O.C. , WOODS M. , KORBEE R. , SCHOUTEN J.C. , VAN DEN BLEEK C.M. , Regenerative removal of SO₂ and NO_x for a 150 MW power plant in an interconnected fluidized bed facility, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2021 - 2029 (1996).
- [10] ADANEZ J. , GAYAN P. , DIEGO L.F. , Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors, *Chemical Engineering Science*, **51**, 3077 - 3082 (1996).
- [11] ΣΥΚΙΩΤΗΣ Δ. , ΚΥΡΚΙΤΣΟΣ Φ. , ΜΩΡΙΚΗ Α. , ΠΕΛΕΚΑΣΗ Κ. , Οι επιπτώσεις του εργοστασίου της Δ.Ε.Η στην ατμόσφαιρα του βορείου τμήματος της πόλης της Μυτιλήνης, *2ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας*, 192 - 201 (1991 Μόλυβος Λέσβου).

- [12] ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ Α.Γ. , ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Δ.Ν. , ΧΕΛΜΗΣ Κ.Γ. , Το πρόβλημα της μεταφοράς αέριων ρύπων από την κοιλάδα της Πτολεμαΐδας στην Πόλη της Κοζάνης, *Τεχνικά Χρονικά*, **12**, 23 - 38 (1992).
- [13] ΚΑΦΕΤΖΟΠΟΥΛΟΥ ΟΛΓΑ, Μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή των λιπασμάτων της Δραπετσώνας, *Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π*, (1989).
- [14] ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ Α. ΒΛΑΣΗΣ, *Θερμοδυναμική των μιγμάτων*, ΓΙΑΧΟΥΔΗ-ΓΙΑΠΟΥΛΗ, 1985.
- [15] P. AARNE VESILIND, J. JEFFREY PEIRCE, RUTH F. WEINER, *Enviromental Pollution and Control*, 241 - 323 BUTTERWORTH-HEINEMANN third edition, 1990.
- [16] ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ν. , *Ατμοπαραγωγοί I γενικές αρχές*, ΣΥΜΕΩΝ 2η έκδοση, 1991.
- [17] ΚΟΥΙΜΤΖΗ Θ. , ΜΑΤΗ Κ. , *Αρχές τεχνολογίας αντιρρύπανσης*, ΖΗΤΗ , 1987.
- [18] ARTHUR C. STERN , *Air Pollution-Engineering Control of Air Pollution*, Vol IV, Academic press, 1977.
- [19] ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΣ Α.Π. , Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από SO₂ και οι επιπτώσεις στην υγεία, *1ο Συνέδριο ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ*, 91 - 98 (1974).

- [20] ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΣ Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ, *Η ρύπανση του περιβάλλοντος*, 3η έκδοση, 1993.
- [21] ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΣ Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ, *Γενική Χημεία για Μηχανολόγους Μηχανικούς*, ΜΕΡΟΣ Α , 1992.
- [22] ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ Ο.Π. , *Χημεία*, Ίδρυμα Ευγενίδου, 1989.
- [23] ΒΑΛΙΟΥΛΗΣ Α. ΗΡΑΚΛΗΣ, Ένα πλαίσιο εκπόνησης ουσιαστικής μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, *Τεχνικά Χρονικά*, **6**, 113 -117 (1993).
- [24] ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ Γ.Κ. , Βιομηχανία και περιβάλλον, *Ενημερωτικό δελτίο ΤΕΕ*, **1826** , 80 - 82 (1994).
- [25] ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ Γ. , ΜΠΕΡΓΕΛΕΣ Γ. , Νέες τεχνολογίες καύσης στερεών καυσίμων φιλικές προς το περιβάλλον, *Μηνιαία Τεχνική Επιθεώρηση*, **47** , 18 - 22 (1995).
- [26] ΣΤΕ / ΔΕΗ , Διαχωριστές τέφρας, τεύχος 3ο.
- [27] ΚΑΡΑΔΗΜΟΣ Σ. , Εστίες καύσης, *Σημειώσεις ΔΕΗ*.
- [28] ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ Γ. , Τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, *Σημειώσεις μαθήματος τμήμα Μηχ/γων Μηχ/κων Βιομ/νίας*,
- [29] RECKNAGEL - SPRENGER, *Θέρμανση και κλιματισμός*, Μ. ΓΚΙΟΥΡΔΑΣ 2η έκδοση, 1978.

- [30] VDI WARMEATLAS, *Μετάδοση θερμότητας*, Τεχνοεκδοτική 6η έκδοση, 1991.
- [31] ROBERT A. CORBITT, *Standard Handbook of Enviromental Engineering*, Mc Graw Hill INC, 1990.
- [32] ΔΗΜΟΣΙΑ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ, *Εξέλιξη και αναπτυξιακές προοπτικές της ΔΕΗ*, 1989.
- [33] J.GLYNN HENRY, GARY W. HEINICE, *Enviromental Science and Engineering*, Prentice - Hall International, 1989.

