

Τεχνολογίες αντιμετώπισης ρύπανσης

1. Τεχνολογίες ελέγχου ρύπανσης κινητών πηγών (αυτοκίνητο) που κάνουν χρήση συμβατικών καυσίμων.
2. Τεχνολογίες ελέγχου ρύπανσης στατικών πηγών που κάνουν χρήση συμβατικών καυσίμων.

Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι / έτος)					
	CO	SOx	NOx	H/C	Σωματίδια	Σύνολα
ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ :						
<u>Αυτοκίνητο</u>	<u>67.3</u>	0.3	<u>7.0</u>	<u>12.7</u>	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	0.4	8.0	13.8	1.2	94.6
ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΠΗΓΕΣ:						
Παρ. Ηλεκτρ. Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία Αποβλήτων	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Διάφορες κατεργασίες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΝΟΛΑ	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

Ετήσιες εκπομπές ρύπων από κινητές πηγές για τις ΗΠΑ

- CO : 50 εκατομμύρια Kg
- HC_S : 20 εκατομμύρια Kg
- NO_x : 20 εκατομμύρια Kg

Όρια εκπομπών των αυτοκινήτων στην Ευρώπη (g/Km)

Βενζινοκίνητα μέσα μεταφοράς

Εκπεμπόμενοι ρύποι (g/Km)	1996	2000	2005	2009
CO	2.2	2.3	1.0	1.0
Υδρογονάνθρακες		0.2	0.1	0.1
NO _x		0.15	0.08	0.06

Πετρελαιοκίνητα μέσα μεταφοράς

Εκπεμπόμενοι ρύποι (g/Km)	1996	2000	2005	2009
CO	1.0	0.64	0.50	0.50
HC+NO _x	0.70	0.56	0.30	0.23
NO _x		0.50	0.25	0.18

1. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΙΝΗΤΩΝ ΠΗΓΩΝ:

Η τριοδική καταλυτική χημεία και ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτων (TWC)

Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC)

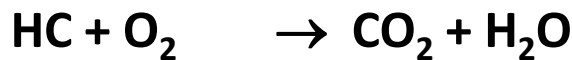
- Τεχνολογία της τριοδικής καταλυτικής χημείας

- * Βασίζεται στις καταλυτικές ιδιότητες των μετάλλων Pt, Pd και Rh.

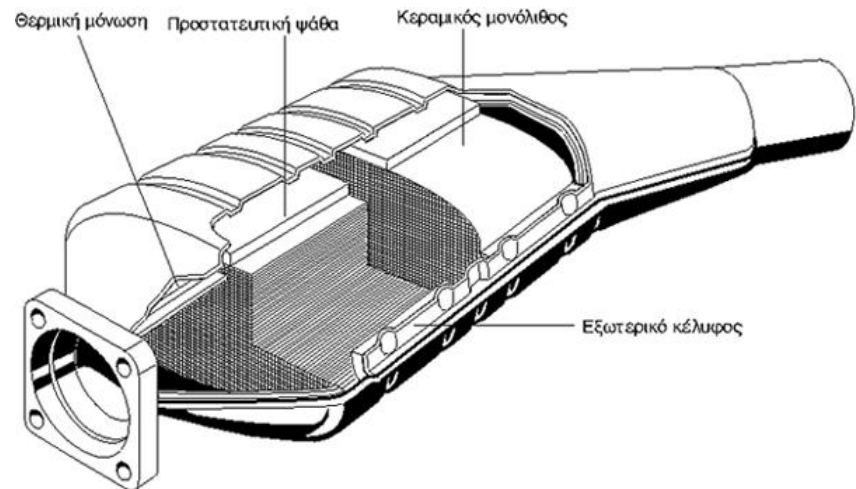
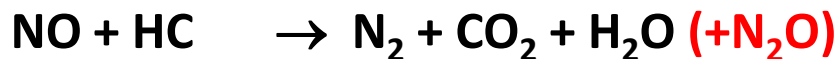
- * Προϊόν της αποτελεί ο Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC)

- Μετατροπή των CO, NO_x, HCs στα μη τοξικά CO₂, N₂, H₂O μέσω αντιδράσεων όπως:

(α) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ:



(β) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ:

