



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

MM900

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

4^η ΕΝΟΤΗΤΑ
Έλεγχος SO_x, NO_x και CO

Νίκος Ανδρίτσος
Καθ. Τμ. Μηχ. Μηχ. Π.Θ.

4.1 Έλεγχος SO_x



Cooper & Alley: Κεφάλαιο 15



Εισαγωγή

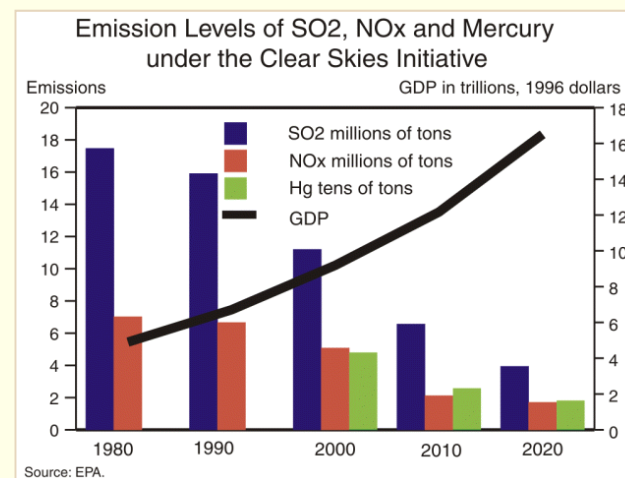
- Μέχρι τώρα: ο έλεγχος των σωματιδίων και των VOC κυρίως με φυσικές διεργασίες (κυκλώνες, σακόφιλτρα, συμπύκνωση, απορρόφηση κτλ). Βεβαίως ορισμένα σωματίδια και VOC καίγονται (χημική διεργασία)
- Ο έλεγχος των SOx και NOx επιτυγχάνεται μόνο με χημικές διεργασίες
- Διάσπαρτοι ρύποι από πολλές πηγές
- Διαφορετικές μέθοδοι από ότι τα NOx





Εισαγωγή

- N_2 και S είναι σχετικά αδρανή στοιχεία και υπάρχουν σε όλα τα έμβια όντα. Τα οξείδια τους όμως και οι υδρογονούχες ενώσεις τοξικές.
- Με αναγωγή του S παράγεται H_2S , με οξείδωση SO_2 και SO_3 και με το νερό H_2SO_4
- Με αναγωγή του N_2 παράγεται NH_3 , με οξείδωση NO και NO_2 και με το νερό HNO_3
- Συνεισφέρουν στα σωματίδια της πόλης (0,1-1 μm)
- Οι κυριότερες ενώσεις S είναι:
 - Υδρόθειο, H_2S
 - Θειούχος διμεθυλεστέρας (DMS) CH_3SCH_3
 - Διθειάνθρακας, CS_2
 - Θειούχο καρβονύλιο, OCS
 - Διοξείδιο του θείου, SO_2
- Επιπλέον το S βρίσκεται με τη μορφή θειικών





Εισαγωγή - Πηγές εκπομπών θείου

Table 1.1: Global sources of sulfur (Tg-S/year)

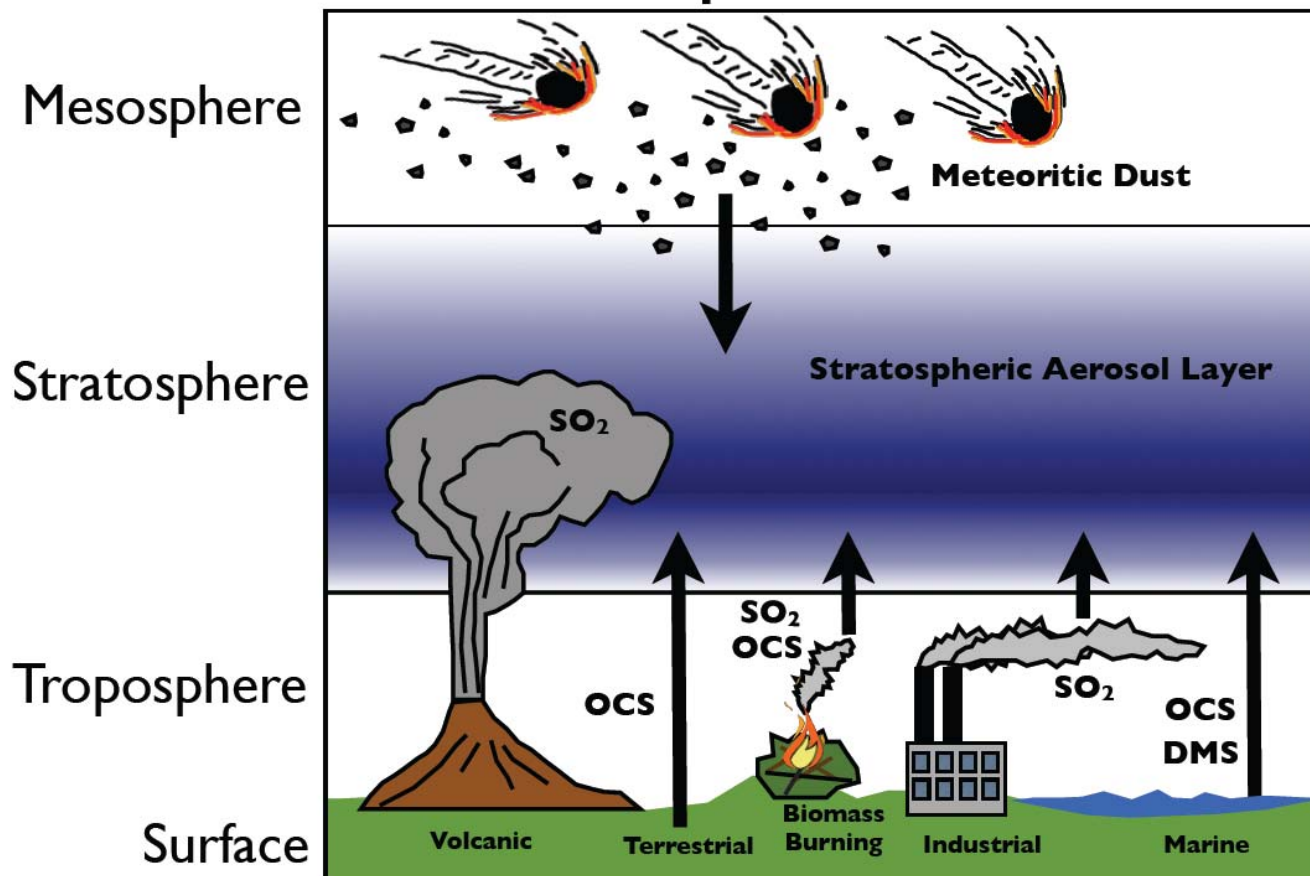
Source	H ₂ S	CH ₃ SCH ₃	CS ₂	OCS	SO ₂	SO ₄	Total
Fossil fuel combustion and industry		Total reduced sulfur = 2.2			70	2.2	71-77 (in the mid 1980's)
Biomass burning	< 0.01		< 0.01	0.075	2.8	0.1	2.2-3.0
Oceans	<0.3	15-25	0.08	0.08		40-320	15-25
Wetlands	0.006-1.1	0.003-0.68	0.0003-0.06				0.01-2
Plants and soils	0.17-0.53	0.05-0.16	0.02-0.05			2.4	0.25-0.78
Volcanoes	0.5-1.5			0.01	7-8	2-4	9.3-11.8
Anthropogenic (total)							73-80
Natural (total – sea salt – soil dust)							25-40
Total							98-120

Table 1.1 adapted from Seinfeld and Pandis, 1997.



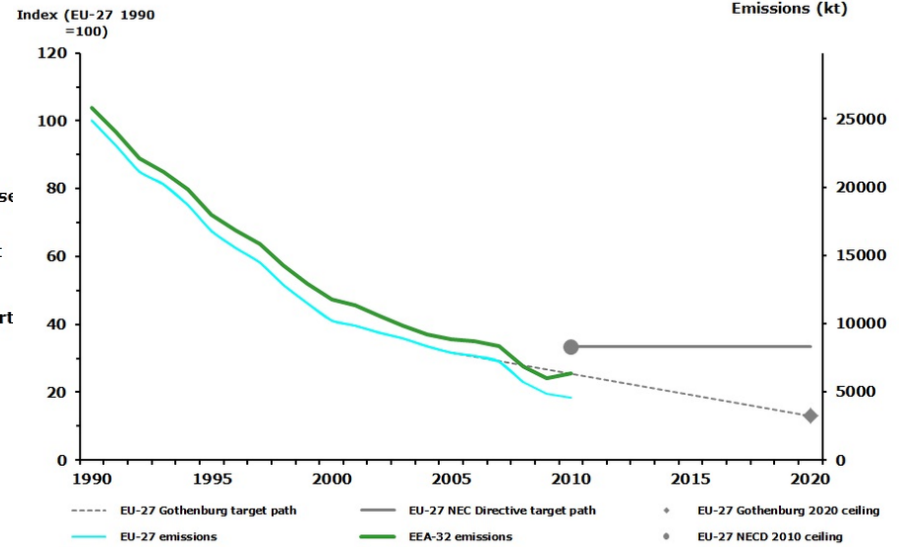
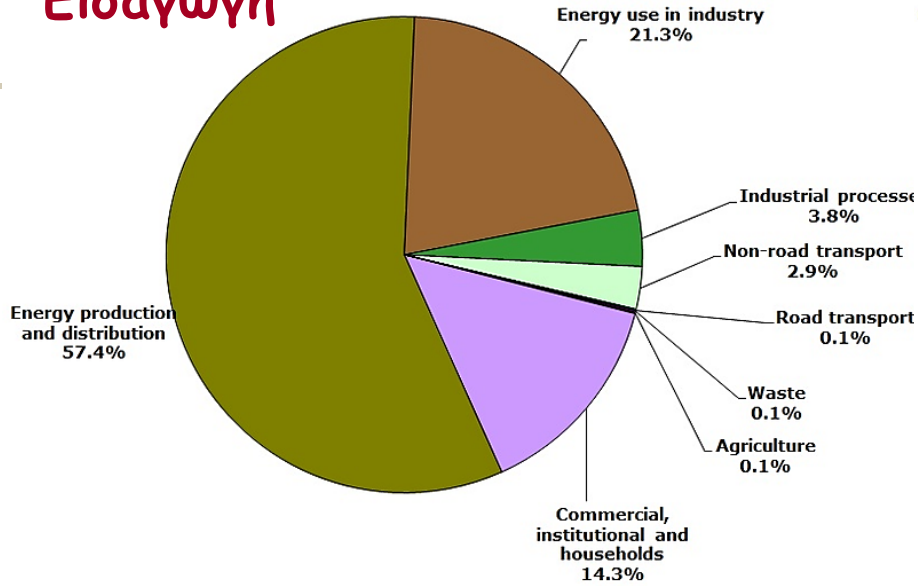
Εισαγωγή - Πηγές εκπομπών θείου

Sources of Stratospheric Aerosols



Credit: NOAA

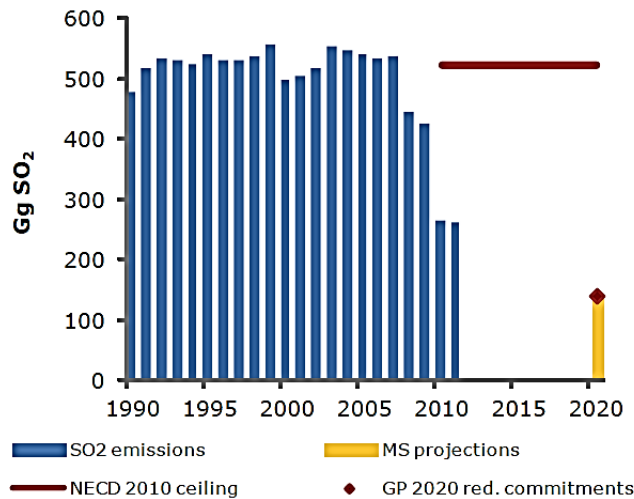
Εισαγωγή



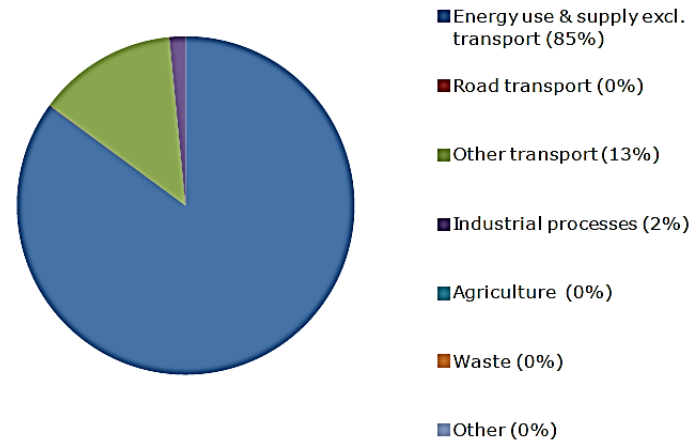
Sulphur dioxide (SO₂)

Greece

SO₂ emissions and projections



Emissions by sector - 2011





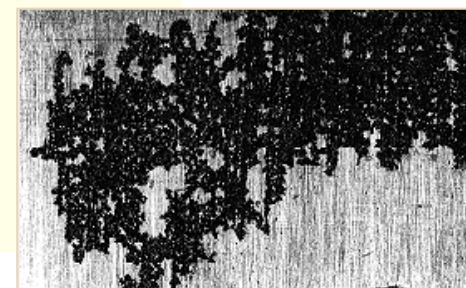
Εισαγωγή

- Το SO_2 είναι η κυρίαρχη ανθρωπογενής πηγή S στην ατμόσφαιρα
- Επίπεδα συγκέντρωσης: από ~20 ppt μέχρι >1 ppb
- Σε μη ρυπασμένες θαλάσσιες περιοχές, 20 -50 ppt
- Σε αστικές περιοχές η συγκέντρωση μπορεί να φτάσει αρκετές εκατοντάδες ppb
- Το SO_2 αντιδρά στην ατμόσφαιρα και σχηματίζει σωματίδια. Σε ρυπασμένες περιοχές η οξείδωση είναι ταχύτερη
- Το μεγαλύτερο μέρος από καύση άνθρακα για ηλεκτροπαραγωγή
- Άλλη κύρια πηγή οι μεταλλουργικές διεργασίες φρύξης (τήξης) θειούχων ορυκτών
π.χ. $CuFeS + 5/2O_2 \rightarrow Cu + FeO + 2SO_2$
- Σε μη ρυπασμένες περιοχές η συγκέντρωσή τους 0,2 ppb
- ~ 100×10^6 τόνοι S εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ετησίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες



Επιπτώσεις εκπομπών SO₂

- Ερεθίζουν τα μάτια, τη μύτη και το λαιμό.
- Όταν εισπνέονται τα θειικά σωματίδια συγκεντρώνονται στους πνεύμονες και προκαλούν ή ενισχύουν τα αναπνευστικά προβλήματα.
- Άνθρωποι με άσθμα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι ακόμη και στη βραχυχρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις SO₂.
- Τα θειικά σωματίδια συνεισφέρουν ιδιαίτερα στη μείωση της ορατότητας, δηλαδή στο αστική «ομίχλη».
- Τα οξέα που σχηματίζονται από το SO₂ με αντίδραση με το νερό καθιζάνουν στη γη με τη μορφή της όξινης απόθεσης (όξινη βροχή και χιόνι, ξηρή απόθεση)
- Η όξινη απόθεση είναι επιβλαβής στα δάση, τις καλλιέργειες, το έδαφος και τα νερά (προκαλεί απώλεια της χλωροφύλλης).
- Η όξινη απόθεση επιταχύνει την αποσύνθεση πολλών κατασκευαστικών υλικών και χρωμάτων.





