



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών
βιομάζας. Κατανομή μεγέθους και ποιοτικοποσοτική
σύστασή τους.**



**ΑΓΓΕΛΙΚΗ Θ. ΖΩΣΙΜΑ
ΔΑΣΟΛΟΓΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΡΑΚΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
ΜΑΡΙΑ ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**

ΑΘΗΝΑ, 2016

*Στους παππούδες μου Αλέξανδρο και Αλέξιο,
που θα χάρωνταν αν την έβλεπαν...*

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας. Κατανομή μεγέθους και ποιοτικοποσοτική σύστασή τους.

Αγγελική Θ. Ζωσιμά
Δασολόγος, Πανεπιστημίου Θράκης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μαρία - Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ. (επιβλέπουσα)
2. Ζιώμας Ιωάννης - Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
3. Κούκιος Εμμανουήλ - Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μαρία - Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
2. Ζιώμας Ιωάννης - Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
3. Κούκιος Εμμανουήλ - Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
4. Παππά Αθηνά - Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
5. Τζαμτζής Νικόλαος - Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.
6. Λοϊζίδου Μαρία - Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Μηχ. Μηχ.
7. Τζήμου-Τσιτουρίδου Ρωξάνη-Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΑΠΘ, Τμήμα Χημ. Μηχ.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vii
ABSTRACT	x

Α ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1 ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ	1
1.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ	3
1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	4
1.4 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	5
1.5 ΑΝΑΓΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	13
1.6 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ	15
1.7 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	16
1.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	18
1.9 ΤΟ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	21
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΜΑΖΑ-PELLETS

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	27
2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΞΥΛΕΙΑΣ ΣΕ ΟΙΚΙΕΣ	28
2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ	28
2.4 ΤΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΞΥΛΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ ΞΥΛΟΥ	35
2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ PELLET – ΒΙΟΜΑΖΑΣ	36
2.6 ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΔΙΑΘΕΣΗ PELLETS	43

2.7 ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ PELLETS	44
2.8 ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕ PELLETS	45
2.9 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ PELLETS	45
2.10 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PELLETS	47
2.11 ΑΓΟΡΑ	48
2.12 ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	48
2.13 ΜΕΤΡΑ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΘΑΡΡΥΝΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ	51
2.14 ΝΟΜΟΘΕΣΙΕΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΚΙΝΗΤΡΑ ΓΙΑ ΑΕΙΦΟΡΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ	51
2.15 ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	53
2.16 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ	54
2.17 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	54
2.18 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ

3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ	60
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΤΑΔΙΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	61
3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΥΣΗΣ	62
3.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	65
3.5 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ	66
3.6 ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	77
3.7 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΟΦΕΛΟΣ	78
3.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΗΣ	78
3.9 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	79
3.10 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΠΟ ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	80
3.11 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	83
3.12 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	83

3.13 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ	86
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (PM) ΚΑΙ PELLETS

4.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	89
4.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	90
4.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	90
4.3.1 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ	90
4.3.2 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ	93
4.3.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΗ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	94
4.4 ΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΙΩΝ	95
4.5 ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	96
4.5.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	96
4.5.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ	99
4.6 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	103
4.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	107
4.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	110
4.8.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	110
4.8.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	114
4.9 ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	115
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM₁₀

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	124
5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)	124
5.2.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	124
5.2.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ AAS	124

5.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ AAS	125
5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΠΗΓΗ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-OES)	125
5.3.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	125
5.3.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ICP-OES	126
5.3.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ICP-OES	126
5.3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ICP-OES	126
5.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΠΗΓΗ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-MS)	127
5.4.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	127
5.4.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ICP-MS	127
5.4.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΤΗΣ ICP-MS	128
5.4.4 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ICP-MS	129
5.5 ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (IC)	129
5.5.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	129
5.5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ IC	130
5.6 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)	130
5.6.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	130
5.6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ GC-MS	131
5.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC)	132
5.7.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	132
5.7.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	133
5.8 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	137
5.8.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	137
5.8.2 EDX ΑΝΑΛΥΣΗ	138
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	139

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΡΕΥΝΑ ΣΕ ΕΥΡΩΠΗ ΚΑΙ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	141
6.2 ΒΙΟΜΑΖΑ – PELLETS - ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ	141
ΣΤΗΝ	ΕΥΡΩΠΗ

6.3 ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ PELLETS ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΤΟ 2020	143
6.4 PELLETS ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑ	145
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	153