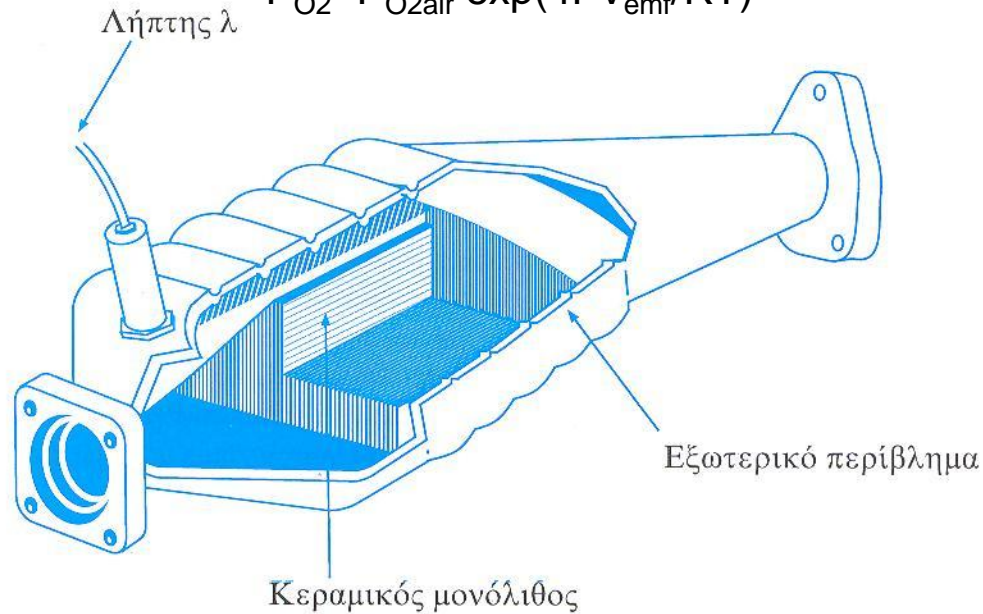


Μορφολογία εμπορικών TWCs

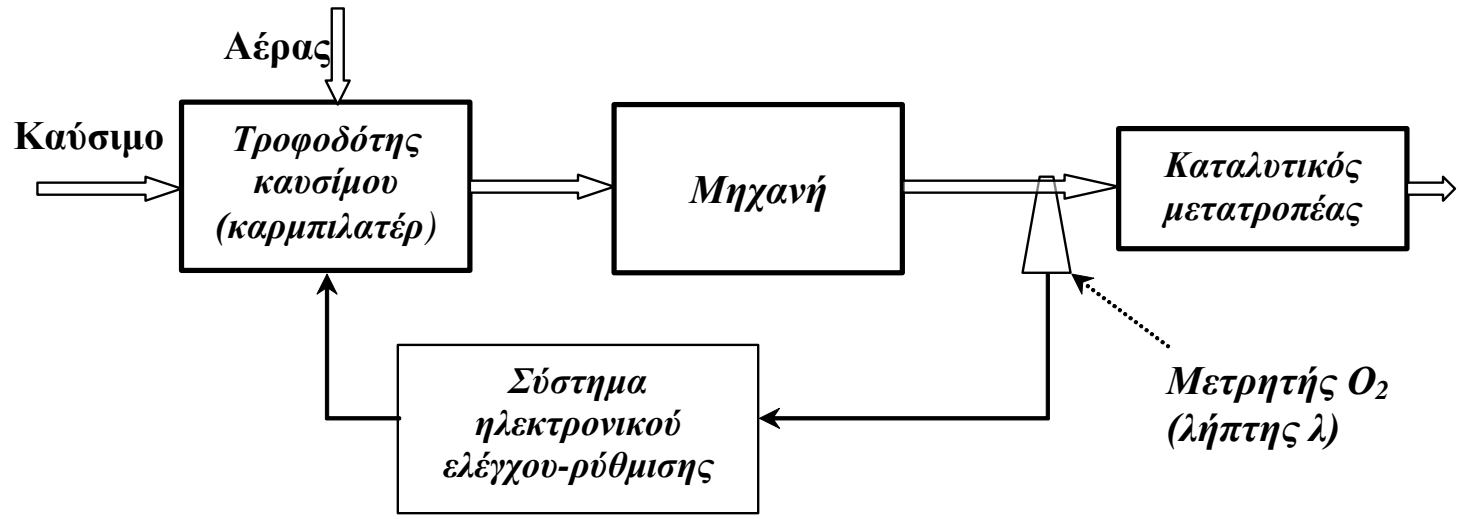
Ηλεκτροχημικός μετρητής O₂

$$V_{emf} = (RT/4F) \ln(P_{O_2}/P_{O_{2air}})$$

$$P_{O_2} = P_{O_{2air}} \exp(4FV_{emf}/RT)$$



Τοποθέτηση καταλυτικού μετατροπέα



Τυπική σύνθεση και συνθήκες λειτουργίας των TWCs

Εμπορικός TWC

ΦΟΡΕΑΣ	Μονόλιθος κορδιερίτη (~400 κανάλια/in ² , πάχος τοιχώματος ~0.15mm)
ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ (wash coat)	γ-Al ₂ O ₃ (+πρόσθετα: CeO ₂ , BaO, La ₂ O ₃ , NiO)
ΕΝΕΡΓΕΣ ΦΑΣΕΙΣ	Pt, Rh, Pd: Pt/Rh=5/1: (1.25-1.5 g/l)
ΦΑΙΝΟΜΕΝΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	0.45 kg/l
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	300-900°C
ΧΡΟΝΟΣ ΧΩΡΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	100,000-200,000 hr ⁻¹
ΚΥΒΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΗΡΑ / ΟΓΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	0.8-1.5
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΡΥΠΩΝ	Σε λ=0.99±0.06: HC _s >80%, CO & NO>70%