Στρατηγικές ελέγχου

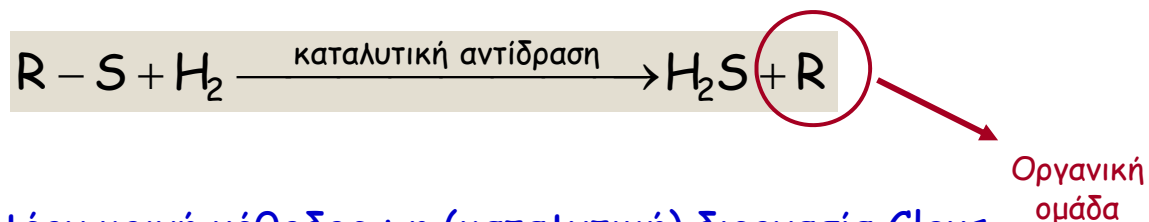
- Απομάκρυνση του S από το καύσιμο πριν από τη χρήση
- Απομάκρυνση του SO₂ από τα καυσαέρια

Κύρια Επιλογή	Υποεπιλογή	Παραδείγματα Διεργασιών
Μη δημιουργία SO ₂	Αλλαγή σε καύσιμα με χαμηλή περιεκτικ. σε θείο	Αποθείωση πετρελαίου
Καθαρισμός SO ₂ : Απόρριψη	Αποθείωση του καυσίμου	Καθαρισμός άνθρακα
	Υγρός καθαρισμός	Ασβεστος Ασβεστόλιθος Εξαναγκασμένη οξείδωση Παρεμποδισμένη οξείδωση Διπλό αλκάλιο Ενίσχυση Ασβεστίου σε Μαγνήσιο (MEL) Θαλασσινό νερό Ξήρανση με ψεκασμός ασβέστη Έγχυση ασβέστη Τροπα, ορυκτό αλκάλιο (Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃) Nahcolite, ανθρακικό ορυκτό (NaHCO ₃) Ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία Απορρόφηση με νερό (χυτήρια) Wellman-Lord MgO Κιτρικό άλας Ανθρακικό άλας Θειώδες άλας Εξαναγκασμένη οξείδωση (με πώληση γύψου) Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα Προσρόφηση σε οξείδιο χαλκού
Ανάκτηση	Ξηρός καθαρισμός	
	Υγρές διεργασίες	
	Ξηρές διεργασίες	

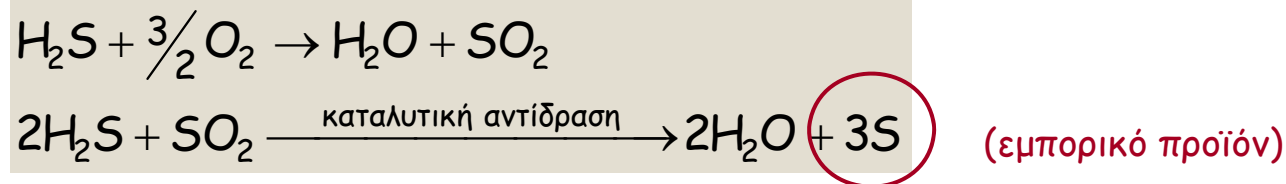


Αποθείωση καυσίμων (Fuel Desulfurization)

Στο πετρέλαιο (συγκεντρώνεται στα βαρύτερα κλάσματα) και φυσικό αέριο



Η πλέον κοινή μέθοδος : η (καταλυτική) διεργασία Claus



Στον άνθρακα (συχνά μέχρι και 3% κ.β. σε θείο)

Ορυκτά θειικά (FeS_2 , $CaSO_4$) \Rightarrow πλύση ή άλλες φυσικές διεργασίες
Οργανικό θείο: δεν απομακρύνεται με φυσικές μεθόδους (μόνο με αεριοποίηση και υγροποίηση) \Rightarrow απομάκρυνση SO_2 removal



Τεχνικές Απομάκρυνσης SO_2

Υψηλή συγκέντρωση (π.χ. φρύξη ορυκτών, 10%):

Μεγάλες ποσότητες

Οξείδωση του SO_2 σε SO_3 και απορρόφηση στο νερό για H_2SO_4

Χαμηλή-μέση συγκέντρωση (<2000 ppm):

Αποθείωση αερίων καύσης

- 1) Απόρριψη με αλκαλικές ουσίες (throw-away) ή αναγέννηση (regeneration)
- 2) Υγρή ή ξηρή



Table 1. Comparison of SO_x Emissions Control Systems

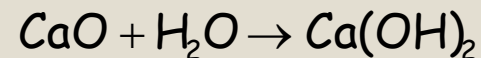
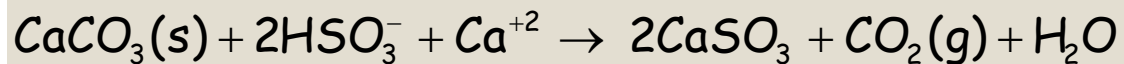
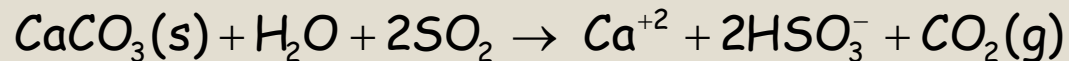
System	Percent SO_x reduction	Capital cost (\$/kilowatt)
Sorbent injection	30–70	50–100
Dry flue gas desulfurization	70–90	80–170
Wet flue gas sulfurization	>90	80–150

Source: Kataoka 1992.

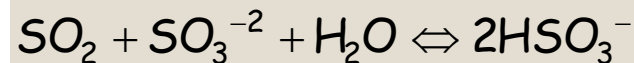
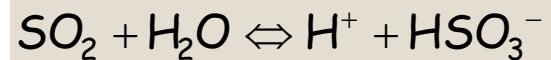


(1) Καθαρισμός με ασβεστόλιθο - Limestone Scrubbing

- ✗ Παλαιότερη και συνηθέστερη μέθοδος
- ✗ Αραιό αιώρημα ασβεστολίθου έρχεται σε επαφή με τα καυσαέρια σε πύργο ψεκασμού (spray tower)
- ✗ Αραιό αιώρημα ασβεστολίθου έρχεται σε επαφή με τα καυσαέρια σε πύργο ψεκασμού



Αντιδράσεις μετατροπής SO_2 σε θειώδες ιόν στο υγρό φιλμ

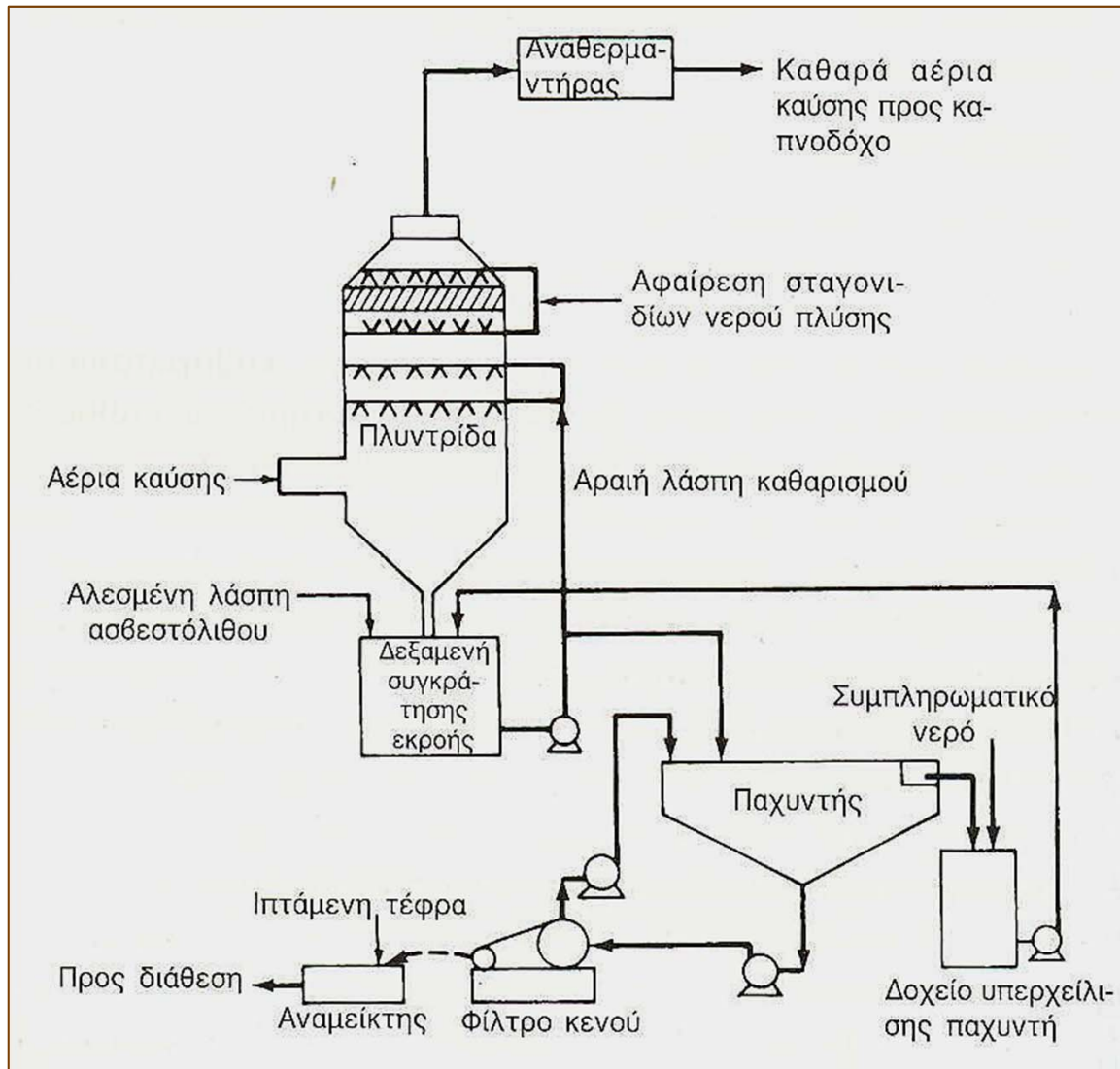


- **Πλεονέκτημα:** φθινό και άφθονο υλικό
- **Μειονέκτημα:** επικαθίσεις στο εσωτερικό του πύργου, φράξιμο αγωγών, διάβρωση





(1) Καθαρισμός με ασβεστόλιθο - Limestone Scrubbing



Σχηματική παράσταση διεργασίας αποθείωσης με ασβεστόλιθο. Οι πλυντρίδες ασβεστολίθου είναι μεγάλες, πολύπλοκες και ακριβές μονάδες



Map Satellite



FLORINA POWER PLANT



(1) Καθαρισμός με ασβεστόλιθο - Limestone Scrubbing

Στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου υποθέτουμε τοπική ισορροπία

$$p_{SO_2,i} = H C_{SO_2,i} \quad H: \text{σταθερά Henry}$$

Μεταφορά μάζας στον αέριο υμένα

$$\frac{N}{A} = k_g (p_{SO_2} - p_{SO_2,i})$$

Μεταφορά μάζας στο υγρό υμένα

$$\frac{N}{A} = \phi k_L (C_{SO_2,i} - C_{SO_2,L})$$

ϕ : αυξητικός παράγοντας

Απαλοιφή των συγκ. στη διεπιφάνεια

$$\frac{N}{A} = K_G (p_{SO_2} - H C_{SO_2,L})$$

K_G : Ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση

$$K_G = \frac{1}{1/k_g + H/\phi k_L}$$



(1) Καθαρισμός με ασβεστόλιθο - Limestone Scrubbing

Parameter	Effect on ϕ								
Gas composition	<p>ϕ decreases as SO_2 concentration increases; for example, at pH 5.8,</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>\bar{P}_{SO_2}, ppm</th> <th>ϕ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>500</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>7.5</td> </tr> <tr> <td>2000</td> <td>5.8</td> </tr> </tbody> </table>	\bar{P}_{SO_2} , ppm	ϕ	500	10	1000	7.5	2000	5.8
\bar{P}_{SO_2} , ppm	ϕ								
500	10								
1000	7.5								
2000	5.8								
Bulk liquid sulfite and bisulfite concentrations	<p>ϕ increases as $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ increases; ϕ decreases as $C_{\text{HSO}_3^-}$ increases</p>								
pH	<p>ϕ increases as pH increases. (Note: because the solution tends to be in equilibrium with CaSO_3 solids, $C_{\text{HSO}_3^-}$ decreases as pH increases; thus, the effect of pH is essentially that of $C_{\text{HSO}_3^-}$)</p>								
Alkali additives	<p>ϕ increases as alkali species increase</p>								
Buffer additives (organic acids)	<p>ϕ increases as buffer additives increase (ϕ values of 20–30 are achieved with as little as 10–15 millimol/L of adipic acid)</p>								