ΎΒ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

7.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	157
7.2 ΡΟΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	158
7.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	160
7.4 ΔΕΙΓΜΑΤΑ	161
7.5 ΟΡΓΑΝΑ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ	163
7.5.1 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	163
7.5.2 ΜΙΚΡΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	177
7.5.3 ΌΡΓΑΝΑ	179
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	192
8.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ	198
8.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΛΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ	198
8.3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΦΙΛΤΡΩΝ	198
8.3.2 ΖΥΓΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	198
8.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	199
8.4.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΛΟΥΤΡΟΥ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	199
8.4.2 ΧΩΝΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΟ	200

8.5 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ	201
8.6 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΡΑΗs	202
8.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ AAS	202
8.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ICP-OES	204
8.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ICP-MS	204
8.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ IC	206
8.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ GC-MS	208
8.12 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ TOC-EC ANALYZER	209
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	213

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	215
9.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΠΑΙΤΗΣΕΩΝ	217
9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	221
9.4 ΖΥΓΙΣΗ ΦΙΛΤΡΩΝ	225
9.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM ₁₀	236
9.6 ΜΕΛΕΤΗ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ SEM	239
9.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	248
9.7.1 ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ SEM-EDAX	248
9.7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	251
9.7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ ΜΕ ΟΞΕΑ	255
9.8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ	263
9.9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	269
9.10 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΡΑΗs	275
9.11 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ	284
9.12 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	288
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	293

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	296
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	302
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	304
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	308
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ	311

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή με τίτλο «**Αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας. Κατανομή μεγέθους και ποιοτικοποσοτική σύστασή τους**» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και εμπίπτει στις επιστημονικές περιοχές της Αναλυτικής Χημείας (Ενόργανης Ανάλυσης) και του Περιβάλλοντος. Η έναρξη της διδακτορικής διατριβής ήταν τον Οκτώβριο του 2011 και με υποτροφία από τον ΕΛΚΕ για τρία χρόνια (2012-2015). Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου.

Αντικείμενο της διατριβής είναι η συλλογή εκπεμπόμενων σωματιδίων από τις καύσεις διαφόρων ειδών βιομάζας σε διαφορετικές συνθήκες καύσης και η ποσοτική ανάλυση αυτών στα επιμέρους στοιχεία της με σκοπό την αξιολόγηση και συνεπώς την καταλληλότητα τόσο της βιομάζας καθεαυτής όσο και του τρόπου καύσης της. Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής επιλέχθηκε με βάση τη διεθνή ανάγκη και ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που βρίσκονται στο επίκεντρο όσο ποτέ άλλοτε και ιδιαίτερα για την ενέργεια εκείνη που καλύπτει τις ανάγκες για θέρμανση. Η μελέτη της διασποράς των βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων, του στοιχειακού άνθρακα, του οργανικού άνθρακα και των PAHs μέσω των εκπεμπόμενων σωματιδίων PM₁₀ από την καύση της βιομάζας είναι καθοριστική σε τομείς όπως ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου, διαχείριση παλαιών τύπων καυσίμου και νέες τεχνολογίες ανάπτυξης θέρμανσης.

Το διδακτορικό αυτό αποτελεί ένα νέο κεφάλαιο στην ερευνητική προσπάθεια του Εργαστηρίου με επικεφαλής την Καθηγήτρια κα Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου στον κλάδο περιβαλλοντικής έρευνας της σύγχρονης Αναλυτικής Χημείας στον Ελλαδικό χώρο.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής έγκειται στο γεγονός ότι μελετήθηκαν μια σειρά από διάφορα είδη βιομάζας που παρήχθησαν στον Ελλαδικό χώρο και η καύση τους πραγματοποιήθηκε σε διάφορες συνθήκες, τόσο σε εργαστηριακές όσο και σε πραγματικές, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την ποιότητα της βιομάζας και την ενδεδειγμένη καύση της. Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής, αναπτύχθηκε ένα σύστημα εργαστηριακής κλίμακας για την προσομοίωση της διαδικασίας καύσης σε σωληνωτό φούρνο με διαφορετικές ροές οξυγόνου