Ρύθμιση των TWCs. Δείκτης λ

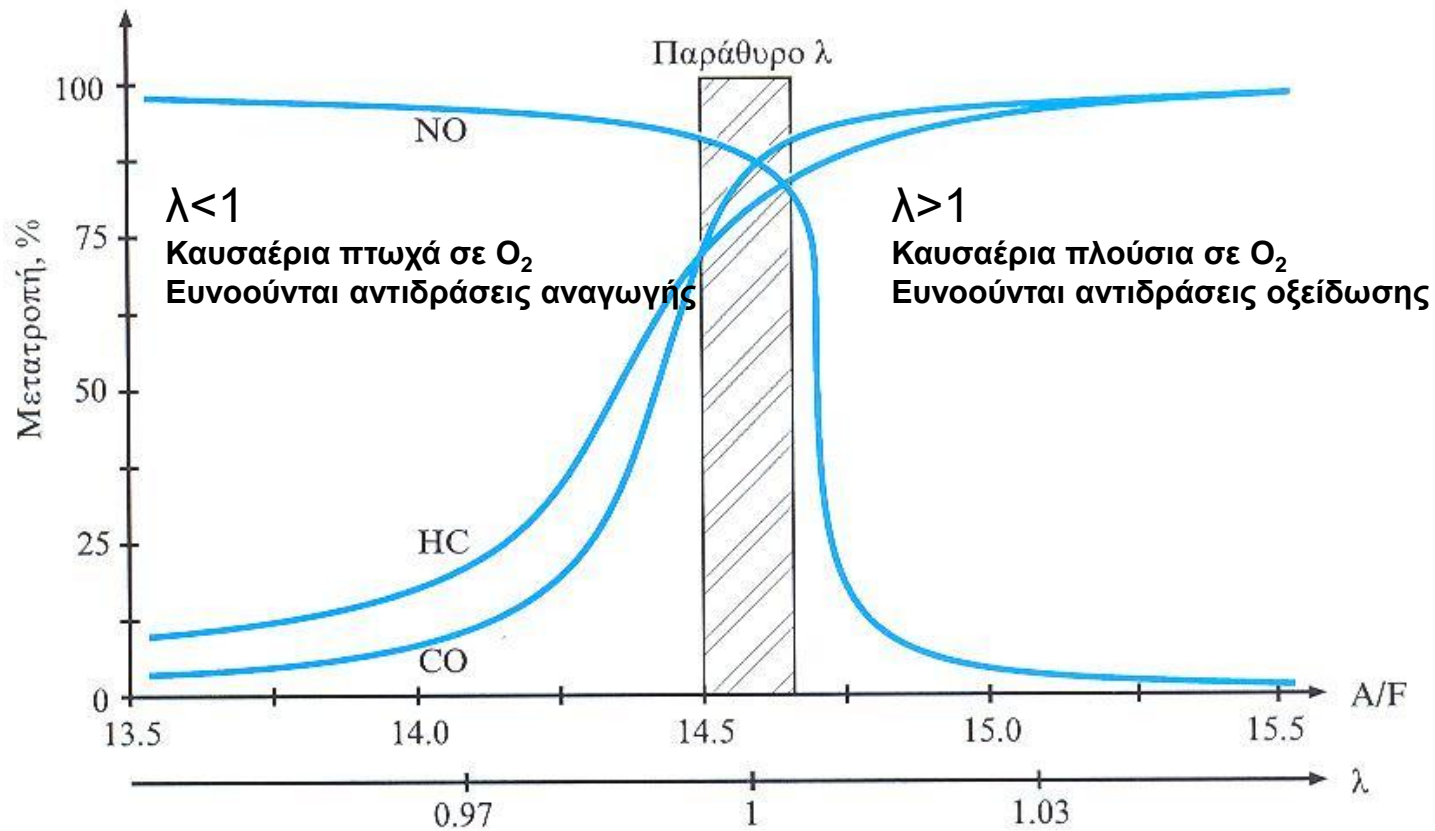


$$\equiv (A/F)_{stoich} = \frac{28.9(100/21)(x + y/4)}{12x + y} = 34.41 \frac{4(x/y) + 1}{12(x/y) + 1}$$

$x/y=14.7$ (C_7H_{13} , C_7H_{14})

■ Δείκτης λ : $\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{stoic}}$

Απόδοση των TWCs συναρτήσει του λ



Βασικά στοιχεία της τριοδικής καταλυτικής χημείας

- **Λευκόχρυσος (Pt):** Πολύ καλός για οξείδωση CO και H/Cs. Ασήμαντη δραστικότητα και εκλεκτικότητα για την αναγωγή των NOx.
- **Παλλάδιο (Pd):** Πολύ καλός για οξείδωση CO και H/Cs. Μικρή δραστικότητα και χαμηλή εκλεκτικότητα για την αναγωγή των NOx.
- **Ρόδιο (Rh):** Είναι το στοιχείο κλειδί στους εμπορικούς TWCs για την αναγωγή των NOx (ροφά διασπαστικά το NO)
- **Εναλλακτικά ευγενή μέταλλα:** Ir, Ru, In,

Απενεργοποίηση καταλυτικών μετατροπών

- Εξαιτίας της σταδιακής δηλητηρίασης των δραστικών μετάλλων:
Κατασταλτική δράση από εναπόθεση P, Pd, S, Mn, C, κλπ
- Θερμική Γήρανση, θερμικά σοκ ($T > 800^{\circ}\text{C}$)

Αδυναμίες της τεχνολογίας των TWCs

- **Κόστος TWC, αναπόφευκτη χρήση Rh:**
(Πρέπει να βρεθούν τρόποι βελτίωσης του κόστους και μη-χρήσης του ακριβού και σπάνιου Rh).
- **Υψηλή παραγωγή του ανεπιθύμητου N_2O**
(χαμηλή εκλεκτικότητα προς N_2 ιδιαίτερα σε $T \sim 300^\circ C$)
- **Δύσκολη και αντι-οικονομική η διαδικασία ανακύκλωσης**
(πρέπει να βρεθούν απλούστερες συνθέσεις TWCs)
- **Διάρκεια ζωής $\sim 50,000-100,000$ km**

2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ

- Συσκευές απορρόφησης
 - Συσκευές προσρόφησης
 - Συσκευές συμπύκνωσης (συμπυκνωτές)
 - Καυστήρες και καταλυτικά φίλτρα
 - Συσκευές απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων
 - Εξειδικευμένες τεχνολογίες για SO_x και NO_x
-