Χημικές παράμετροι για πλυντρίδα SO_2 και οι επίδραση στον αυξητικό παράγοντα



(2) Καθαρισμός με ασβέστη - Lime Scrubbing

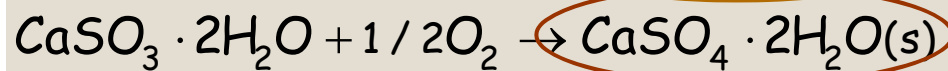
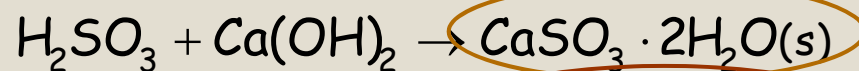
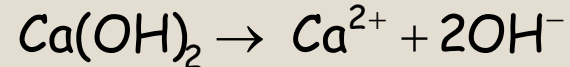
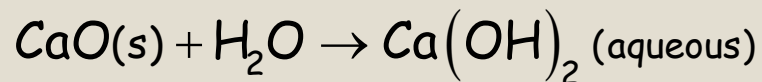
- ✘ Χρησιμοποιείται παρόμοιος εξοπλισμός με τον καθαρισμό με ασβέστη
- ✘ Ο ασβέστης ενεργότερος του ασβεστόλιθου
- ✘ Χρησιμοποιείται αιώρημα ασβέστη που γίνεται με την προσθήκη CaO , συνήθως 90% καθαρό, σε νερό.
- ✘ Απομάκρυνση κατά 95% του SO_2

- **Πλεονεκτήματα:** Καλύτερη χρήση αντιδραστηρίου, περισσότερη ευελιξία στη λειτουργία
- **Μειονεκτήματα:** υψηλότερο κόστος του ασβέστη από τον ασβεστόλιθο



(2) Καθαρισμός με ασβέστη - Lime Scrubbing

- Τα αδιάλυτα θειώδες ασβέστιο (CaSO_3) και γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) που σχηματίζονται κατά τον καθαρισμό απομακρύνονται ως λάσπη.
- Πρόβλημα με αποφράξεις



γύψος

Sludge from Scrubbers

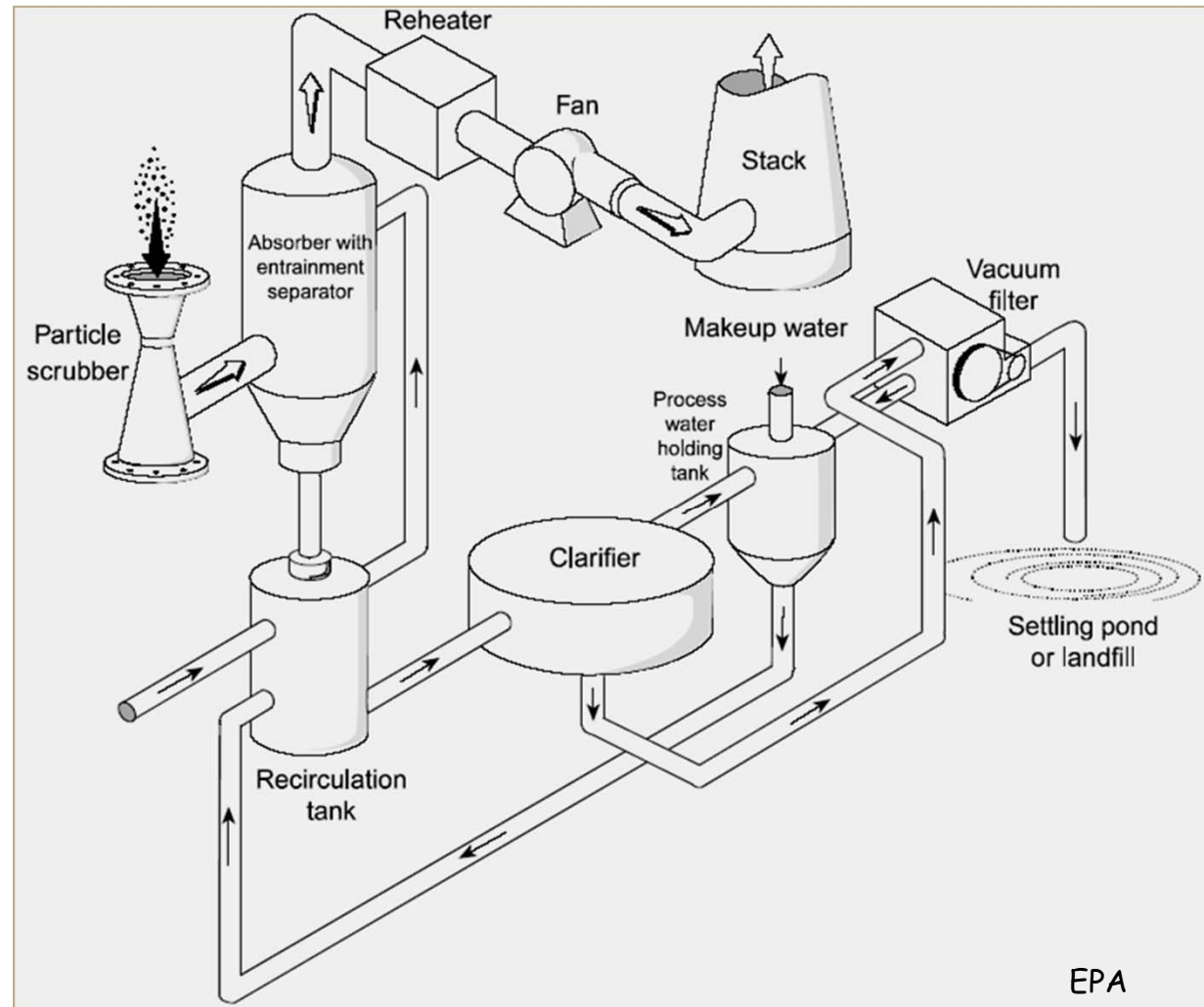


Nat. Geo. 160(5)678(1981)

mixture of water, lime,
and calcium sulfate



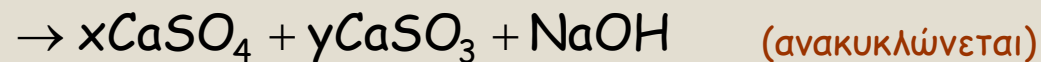
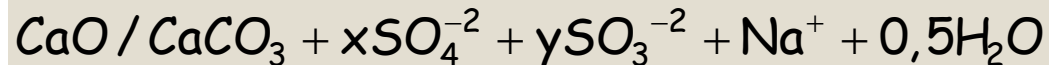
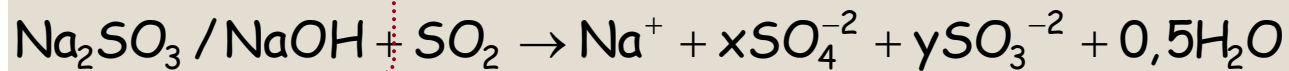
Τυπικό διάγραμμα καθαρισμού με ασβέστη ή ασβεστόλιθο





(3) Διπλό αλκαλικό σύστημα - Dual alkali system

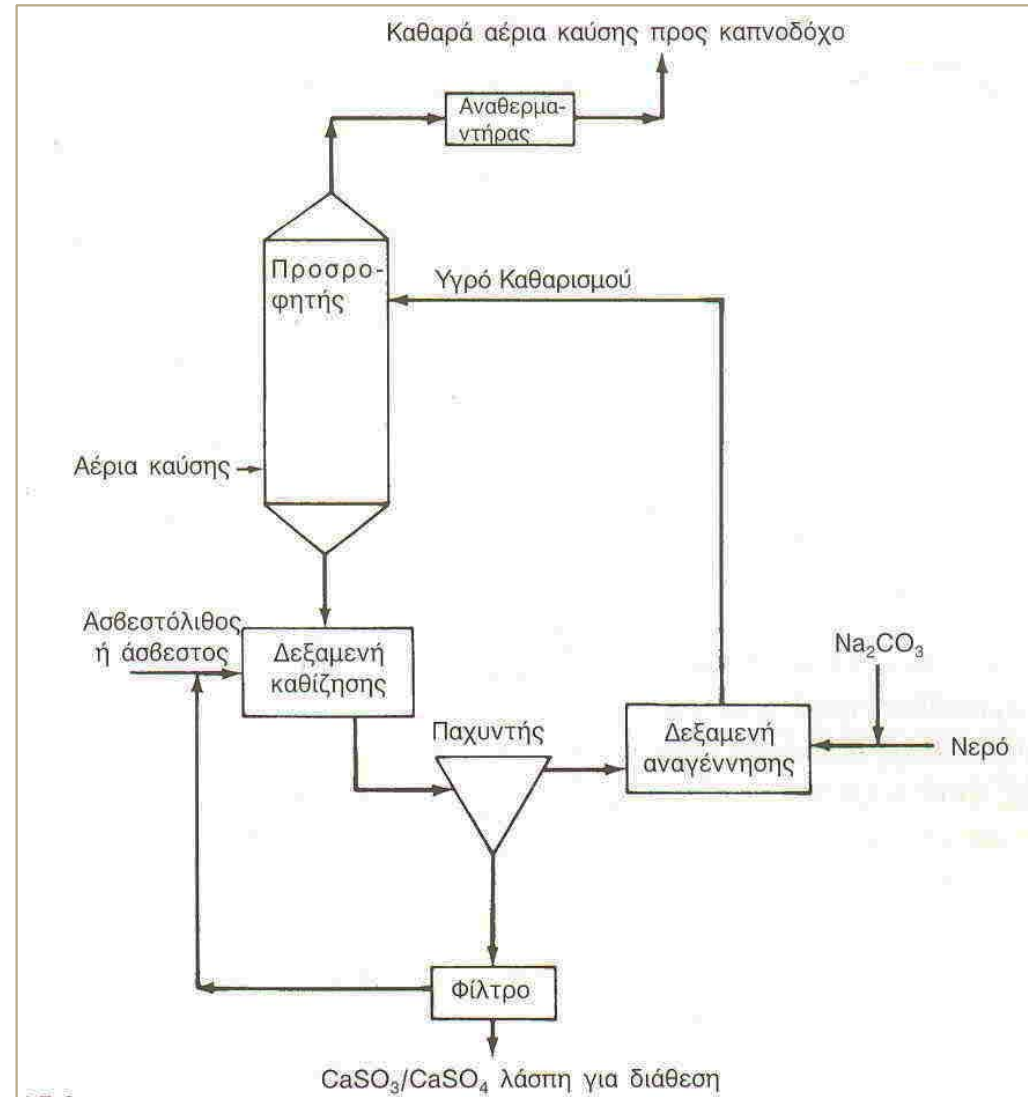
- Αναπτύχθηκε γιατί δεν παρουσιάζει πρόβλημα επικαθίσεων
- Χρησιμοποιούνται θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) και NaOH
- Απορρόφηση SO_2 στον πύργο. Na_2SO_3 και Na_2SO_4 ευδιάλυτα \Rightarrow όχι καταβύθιση στην πλυντρίδα
- Με εισαγωγή στο διάλυμα CaO ή/και CaCO_3 σχηματίζονται τα αδιάλυτα θειώδες ασβέστιο (CaSO_3) και γύψος (CaSO_4) που απομακρύνονται ως λάσπη.
- Το ανακτημένο NaOH επιστρέφει στο κύκλωμα απορρόφησης
- Αποδόσεις μέχρι και 95%
- Τα σωματίδια θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν από τη διεργασία





(3) Διπλό αλκαλικό σύστημα - Dual alkali system

- Σχηματικό διάγραμμα συστήματος καθαρισμού SO_2 με δύο αλκάλια





(4) Σύστημα ξήρανσης (Lime-spray drying)

- ❖ Όπως ο καθαρισμός με ασβέστη, με τη διαφορά ότι το νερό εξατμίζεται προτού οι σταγόνες φτάσουν στον πυθμένα του πύργου.
- ❖ Τα ξηρά στερεά σωματίδια συλλέγονται με σακόφιλτρα

(5) Ξηρός ψεκασμός ασβέστη - Dry scrubbing

- ❖ Άμεση εισαγωγή κονιοποιημένου ασβεστόλιθου, CaO .
Επίσης **trona** (φυσικό Na_2CO_3) ή **nahcolite** (φυσικό NaHCO_3).
- ❖ Γίνεται ξηρή ρόφηση
- ❖ Χαμηλό κόστος κεφαλαίου και συντήρησης.
- ❖ Υψηλό κόστος αντιδραστηρίου.
- ❖ Τα ξηρά στερεά σωματίδια συλλέγονται με σακόφιλτρα



Διεργασίες αναγέννησης

- ✦ Έχουν υψηλότερο κόστος από τις διεργασίες απόρριψης
- ✦ Επιλέγονται αν υπάρχει περιορισμός χώρου και περιορισμένες επιλογές διάθεσης των προϊόντων
- ✦ Σχεδόν αποκλειστικά στην Ιαπωνία (με παραγωγή θειικού οξέος)
- ✦ Η γνωστότερη διεργασία είναι η Wellman-Lord (W-L process)

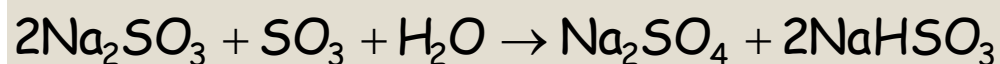
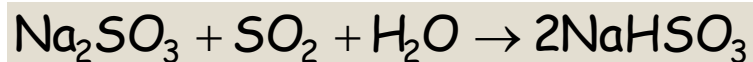