προκειμένου να αξιολογηθεί η αντίστοιχη συγκέντρωση των PM₁₀ σωματιδίων. Εν συνέχεια ακολούθησαν καύσεις σε σόμπες pellet καθώς επίσης και σε τζάκι. Μελετήθηκε η μορφολογία και το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων και ακολούθησε ο προσδιορισμός της ποιοτικοποσοτικής σύστασής τους. Η πιστοποίηση της ποιότητας των pellets βιομάζας είναι απαραίτητη τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για πρακτικούς λόγους, καθώς ένα πιστοποιημένο προϊόν έχει πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες διάθεσής του στην αγορά. Τα ανώτατα όρια εκπομπών ρύπων για τα PM₁₀ σωματίδια για νέες εγκαταστάσεις στερεών βιοκαυσίμων ορίζονται τα 150 mg/m³ σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο **ΕΛΟΤ EN 303.05, κλάση 3**. Από τις αρχές του 2010 έχει εκδοθεί το πρότυπο **EN 14961-1** που αναφέρεται στα αποδεκτά όρια εκπομπών της βιομάζας και των pellets για βιομηχανικές μόνο χρήσεις. Πιστοποίηση για οικιακή μόνο χρήση δεν έχει ακόμη θεσμοθετηθεί. Η παρούσα έρευνα θα συμβάλει στη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων με σκοπό τη δημιουργία προτύπων όσον αφορά την ποιοτικοποσοτική σύσταση την εκπεμπόμενων PM₁₀ σωματιδίων από την καύση βιομάζας. Η βάση αυτή θα συνέβαλε στη θεσμοθέτηση αναγκαίων ορίων εκπομπής για τα βαρέα μέταλλα, τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τον στοιχειακό άνθρακα, αλλά και μια σειρά άλλων στοιχείων και ενώσεων, επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για το περιβάλλον.

Από την παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψαν τρεις (3) δημοσιεύσεις σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά και έχει υποβληθεί ακόμη μία. Συγκεκριμένα:

1. Zosima, M. Ochsenkühn-Petropoulou. Particulate matter emissions from combustion of different types of wood pellet, *Fresenius Environmental Bulletin*. 2015 (24), 146-156.
2. Zosima, M. Ochsenkühn-Petropoulou. Characterization of the Particulate Matter and Carbonaceous Particles Produced by Biomass Combustion, *Analytical Letters*. 2016 (49), 1102-1113.
3. Zosima, R. Tzimou-Tsitouridou, S. Nikolaki, D. Zikopoulos, M. Ochsenkühn-Petropoulou. PM₁₀ emissions and PAHs: the importance of biomass type and combustion conditions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2016 (51), 341-347.
4. Zosima, L. Tsakanika, M. Ochsenkühn-Petropoulou, Particulate Matter Emissions, metals and toxic elements in airborne particulates emitted from biomass combustion. The importance of biomass type and combustion

conditions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2016 (submitted).

Επιπροσθέτως, μέρος των αποτελεσμάτων της διδακτορικής αυτής διατριβής ανακοινώθηκε σε τέσσερα (4) διεθνή συνέδρια:

1. Συμμετοχή στο 8^ο Διεθνές Συνέδριο “IMA 2013- 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications” που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 15-19 Σεπτεμβρίου 2013 με αναρτημένη ανακοίνωση (poster) με τίτλο: “Particulate matter emissions from combustion of different types of wood pellets”. A. Zosima and M. Ochsenkühn -Petropoulou, Abstract P3-01.
2. Συμμετοχή στο 9^ο Διεθνές Συνέδριο “9th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2014)” που πραγματοποιήθηκε στη Χίο στις 29 Σεπτεμβρίου - 3 Οκτωβρίου 2014 με αναρτημένη ανακοίνωση (poster) με τίτλο: “Effect of biomass combustion on particulate matter, carbonaceous particles and PAH concentration levels”. Angela Zosima and Maria Ochsenkühn-Petropoulou, σελ. 178.
3. Συμμετοχή στο APT-STEP Workshop 1: “Combustion Emission Control for Clean and Efficient Vehicles” που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 16-17 Οκτωβρίου 2014 με αναρτημένη ανακοίνωση (poster) με τίτλο: “Particulate matter emissions from combustion of wood pellets in district heating applications”. Angela Zosima and Maria Ochsenkühn-Petropoulou.
4. Συμμετοχή στο 9^ο Διεθνές Συνέδριο “IMA 2015- 9th International Conference on “Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications” που πραγματοποιήθηκε στην Καλαμάτα στις 20-24 Σεπτεμβρίου 2015 με προφορική παρουσίαση με τίτλο: “PM₁₀ emissions: the importance of biomass type and combustion conditions”. A. Zosima and M. Ochsenkühn-Petropoulou, Abstract TH04.