Συσκευές απορρόφησης

- Η απορρόφηση επιτυγχάνεται με την επιλογή κατάλληλου υγρού έκπλυσης (διαλύτη)
- Συνηθισμένοι ρύποι που μπορούν να ελεγχθούν με την διεργασία της απορρόφησης: CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_x , HCl , NH_3
- Η διαλυτότητα του αερίου ρύπου στον διαλύτη παίζει πρωτεύοντα ρόλο.
- Παραδείγματα:
 - CO_2 με χρήση υδατικού διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - SO_2 με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων (αμμωνίας, αμινών)
 - H/Cs με χρήση υγρής βενζίνης υπό πίεση

Συσκευές προσρόφησης

- Η **εκλεκτική** προσρόφηση αερίου σε επιφάνεια στερεού σχετίζεται με φαινόμενα χημικής κυρίως ρόφησης (**χημειορόφηση**)
- Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητές είναι εξαιρετικά πορώδη με επιφάνειες $\sim 100\text{-}2000\text{m}^2/\text{gr}$: Πχ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ενεργοί άνθρακες, ζεόλιθοι κλπ
- Έχει σημασία ο προσροφητής να μπορεί να **αναγεννηθεί** μετά την χρήση. (ταυτόχρονη ανάκτηση προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας)

Συσκευές συμπύκνωσης

- Εύκολος τρόπος ελέγχου πτητικών ουσιών (πχ H/Cs, VOCs). Γίνεται είτε με ελάττωση της T, είτε με αύξηση της P, είτε συνδυασμού και των δυο.
- Οι λόγοι που τους χρησιμοποιούμε ποικίλουν:
 - Εύκολη ανάκτηση οικονομικά ωφέλιμων προϊόντων
 - Απομάκρυνση διαβρωτικών ουσιών
 - Ελάττωση του όγκου του εκρέοντος αερίου

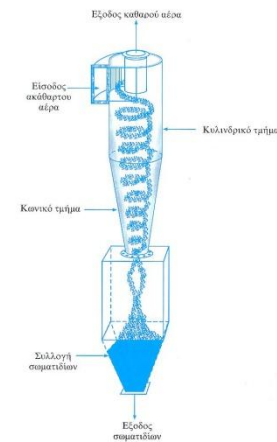
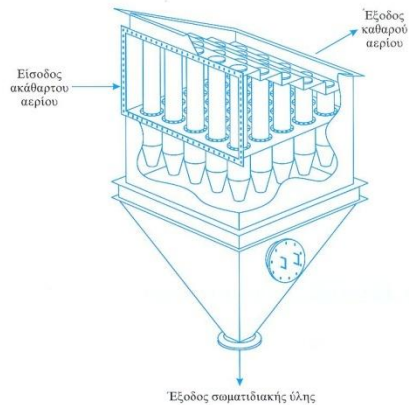
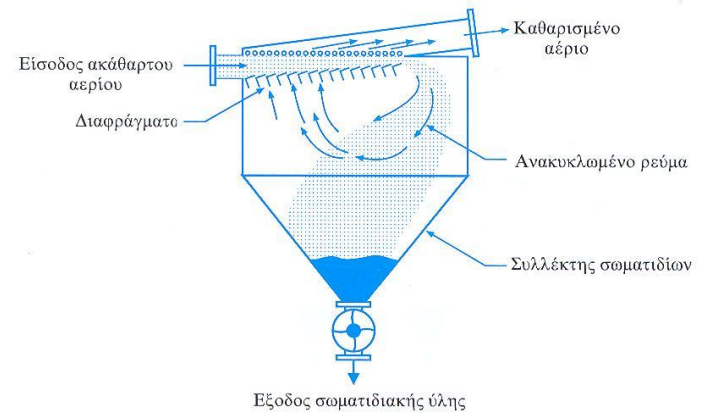
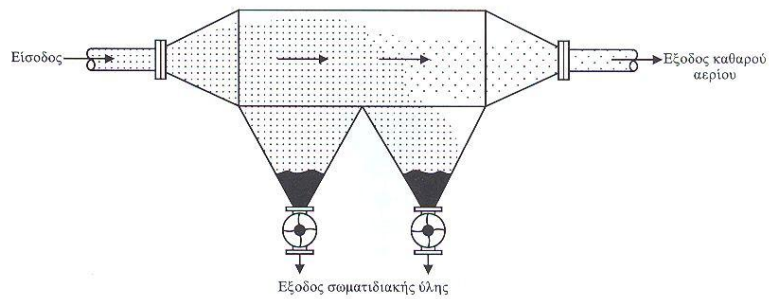
Καυστήρες & καταλυτικά φίλτρα (χημική μετατροπή ρύπων)

- Είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία για τον έλεγχο VOCs, H/Cs και NOx.
- Διαθέτουμε δυο τύπων συσκευές:
 - Καυστήρες φλόγας (υψηλές T λειτουργίας, 600-1100°C)
(εφαρμογή: έλεγχος αεροζόλ, ατμών VOCs και οσμών)
 - Καταλυτικά φίλτρα (χαμηλές T λειτουργίας, 250-500°C)
(εφαρμογή: έλεγχος εκπομπών H₂S, SOx, NOx)

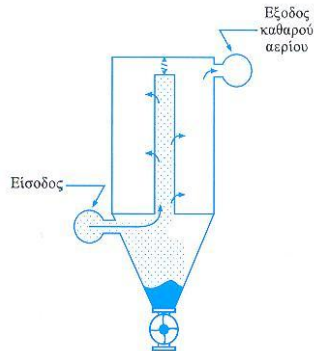
Συσκευές απομάκρυνσης σωματιδιακών τύπων

- Οι σωματιδιακοί τύποι πρέπει να απομακρύνονται πρόωρα, πριν φθείρουν πιθανές επόμενες εγκαταστάσεις.
- Υπάρχουν δεκάδες συσκευές διαφόρων τεχνολογιών που καλούμαστε να επιλέξουμε
- Μεγάλη σημασία στην επιλογή παίζουν τα χαρακτηριστικά του σωματιδιακού τύπου (μέγεθος, σύνθεση, σχήμα, ειδικό βάρος, ηλεκτρική αγωγιμότητα, κλπ).
- Διαθέσιμοι τύποι συσκευών:
 - Μηχανικοί συλλέκτες (βαρυτικοί, εκτροπής, κυκλώνες)
 - Υγροί συλλέκτες ή εκπλυτές ή πλημμυρίδες ή υγρά φίλτρα
 - Σακόφιλτρα (υγρά ή ξηρά)
 - Ηλεκτροστατικοί συλλέκτες

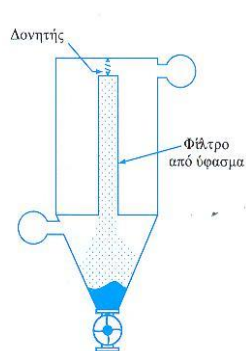
Διάφοροι τύποι μηχανικών συλλεκτών



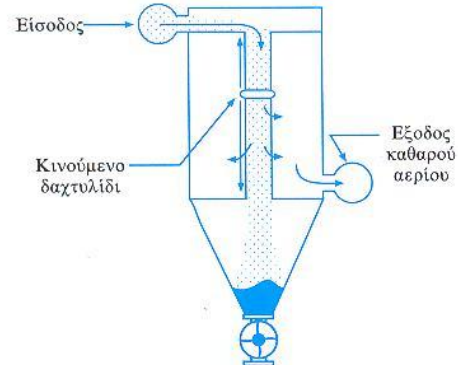
Σακόφιλτρα



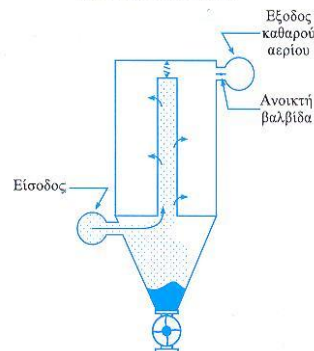
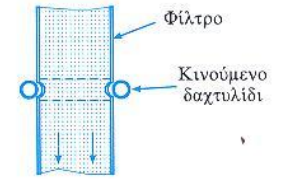
Κύκλος φιλτραρίσματος