(1) Διεργασία Wellman-Lord (W-L process)

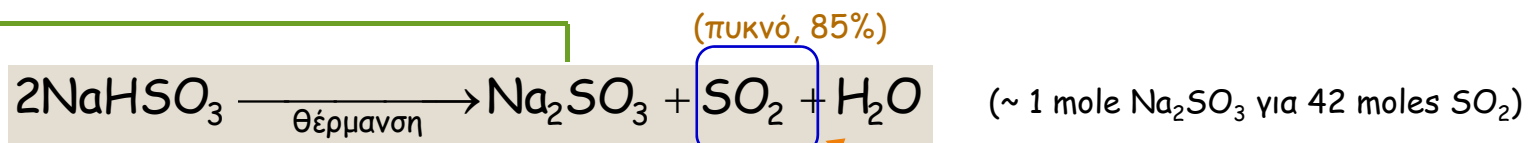
Τέσσερα στάδια:

- (1) Προεπεξεργασία καυσαερίων: venturi prescrubber για απομάκρυνση σωματιδίων, SO_3 και HCl
- (2) Απορρόφηση SO_2 από διάλυμα Na_2SO_3



- (3) Φυγοκέντρηση του αιωρήματος για την απομάκρυνσης των **στερεών**

- (4) Αναγέννηση Na_2SO_3



- (5) Μετατροπή συμπυκνωμένου SO_2 σε εμπορεύσιμο προϊόν



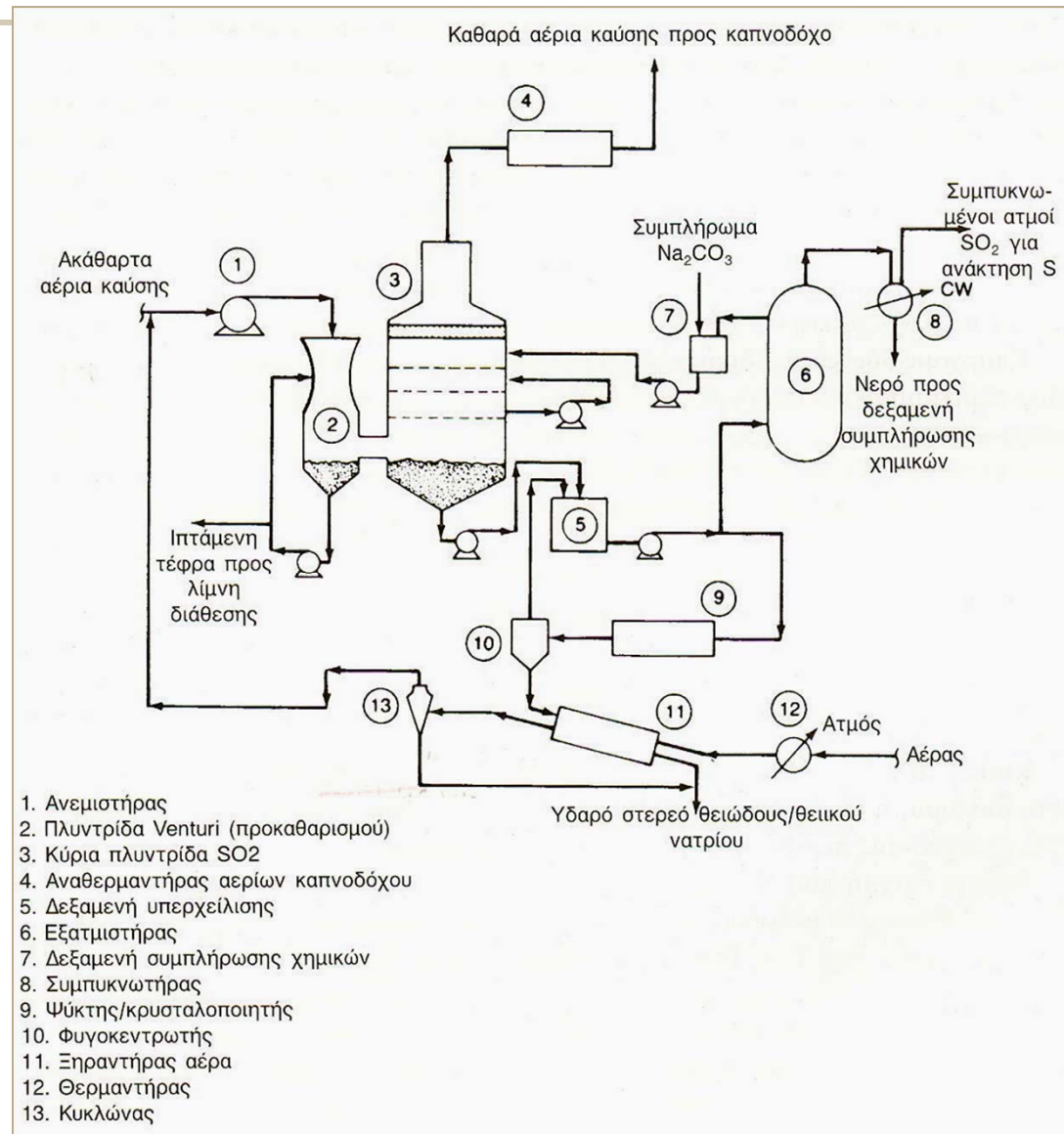
Διεργασία \Rightarrow Claus

νέο



(1) Διεργασία Wellman-Lord (W-L process)

- Σχηματικό διάγραμμα συστήματος Wellman-Lord για τον καθαρισμό και ανάκτηση SO_2





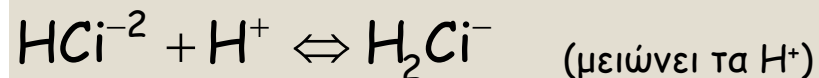
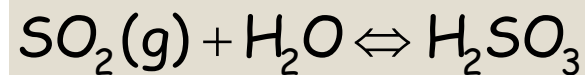
(2) Διεργασία MgO (MgO process)

- ✗ Στάδιο απορρόφησης όμοιο με τον καθαρισμό με ασβέστη/ ασβεστόλιθο.
- ✗ Χρησιμοποιείται αραιό αιώρημα $Mg(OH)_2$
- ✗ Παράγονται στερεά $MgSO_3/MgSO_4$.
- ✗ Τα στερεά αποτεφρώνονται για παραγωγή SO_2 και αναγέννηση του αντιδραστηρίου
- ✗ Πλεονέκτημα σε σχέση με την W-L ότι υπάρχουν λίγα στερεά απόβλητα
- ✗ Μειονεκτήματα: η απαίτηση για αποτεφρωτήρα και το σχετικά αραιό (15%) ρεύμα σε $SO_2 \Rightarrow$ αποκλειστικά για παραγωγή θειικού οξέος



(3) Διεργασία καθαρισμού με κιτρικό άλας (Citrate scrubbing process)

- Στάδιο απορρόφησης με ρυθμιστικό δ/μα κιτρικού οξέος και κιτρικού νατρίου



ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ



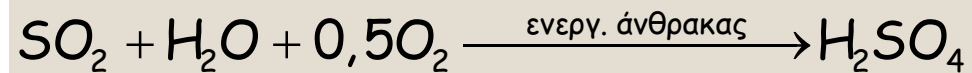
Διεργασία US Bureau of Mines
Το SO_2 ανάγεται με H_2S σε S στην υγρή φάση

Διεργασία Flakt-Boliden (Σουηδία)
Ανακτάται με θέρμανση SO_2 , το οποίο μπορεί να επεξεργαστεί με τη μέθοδο Claus

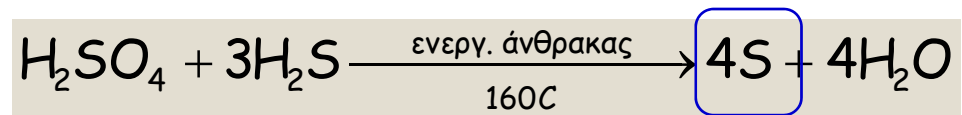


(4) Διεργασία Westvaco (Westvaco process)

Περιλαμβάνει 4 στάδια που γίνονται σε πολυβάθμια ρευστοποιημένη κλίνη σε αντιστροφή. Αρχικά, το απορροφάται από ενεργό άνθρακα

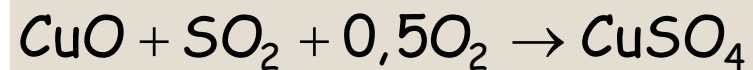


Σε επόμενο δοχείο



(5) Διεργασία κλίνης CuO (CuO process)

Απορρόφηση από κλίνη οξειδίου του χαλκού



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Μονάδα ΑΗΣ με άνθρακα και
FGD με ασβεστόλιθο.

Μαζική παροχή άνθρακα = 210
tn/hr

Περιεκτικότητα σε θείο = 3,7%,

Παραγωγή: 500 MW

Πίνακας 15.5 Χαρακτηριστικά Αερίων Καύσης για τα Παραδείγματα Προβλημάτων Σχεδιασμού FGD

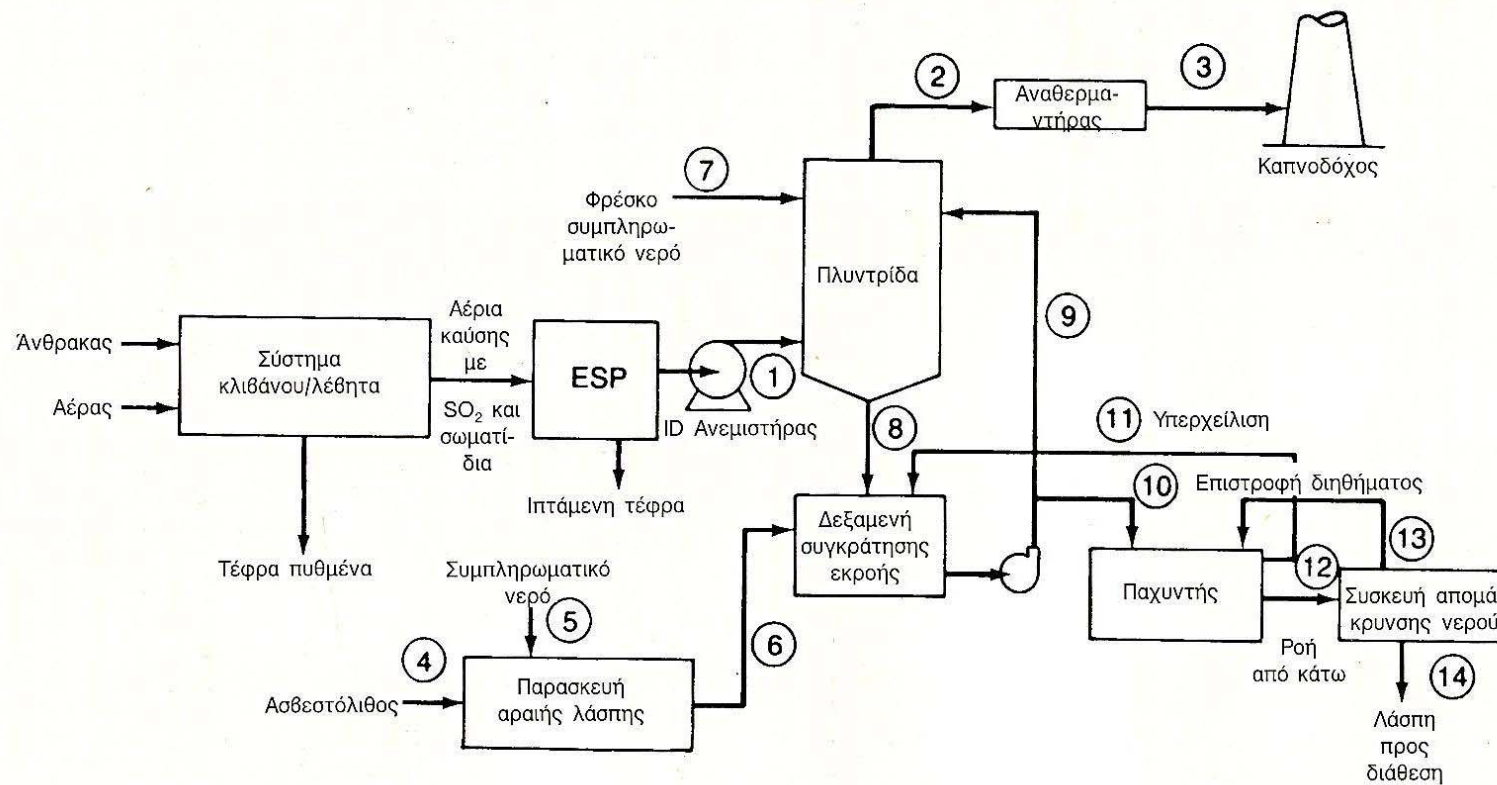
Παράμετρος	Τιμή	
Παροχή, acfm	1,615,600	
Παροχή, lb _m /hour	5,337,650	
Συστατικά	lbm/hr	Ποσοστό mole
Σωματίδια	138	—
Διοξείδιο του άνθρακα	942,500	11.76
Υδροχλώριο	432	0.01
Άζωτο	3,746,000	73.45
Οξυγόνο	324,000	5.57
Διοξείδιο του θείου	31,080	0.27
Υγρασία	293,500	8.94
Φόρτιση εισόδου SO ₂	6.6 lb _m /10 ⁶ Btu	
Φόρτιση σωματιδίων	0.03 lb _m /10 ⁶ Btu	
Θερμοκρασία	290°F	