Επίσης, προέκυψαν δύο (2) ανακοινώσεις σε Πανελλήνια Συνέδρια Χημικής Μηχανικής και ένα (1) σε Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας Ελλάδος Κύπρου και συγκεκριμένα:

5. Συμμετοχή στο 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (9^ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη) που πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ στις 23-25

Μαΐου 2013 με αναρτημένη ανακοίνωση (poster) με τίτλο: “Αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας-Κατανομή μεγέθους και ποιοτικοποσοτική σύστασή τους”. Α. Ζωσιμά, Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Abstract P096.

6. Συμμετοχή στο 10⁰ Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής που πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα στις 4-6 Ιουνίου 2015 με αναρτημένη ανακοίνωση (poster) με τίτλο: “Εκπομπές βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων σε αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας”. Α. Ζωσιμά, Λ.Α. Τσακανίκα, Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Abstract CH0075.
7. Συμμετοχή στο 12⁰ Συνέδριο Χημείας Ελλάδος Κύπρου που πραγματοποιήθηκε στην Θεσσαλονίκη στις 8-10 Μαΐου 2015 με προφορική παρουσίαση με τίτλο: “Αιωρούμενα Σωματίδια και Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας σε διαφορετικές εστίες καύσεως”. Α. Ζωσιμά, Ρ. Τζήμου - Τσιτουρίδου, Σ. Νικολάκη, Δ. Ζηκόπουλος, Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και συγχρόνως να εκφράσω τον απόλυτο σεβασμό μου στην Δρ. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας ΕΜΠ και νυν Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, η οποία μου ανέθεσε ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα για τη διατριβή μου. Η αμέριστη εμπιστοσύνη της προς το πρόσωπό μου που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή, η επίβλεψη της ερευνητικής πορείας της διατριβής, η καθοριστική συμβολή της στην αντιμετώπιση δυσκολιών που παρουσιάστηκαν κατά την εξέλιξη της και γενικότερα η συνεργασία που είχαμε καθ'όλο το χρονικό διάστημα εκπόνησης της παρούσας διατριβής συνετέλεσαν καθοριστικά ώστε να επιτύχω τον πιο σημαντικό έως τώρα ακαδημαϊκό στόχο και μάλιστα σε εύλογο χρονικό διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Κλάους Όξενκιουν, Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», για το ενδιαφέρον του, τις πολύτιμες επιστημονικές του συμβουλές, την βοήθεια και συνεργασία του και γενικά την προθυμία του στην εξέλιξη της διατριβής μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες και τον απόλυτο σεβασμό μου θα ήθελα να εκφράσω στους καθηγητές κ. Ιωάννη Ζιώμα (ΕΜΠ) και κ. Εμμανουήλ Κούκιο (ΕΜΠ), μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου για της πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές και ενδιαφέρον τους σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής και την εξέτασή της.

Ευχαριστώ την καθηγήτρια κα Ρωξάνη Τζήμου-Τσιτουρίδου για τη συνεργασία της στα πλαίσια του διδακτορικού μου σε θέματα ανάλυσης των PAHs και την καθηγήτρια κα Μαρία Λοϊζίδου και το εργαστήριό της (Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών) για τις μετρήσεις του ολικού και ανόργανου άνθρακα.

Ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές του ΕΜΠ, κ.κ. Νικόλαο Τζαμτζή, Μαρία Λοϊζίδου, Αθηνά Παππά και Ρωξάνη Τζήμου-Τσιτουρίδου (ΑΠΘ), μέλη της επταμελούς επιτροπής για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην κρίση της διδακτορικής μου διατριβής και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής είχα την τύχη να γνωρίσω και να συνεργαστώ με πολύ ενδιαφέροντες ανθρώπους, και για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Θεοπίστη Λυμπεροπούλου, από το Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε με σκοπό την εκπαίδευσή μου στην ιοντική και την αέρια χρωματογραφία καθώς επίσης και για τις εξαιρετικά χρήσιμες συμβουλές της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κα Δικαία Σαραγά και τον κ. Θωμά Μάνγκο, Ερευνητές του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για την μεγάλη εξυπηρέτηση επιτρέποντάς μου να κάνω τις μετρήσεις του στοιχειακού άνθρακα στο εργαστήριό τους.