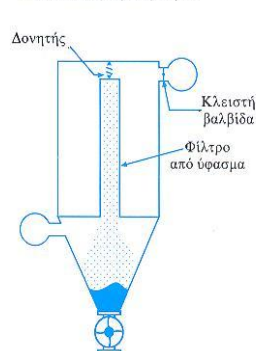
Κύκλος καθαρισμού φίλτρου



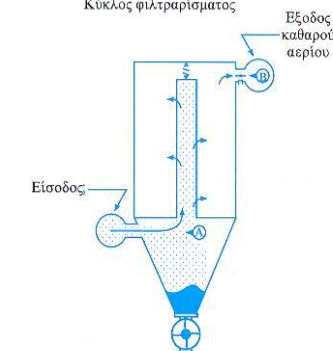
Κύκλος φιλτραρίσματος-καθαρισμού



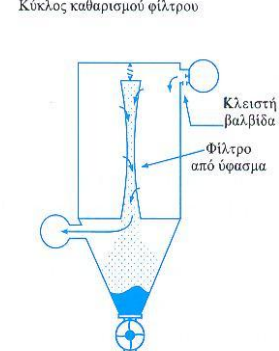
Κύκλος φιλτραρίσματος



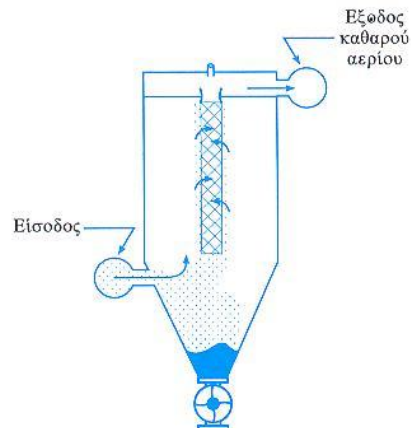
Κύκλος καθαρισμού φίλτρου



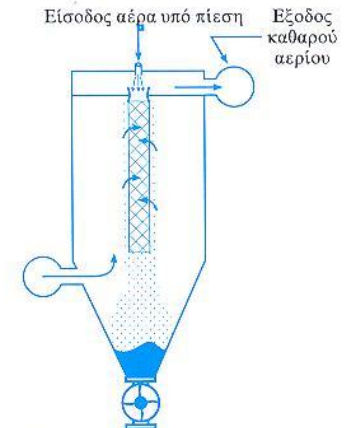
Κύκλος φιλτραρίσματος



Κύκλος καθαρισμού φίλτρου (αντιστροφή ροής)