Πίνακας 15.6 Βάσεις Σχεδιασμού Υποθέσεις/Δεδομένα

1. Η παροχή των αερίων καύσης και η σύσταση είναι σταθερά
2. Ο ασβεστόλιθος συνίσταται από 94% CaCO₃, 1.5% MgCO₃ και 4.5% αδρανή
3. Όλο το εισερχόμενο θείο είναι σε μορφή SO₂ (όχι SO₃ στο εισερχόμενο αέριο)
4. Η τροφοδοτούμενη αλκαλικότητα για την απορρόφηση του SO₂ και HCl είναι ίση με 1.10 φορές του λόγου της στοιχειομετρίας
5. Όλο το HCl που παράγεται από την καύση του άνθρακα απορροφάται πλήρως
6. Δώδεκα τοις εκατό του SO₂ που απορροφάται οξειδώνεται σε θειικά· 80% παραμένει ως θειώδες
7. Ο λόγος υγρού/αερίου ορίζεται σε 75 gal/1000acf (με βάση την παροχή του κορεσμένου αερίου που εξέρχεται από την πλυντρίδα)
8. Το αέριο υγροποιείται πλήρως στην πλυντρίδα με καθόλου διαρροή ομίχλης από την πλυντρίδα
9. Εξετάζεται η χρήση της αναθέρμανσης. Εάν χρησιμοποιείται, υποθέτουμε ότι η θερμοκρασία των αερίων καύσης πρέπει να αυξηθεί κατά 40 °F

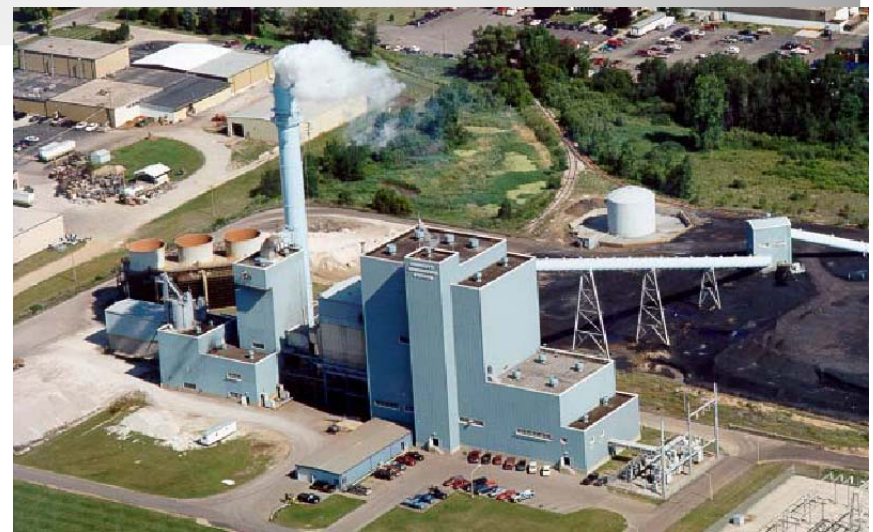


ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



Σχήμα 15.6 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασίας για υπολογισμούς ισοζυγίου μάζας (Προσαρμοσμένο από Henzel et al. 1981)

4.2. Έλεγχος των NO_x



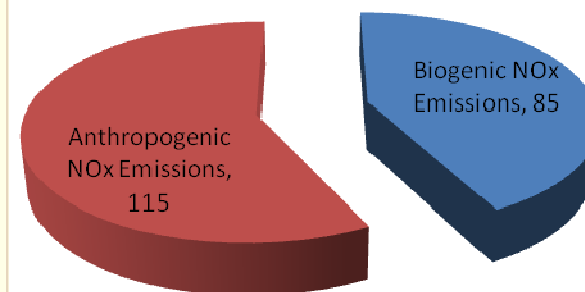


Εισαγωγή

ΟΜΟΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕ SO_x

- NO_x=NO + NO₂ (Το N₂O δεν είναι NO_x και δεν είναι προϊόν καύσης)
- NO_x και SO_x αντιδρούν με το νερό του αέρα για νιτρικό και θειικό οξύ, αντίστοιχα, προκαλώντας την όξινη απόθεση
- Και τα δύο υφίστανται ατμοσφαιρικές αλλαγές οδηγώντας σε δημιουργία PM₁₀ σε αστικές περιοχές.
- Και τα δύο απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες και οι συγκεντρώσεις τους ρυθμίζονται από οδηγίες της ΕΕ. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ερεθίζουν το αναπνευστικό σύστημα.
- Και τα δύο απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κυρίως με τη διεργασία της καύσης.
- Σε υψηλές θερμοκρασίες N₂+O₂→NO₂
- NO: άχρωμο, άοσμο, αδιάλυτο στο νερό, τοξικό
- NO₂: ερεθιστικό, ερυθρό-καφέ χρώμα, τοξικό, λίγο διαλυτό στο νερό, συνήθως ως διμερες σε χαμ. θερμ.


World NO_x Emissions, 2010
(Million Tons/Yr)





Εισαγωγή

ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΜΕ SO_x

- Τα SO_x εκπέμπονται από τις προσμίξεις θείου στα καύσιμα ή από ανεπιθύμητο θείο στα ορυκτά. Αν απομακρυνθεί το θείο, το πρόβλημα περιορίζεται σημαντικά. Τα περισσότερα NO_x προέρχονται από το ατμοσφαιρικό άζωτο σε φλόγες υψηλής θερμοκρασίας.
- Ο σχηματισμός NO_x στις φλόγες μπορεί να μειωθεί σημαντικά εάν ρυθμιστούν κατάλληλα η διάρκεια, η θερμοκρασία και η περιεκτικότητα σε O₂ στις φλόγες. Το ίδιο δεν είναι δυνατόν να γίνει με τα SO_x.
- Κύρια πηγή εκπομπών των NO_x είναι τα **αυτοκίνητα**. 
- Το προϊόν των διεργασιών καθαρισμού των SO_x από τα καυσαέρια είναι CaSO₄, το οποίο μπορεί να διατεθεί άνετα σε χωματερές. Δεν υπάρχει αντίστοιχο άλας για τα NO_x. Θα πρέπει να μετατραπούν σε N₂ και O₂.
- Σε αντίθεση με το SO₂ που διαλύεται εύκολα στο νερό, το NO, το κύριο προϊόν της καύσης (N₂ + O₂ ↔ 2 NO), δεν αντιδρά εύκολα με το νερό και θα πρέπει να μετατραπεί πρώτα σε NO₂:
$$\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 \text{ και } 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$$





Εισαγωγή

Τα NO_x (ουσιαστικά NO₂)

- είναι από τα βασικά συστατικά που εμπλέκονται στο σχηματισμό του όζοντος σε επίπεδο εδάφους, το οποίο μπορεί να προκαλέσει σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα
- αντιδρούν προς νιτρικά σωματίδια, όξινα αερολύματα, καθώς και NO₂, το οποίο προκαλεί επίσης αναπνευστικά προβλήματα
- συμβάλλουν στο σχηματισμό της όξινης βροχής
- συμβάλλουν στην υπερφόρτωση των θρεπτικών συστατικών που χειροτερεύει την ποιότητα του νερού
- Συμβάλλουν στη δημιουργία ατμοσφαιρικών σωματιδίων που προκαλούν προβλήματα ορατότητας αντιδρά για να σχηματίσει τοξικές χημικές ουσίες
- συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη

Σε μη ρυπασμένες περιοχές: 0,5-10 μg/m³

Σε πόλεις: 20-190 μg/m³

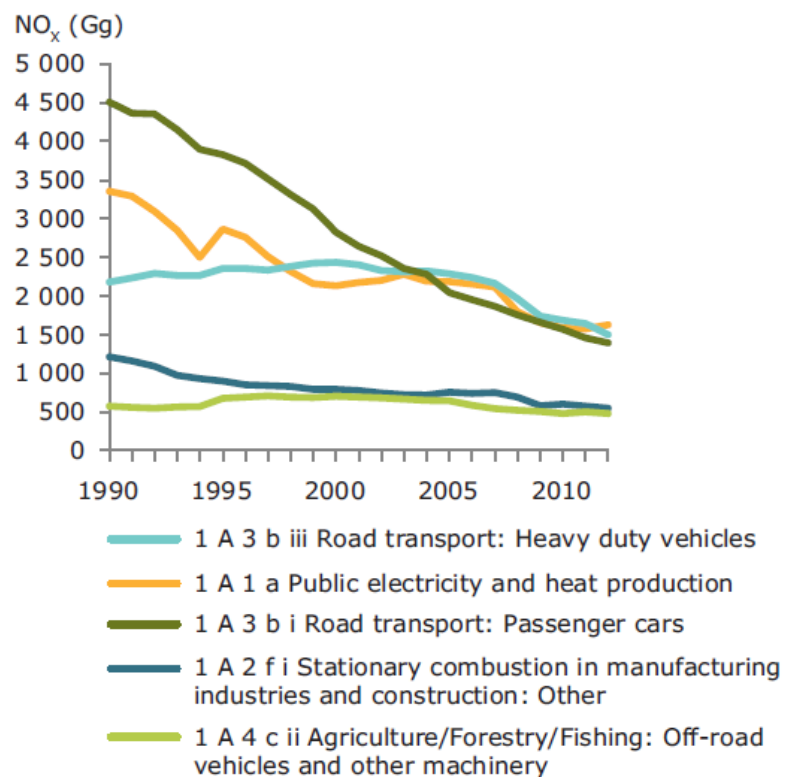
Μέσο ετήσιο όριο (EU): 40 μg/m³



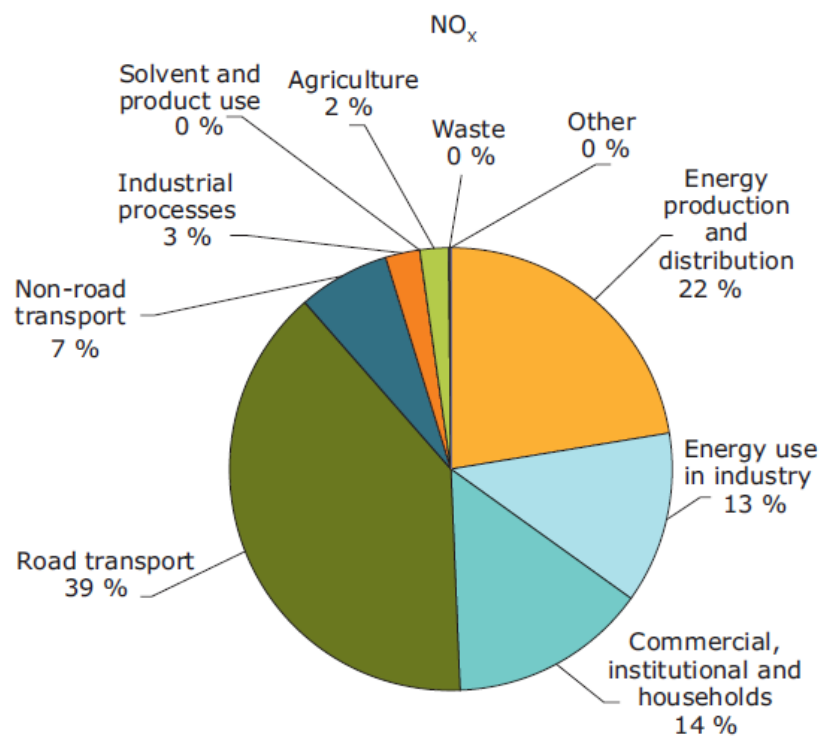
Τα NO_x στην Ε.Ε.

Figure 2.3 NO_x emissions in the EU-28: (a) trend in NO_x emissions from the five most important key categories, 1990–2012; (b) share of emissions by sector group, 2012

(a)



(b)



EEA Technical report, No 12/2014

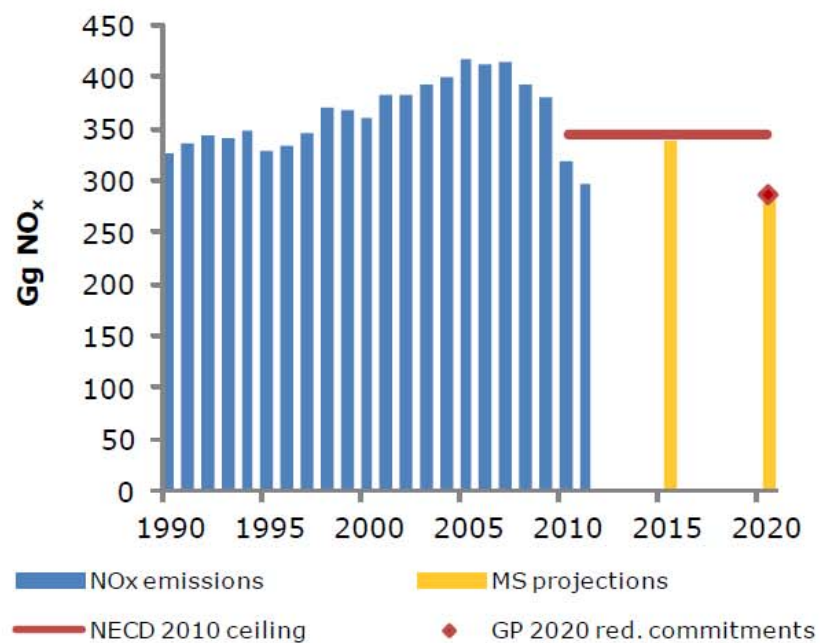


Τα NO_x στην Ελλάδα

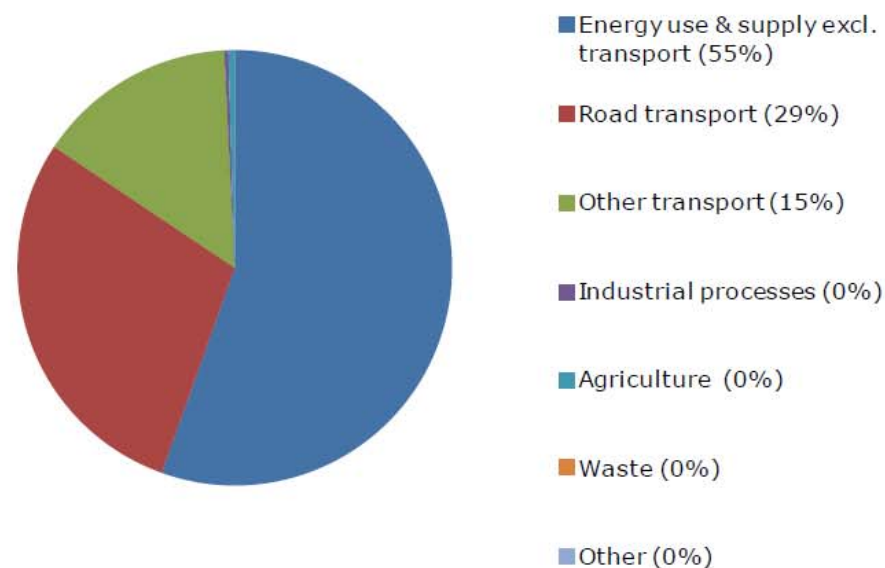
Nitrogen oxides (NO_x)

Greece

NO_x emissions and projections



Emissions by sector - 2011



European Environment Agency, 2013



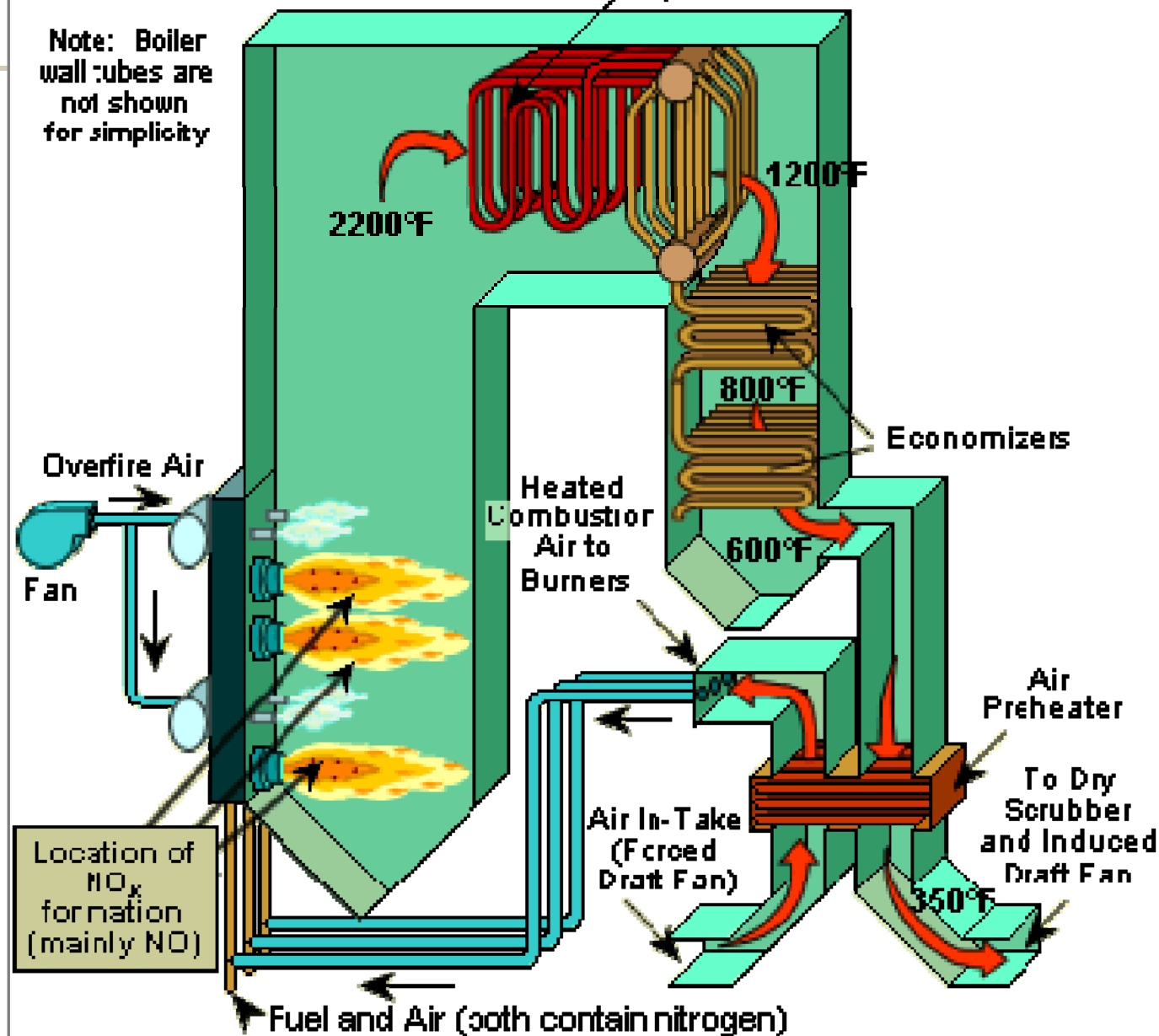
Εισαγωγή στον έλεγχο των NOx

- ❖ **NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅**
- ❖ **Θερμικά NOx (thermal):** σχηματίζονται από αντιδράσεις μεταξύ N₂ και O₂ του αέρα. Ο ρυθμός σχηματισμού τους είναι ευαίσθητος στη θερμοκρασία.
 - Ταχύς ρυθμός σχηματισμού σε υψηλές θερμοκρασίες
- ❖ **Καύσιμα NOx (fuel):** σχηματίζονται από την καύση καυσίμων που περιέχουν άζωτο. Εξαρτώνται από τις τοπικές συνθήκες καύσης (συγκέντρωση O₂, ανάμιξη) και της περιεκτικότητας του καυσίμου σε άζωτο.

Δεν μετατρέπεται όλο το οργανικό άζωτο σε NOx. Μετατροπή: 10-60%, εξαρτάται από το λόγο αέρα/καυσίμου
- ❖ **Ακαριαία NOx (prompt):** από ακαριαίες αντιδράσεις N₂ και O₂ παρουσία ειδών ενεργού άνθρακα
- ❖ **Έλεγχος NOx σε σταθερές πηγές :**
 - Τροποποίηση καύσης ⇒ αποτροπή σχηματισμού
 - Επεξεργασία καυσαερίων ⇒ επεξεργασία σχηματισμένων NOx
 - Για μικρές μονάδες και άλλες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν: π.χ. έκπλυση με NaOH και KMnO₄.

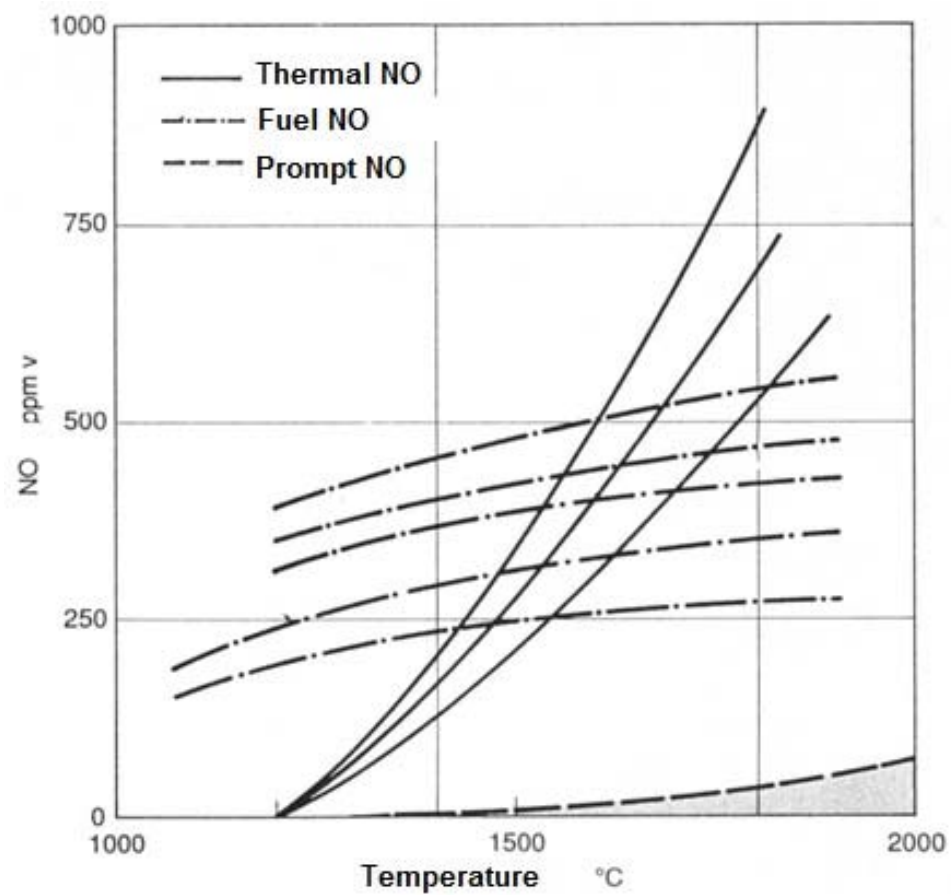


Figure 1. Location of NO_x Formation in a Boiler
Superheaters





Εισαγωγή στον έλεγχο των NOx

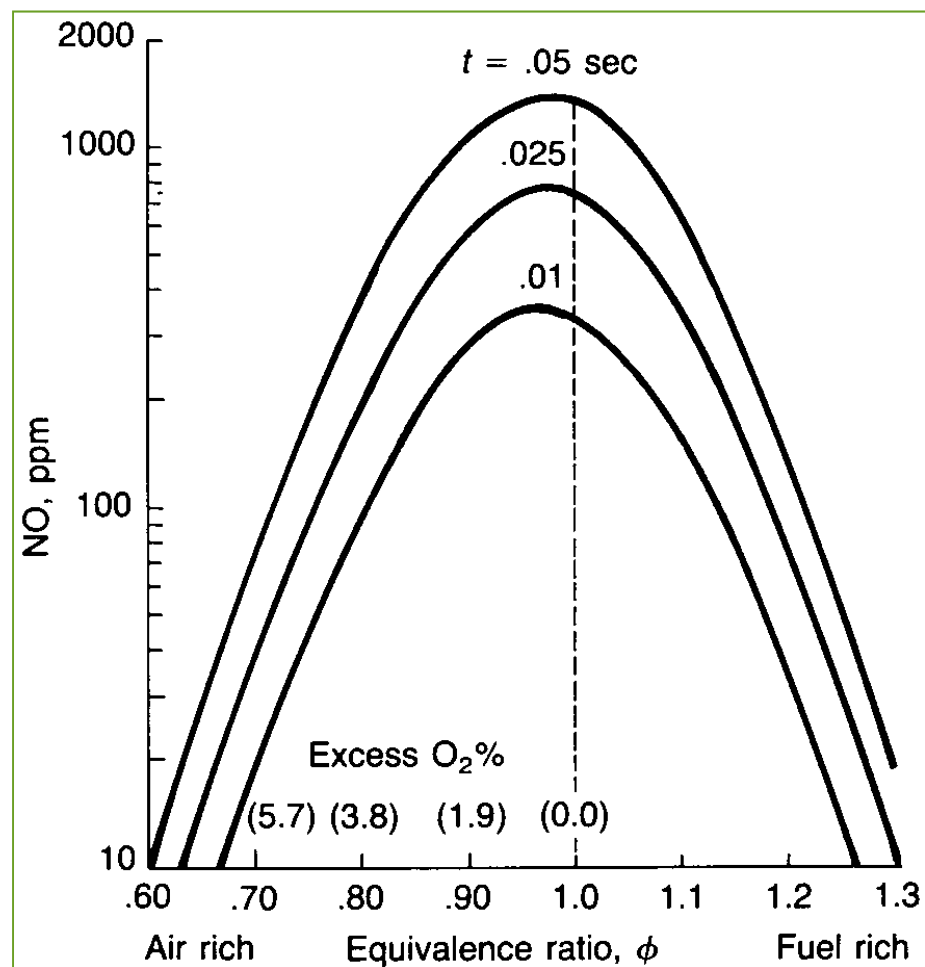




A. Στρατηγικές για την τροποποίηση της καύσης

- Μείωση των **μέγιστων θερμοκρασιών** στη ζώνη της φλόγας
- Μείωση του **χρόνου παραμονής του αερίου** στη ζώνη φλόγας
- Μείωση της **συγκέντρωσης του οξυγόνου** στη ζώνη φλόγας

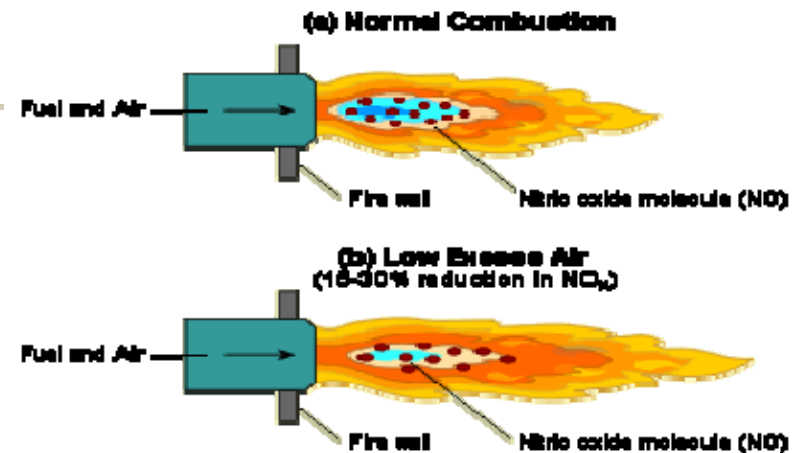
Επίδραση του χρόνου και του ισοδύναμου λόγου καυσίμου, ϕ , δηλ. του αντίστροφου του στοιχειομετρικού λόγου στη συγκέντρωση του NO.



Μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας

- Χαμηλή περίσσεια αέρα (π.χ. 15-30%)

Figure 1. NO_x Formation under Normal Conditions and Low Excess Air

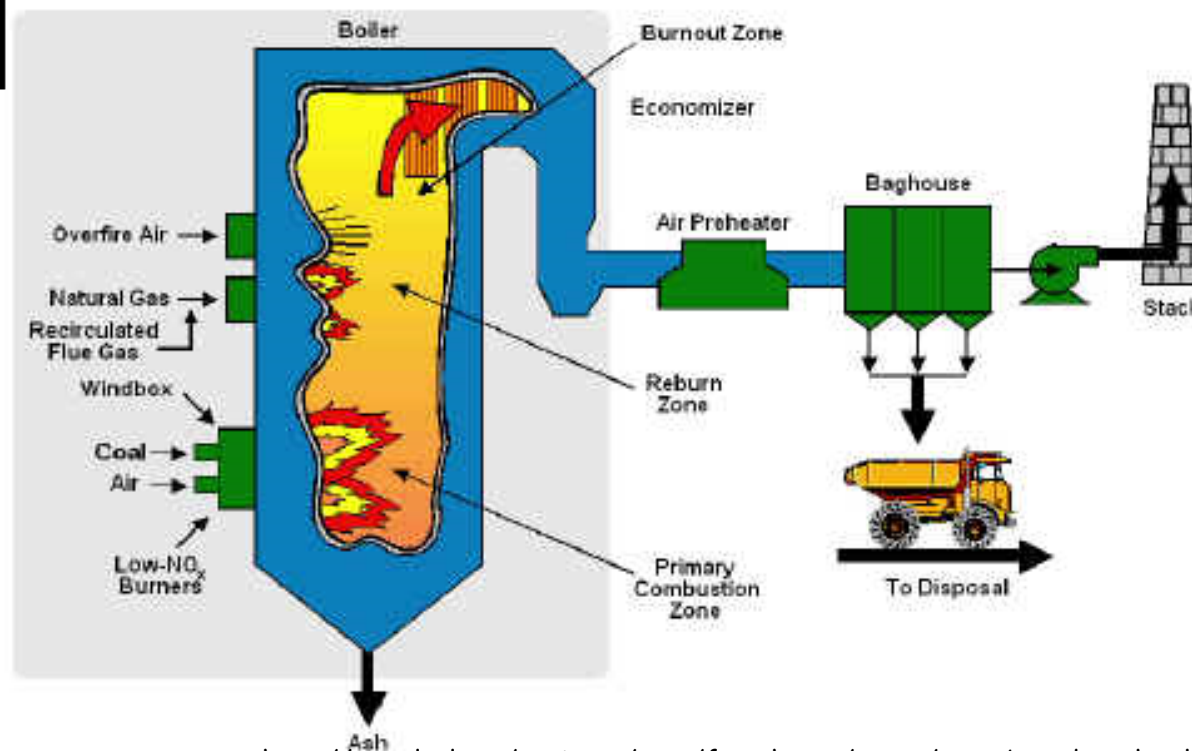
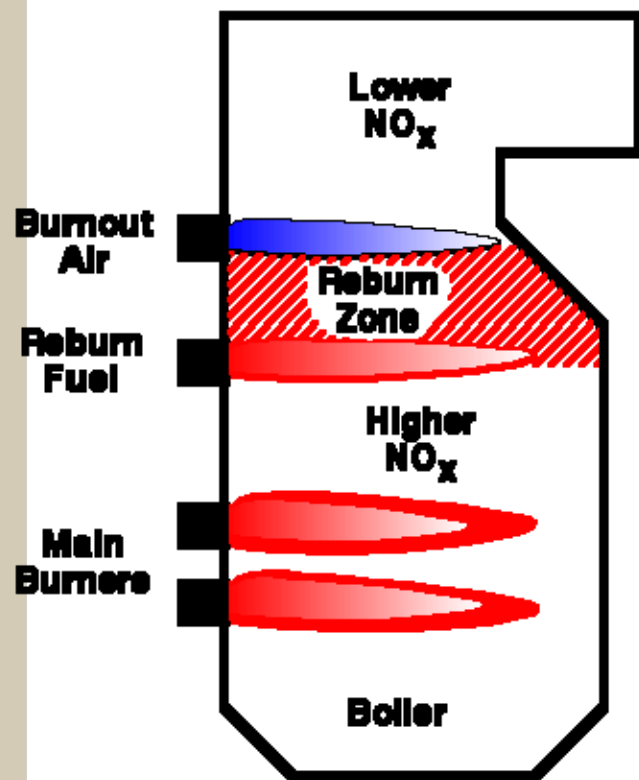


- **Μη στοιχειομετρική καύση / Πολυσταδιακή καύση:** καύση του καυσίμου σε 2 ή περισσότερα στάδια. Αρχικά πλούσιο σε καύσιμο, κατόπιν φτωχό.
- **Ανακυκλοφορία καυσαερίων (FGR):** διοχέτευση μέρους των καυσαερίων πίσω στο φούρνο, μειώνοντας το O₂ και επιτρέποντας στα NO_x να προχωρήσουν στις «παγωμένες» αντιδράσεις
- **Επανάκαυση καυσαερίων**
- **Έγχυση νερού:** μειώνουν τη θερμοκρασία της φλόγας (προφανώς με ενεργειακή απώλεια)



Επανάκαυση καυσαερίων (Gas reburning)

Εισαγωγή φυσικού αερίου στο λέβητα πάνω από τον κύριο καυστήρα για τη δημιουργία μιας πλούσιας σε καύσιμο ζώνης επανάκαυσης. Οι ρίζες των υδρογονανθράκων αντιδρούν με τα NO_x και τα ανάγουν σε N_2 . (μείωση εκπομπών: 40-60%.)

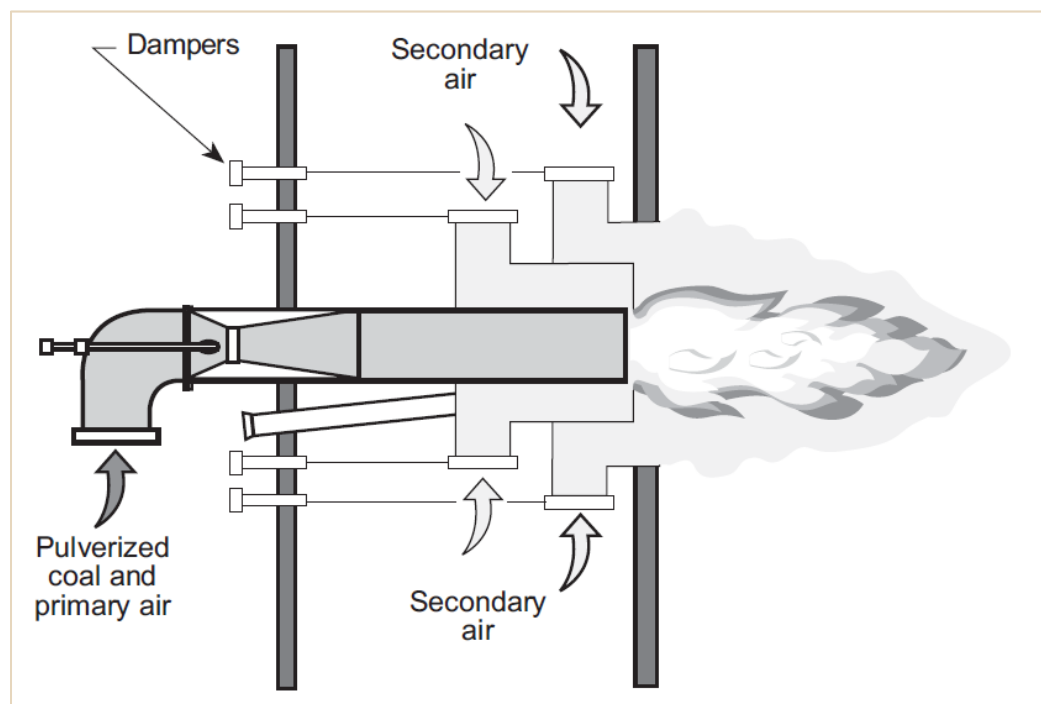


<http://www.lanl.gov/projects/cctc/factsheets/eerco/gasreburndemo.html>



Καυστήρας χαμηλών NO_x (Low-NO_x burner)

- Αποτελεί τον κοινότερο σχεδιασμό
- Αναστέλλει τη δημιουργία NO_x με τον έλεγχο της ανάμιξης του καυσίμου με τον αέρα σε διάφορα στάδια.
- Η πρωτογενής ζώνη καύσης πλούσια σε καύσιμο, με τον υπόλοιπο αέρα να εισάγεται κατάντη
- Η διαθεσιμότητα του O₂ είναι περιορισμένη, η μέγιστη θερμοκρασία είναι μειωμένη, και τα θερμικά NO_x ελαττώνονται
- Διάφοροι σχεδιασμοί καυστήρων χαμηλών NO_x

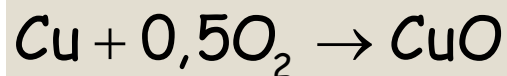
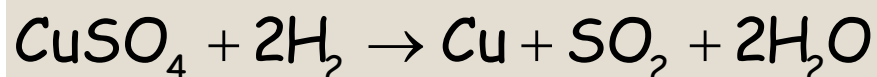
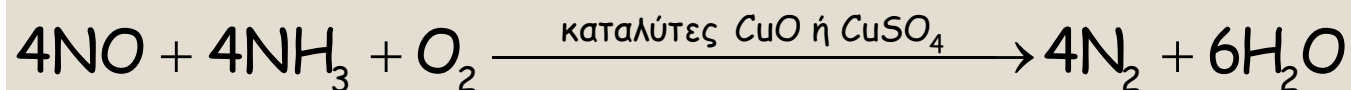
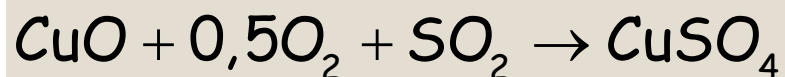




B1. Επεξεργασία καυσαερίων (flue gas treatment)

Ξηρή προσρόφηση

- **Ενεργοποιημένος άνθρακας** (220 - 230°C): ανάγει τα NO_x σε N₂, οξειδώνει τα SO₂ σε H₂SO₄ εάν έχει εισαχθεί NH₃. Ο άνθρακας αναγεννάται θερμικά για την απομάκρυνση του συμπυκνωμένου H₂SO₄
- **Σύστημα επεξεργασίας καυσαερίων Shell** (~ 400°C)



- **Προσροφητές μετάλλων και αλκαλικών γαιών:** σχηματίζουν νιτρικά άλατα (π.χ. NaNO₃, Mg(NO₃)₂)

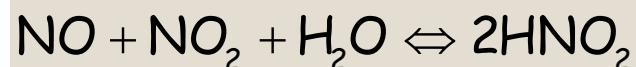
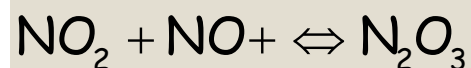
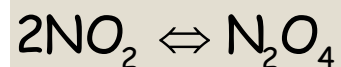


B2. Τεχνικές Επεξεργασίας καυσαερίων

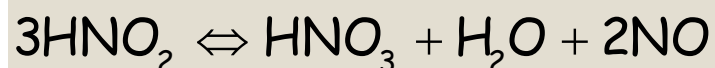
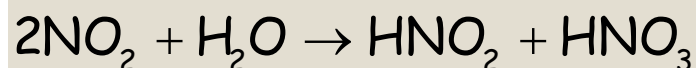
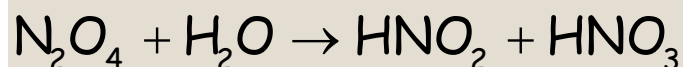
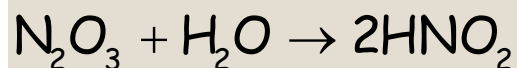
Υγρή απορρόφηση (wet absorption / wet scrubbing)

- Γενικά καλή μέθοδος μόνο για τα NO_2 (και τα SO_x), επειδή τα NO είναι αδιάλυτα.
- Ανάγκη για οξείδωση των NO αρχικά.
- Ψεκασμός με υπεροξείδιο του υδρογόνου

Αέρια φάση



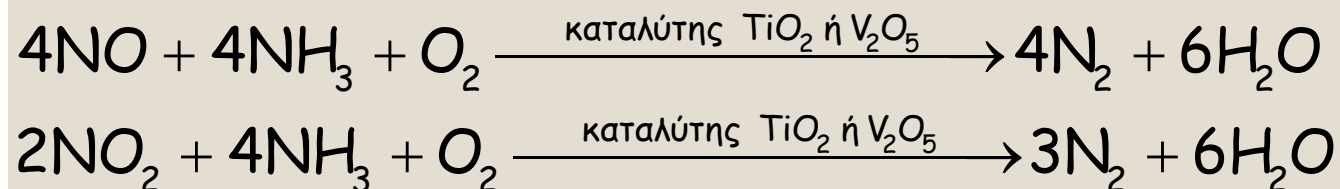
Υγρή φάση



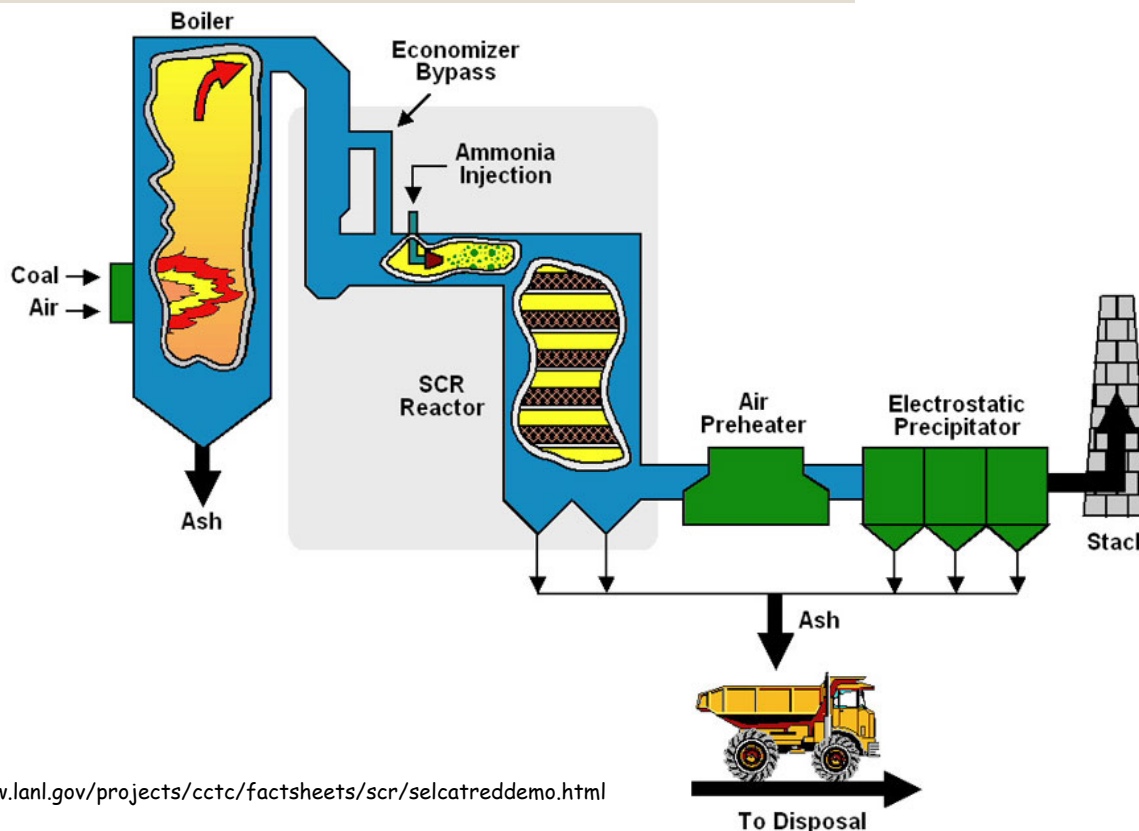


Β3. Τεχνικές Επεξεργασίας καυσαερίων

Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction, SCR)