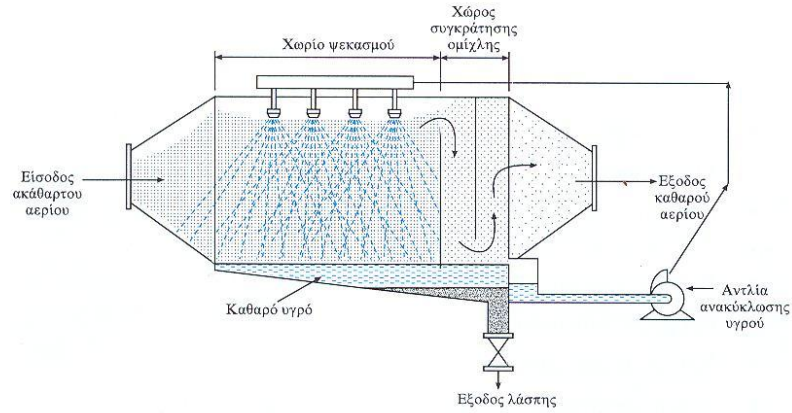


Κύκλος φιλτραρίσματος

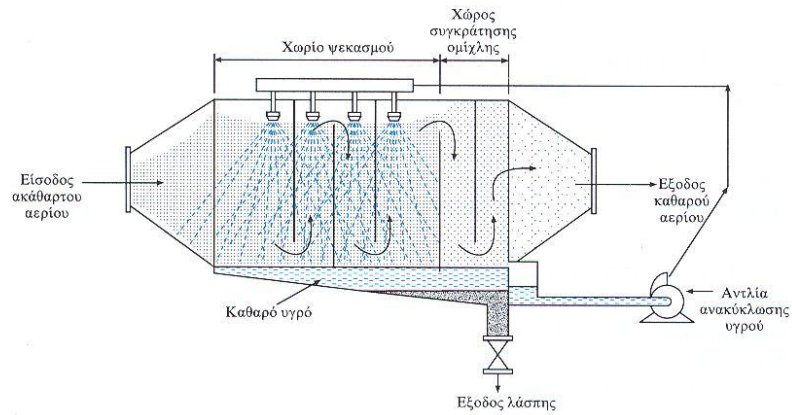


Κύκλος καθαρισμού φίλτρου

Υγροί εκπλυτές

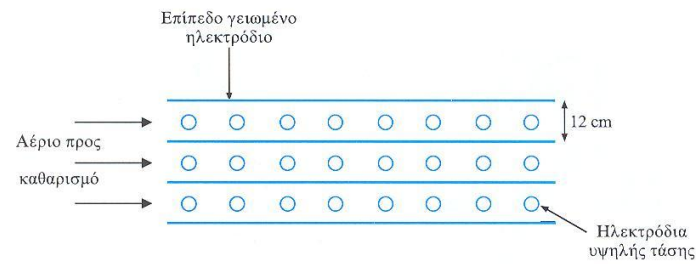


(a)



(β)

Ηλεκτροστατικά φίλτρα



Σύγκριση του κόστους βιομηχανικών συστημάτων απομάκρυνσης αέριων ρύπων

Σύστημα	Κόστος εγκατάστασης (\$ / m ³)	Ετήσιο κόστος λειτουργίας (\$ / m ³)
Συμπυκνωτήρας	28.00	14.00
Απορροφητής	10.40	28.00
Εκπλυτής (για την κατακράτηση σωματιδίων)	9.80	14.00
Καυστήρας	8.20	8.40+καύσιμο
Καταλυτικό φίλτρο	11.60	28.00+καύσιμο

Εξειδικευμένες περιπτώσεις: έλεγχος SO₂

Μέθοδος	Παρατηρήσεις
Με ασβεστόλιθο ή άσβεστο (ξηρό)	Ψημένος (ασβεστοποιημένος) ασβεστόλιθος αντιδρά με SO _x . Απομάκρυνση με ξηρό σύστημα ελέγχου σωματιδίων
Με ασβεστόλιθο ή άσβεστο (υγρό)	Ο ψημένος ασβεστόλιθος αντιδρά με SO _x που απομακρύνονται εν συνέχεια με υγρούς εκπλυτές
Με ανθρακικό νάτριο	Το ανθρακικό νάτριο αντιδρά με SO _x σε ξηρό σύστημα προς σουλφίδιο του νατρίου (Na ₂ S) και CO ₂ . Το Na ₂ S απομακρύνεται με σακόφιλτρα.
Επεξεργασία με κιτρικά	Κιτρικό προστίθεται σε εκπλυτή νερού για να ενισχύσει την διάλυση του SO ₂ στο νερό. Στην συνέχεια απομακρύνεται S από το διάλυμα του κιτρικού.
Προσρόφηση από CuO	Τα οξείδια του θείου αντιδρούν με CuO προς Cu ₂ S. Μετά γίνεται απομάκρυνση με φίλτρα κατακράτησης σωματιδίων Cu ₂ S
Έκπλυση με καυστικά	Τα καυστικά εξουδετερώνουν τα SO _x . Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε μικρές διεργασίες

Εξειδικευμένες περιπτώσεις: έλεγχος NO_x

Τα NO_x στις εκπομπές είναι είτε **θερμικά-NO_x** είτε **NO_x-καυσίμου**

- Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης διακρίνονται στις:
 1. «εν τω γενάσθαι» με τροποποίηση της διαδικασίας καύσης (είτε αλλάζοντας το καύσιμο, είτε την τεχνολογία του καυστήρα)
 2. «έλεγχος με πρόσθετες τεχνολογίες» μετά την δημιουργία τους:
 - **Υγρές μέθοδοι:** Εξελίσσονται σε τρία στάδια:
 - (i) οξείδωση του NO προς NO₂ ή N₂O₅,
 - (ii) απορρόφηση από H₂O ή άλλους διαλύτες
 - (iii) επεξεργασία του υγρού απορρόφησης
 - **Ξηρές μέθοδοι:** Έχουν αναπτυχθεί δυο κατηγορίες:
 - (α) **Εκλεκτική μη-καταλυτική αναγωγή σε υψηλές T (SNCR)**
αναγωγικά μέσα: αμμωνία ή ουρία, T=900-1100°C
 - (β) **Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR)**
αναγωγικά μέσα: αμμωνία ή ουρία, T=250-450°C
καταλύτης V₂O₅