- Εκλεκτική: ανάγονται μόνο τα NOx
- Σχετικά υψηλές αποδόσεις για μονάδες με άνθρακα: 70-85%
- Θερμοκρασία: 300-400°C
- Η απόδοση μειώνεται με το χρόνο με απενεργοποίηση ή δηλητηρίαση του καταλύτη
- Πιθανά «δηλητήρια» στο καύσιμο: Na, K, P, Va, Cr, As

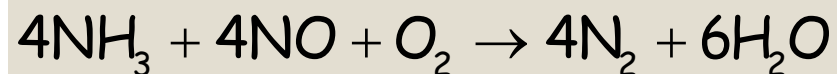


<http://www.lanl.gov/projects/cctc/factsheets/scr/selcatreddemo.html>

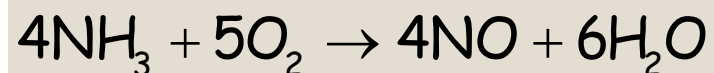


B4. Τεχνικές Επεξεργασίας καυσαερίων

Εκλεκτική Μη-καταλυτική Αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction, SNR)



Θερμοκρασία: 900 - 1000°C

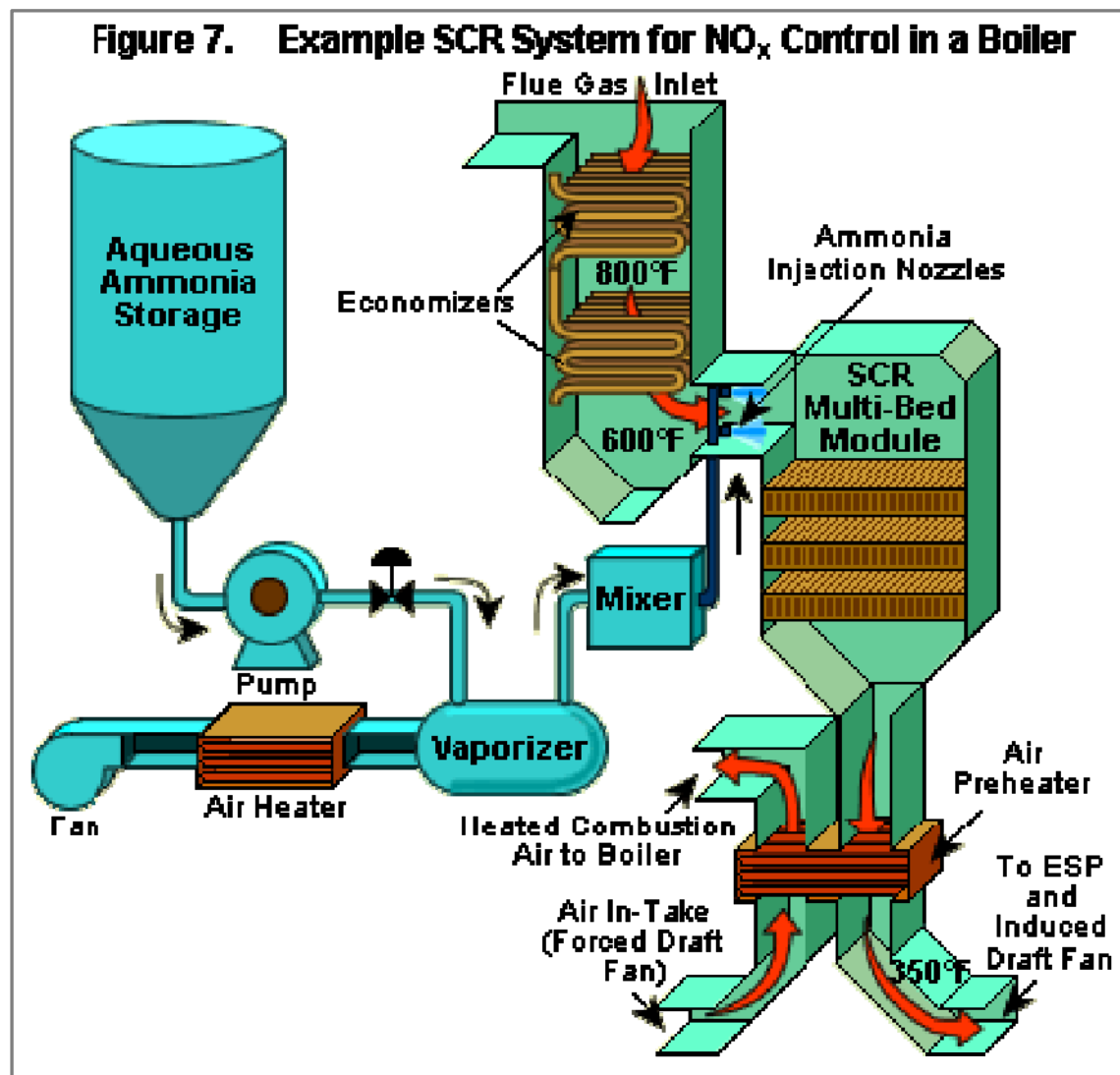


Πάνω από 1000°C

- Αντιδραστήριο που περιέχει N εισάγεται στα καυσαέρια, π.χ. NH_3 και ουρία ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)
- Το αντιδραστήριο αποσυντίθεται και απελευθερώνει NH_2 , το οποίο αντιδρά με το NO προς N_2 και νερό
- Αποδόσεις για μονάδες με άνθρακα: 40-60



Β4. Τεχνικές Επεξεργασίας καυσαερίων





Μονάδα επεξεργασίας NOx & SOx



4.3. Έλεγχος του CO





Γενικά για το CO

- ✓ Άχρωμο και άοσμο αέριο
- ✓ Ιδιαίτερα τοξικό
- ✓ Η ατμοσφαιρική του συγκέντρωση είναι 0,1 ppmv
- ✓ Παράγεται όταν δεν καίγεται πλήρως ο άνθρακας στο καύσιμο.
- ✓ Περίπου το 20% της ετήσιας απελευθέρωσης του CO προέρχεται από την αποσύνθεση της χλωροφύλλης το φθινόπωρο.
- ✓ Σε αστικές περιοχές με κυκλοφοριακή συμφόρηση το επίπεδό του μπορεί να φτάσει τα 50-100 ppmv
- ✓ Ανθρωπογενείς πηγές (% σε ετήσια βάση)
 - Αυτοκίνητα (56%)
 - Μη κινητοί κινητήρες (22%)
 - Καύση καυσίμων (6%)
 - Βιομηχανικές δραστηριότητες (4%)
 - Διάφορες πηγές (12%)

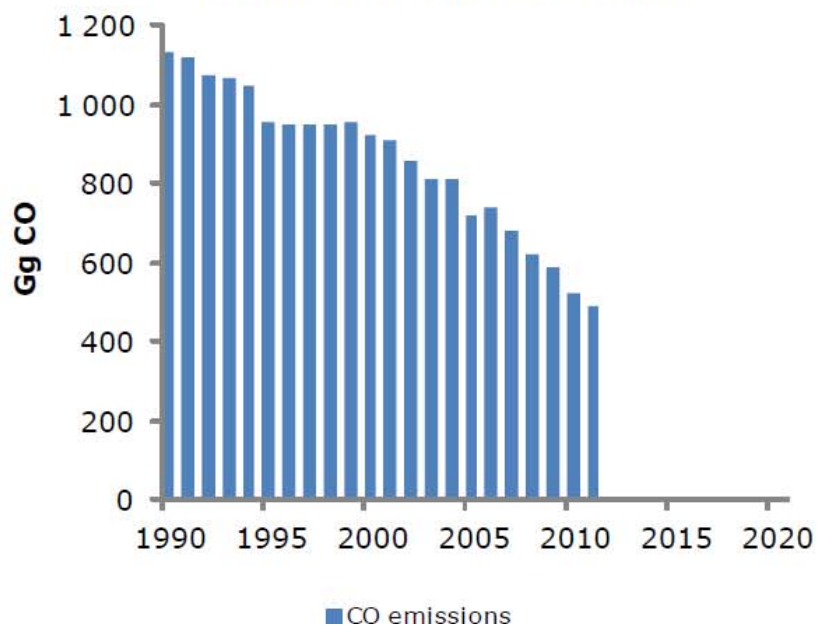
Εκπομπές CO



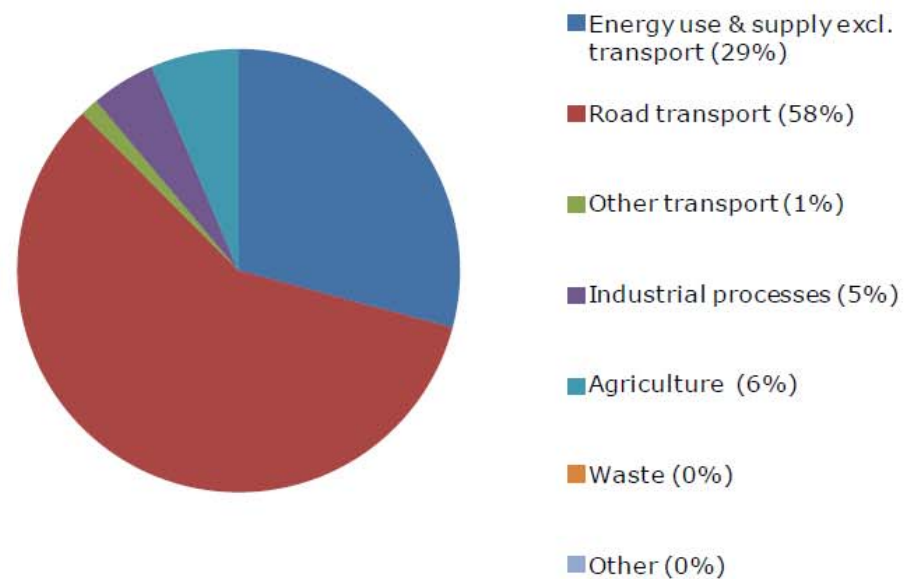
Carbon monoxide (CO)

Greece

CO emissions and projections



Emissions by sector - 2011

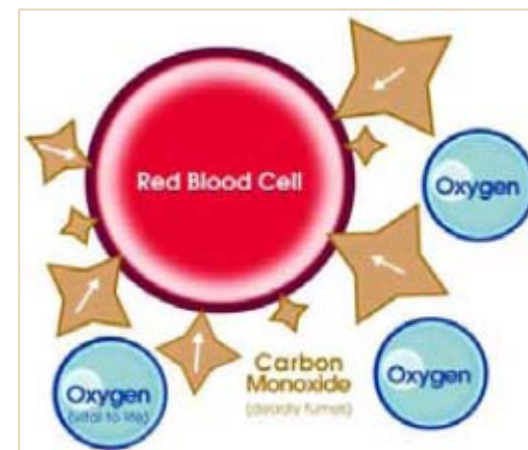


European Environment Agency, 2013



Επιπτώσεις CO

- Επίπτωση στο καρδιαγγειακό σύστημα
- Αρνητική επίδραση στο κεντρικό νευρικό σύστημα
 - Προβλήματα στην όραση
 - Μείωση της ικανότητας για εργασία και μάθηση
- Σε υψηλές συγκεντρώσεις δηλητήριο.
Επίπεδα κινδύνου: 9 ppm/8 hr και 35 ppm/1 hr.
- Κίνδυνος θανάτου: 400 ppm για 3 ώρες
- **Τοξικό:** (α) λόγω ανοξίας
(β) λόγω άμεσης δράσης σε επίπεδο κυττάρου
- Συνεισφέρει στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους (στο τροποσφαιρικό όζον)





Έλεγχος CO σε Μονάδες Παραγωγής Ηλεκτρισμού

- ❖ Κατάλληλη λειτουργία (αύξηση του λόγου αέρα-καυσίμου) και συντήρηση του συστήματος καύσης.
- ❖ Χρήση καταλύτη στα καυσαέρια (οξειδώνουν το CO σε CO₂). Κυρίως χρησιμοποιείται σε συστήματα αεριοστροβίλων.
- ❖ Προσθήκη οξυγονούχων συστατικών στην βενζίνη.