Παράλληλα θα ήθελα να αναφερθώ και να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που μου στάθηκαν, προσφέροντας με τον δικό τους τρόπο κι από διαφορετικό πόστο ο καθένας, στην προσπάθεια αυτή που τώρα ολοκληρώνεται. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν στους Αλεξία Καραμπέρη, Αναστασία Γεωργιάδη και στους καθηγητές Αγγελική Μουτσάτσου και Σταμάτη Τσίμα, για την αμέριστη συμπαράστασή τους σε επιστημονικό αλλά κυρίως σε ηθικό επίπεδο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην εκλεκτή συνάδελφο και αδελφική φίλη Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, ΕΔΙΠ του Ε.Μ.Π. όχι μόνο για την ανεκτίμητη επιστημονική της βοήθεια στην παρούσα διατριβή, αλλά κυρίως για την αμέριστη ηθική συμπαράστασή της και την φιλία της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το συγγενικό και φιλικό μου περιβάλλον για την κατανόηση και την συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια. Ήταν οι άνθρωποι που με την αγάπη τους, την υπομονή τους και την διαρκή υποστήριξή τους έκαναν τις δύσκολες στιγμές να μοιάζουν ευκολότερες.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι απαιτήσεις σε παγκόσμια ενέργεια αυξάνονται ραγδαία προκαλώντας μεγάλα προβλήματα στα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων. Σήμερα, το ατμοσφαιρικό CO₂ και άλλα αέρια του θερμοκηπίου που οφείλονται στην καύση των ορυκτών καυσίμων, προκαλούν περιβαλλοντικές ανησυχίες και την ανάγκη να βρεθούν άλλες καθαρές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως είναι η βιομάζα. Η βιομάζα θεωρείται ως “CO₂ ουδέτερο” καύσιμο, με κοινωνικο-οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Παρ’όλα αυτά έχει αποδειχθεί ό,τι η βιομάζα και συγκεκριμένα τα pellets είναι υπεύθυνα για μια σειρά ατμοσφαιρικών ρύπων που έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα, όπως είναι: το υψηλό επίπεδο των αιωρούμενων σωματιδίων (PM), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), ο στοιχειακός άνθρακας (EC) και ο οργανικός άνθρακας (OC), αλλά και οι εκπομπές βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων που είναι προσροφημένα στα αιωρούμενα σωματίδια.

Στην έρευνα αυτή, εξετάστηκαν διάφοροι παράγοντες που οδηγούν σε εκπομπές PM₁₀ από την καύση διαφόρων ειδών βιομάζας που χρησιμοποιούνται σε συσκευές θέρμανσης. Οκτώ τύποι βιομάζας εμπορικά διαθέσιμοι στην Ελλάδα που χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια για την οικιακή θέρμανση χρησιμοποιήθηκαν προς εξέταση, όπως: μίγμα “πέυκο- οξιά-δρυ”, “μίγμα “ελάτη-πέυκο-δρυ”, “ελιά”, “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου”, “100% οξιά”, “100% ελάτη”, “μπρικέτα” και “ξύλο δρυός”

Ένα σύστημα εργαστηριακής κλίμακας αναπτύχθηκε για την προσομοίωση της διαδικασίας καύσης χρησιμοποιώντας έναν σωληνωτό φούρνο με διαφορετικές ροές οξυγόνου και κατάλληλο δειγματολήπτη για τα PM₁₀ σωματίδια. Στη συνέχεια ακολούθησαν καύσεις σε σόμπες pellet καθώς επίσης και σε τζάκι. Επακολούθησε προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Μετρήσεις έγιναν ως προς τις διάφορες μορφές άνθρακα (TC, EC, OC, CC) καθώς επίσης και των PAHs σε αέριο χρωματογράφο - φασματομέτρο μαζών (GC-MS). Μέταλλα που προσροφήθηκαν στα PM₁₀ σωματίδια, προσδιορίστηκαν μετά από κατάλληλη επεξεργασία ως εξής: Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd με φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES), Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg, Pb με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά

συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) και Ca, Na, K με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Κάποια εξ'αυτών όπως είναι το αρσενικό, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το νικέλιο και ο μόλυβδος είναι ιδιαίτερα τοξικά και άρα επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, ακόμα και σε συγκεντρώσεις ιχνών, λόγω της μακροπρόθεσμης έκθεσης του πληθυσμού. Τέλος σε ιοντικό χρωματογράφο (IC) προσδιορίστηκαν τα ανιόντα των σωματιδίων. Ακολούθησε μια στατιστική επεξεργασία των δεδομένων βάση των οποίων προέκυψε η κοινή προέλευση των εκπεμπόμενων ρύπων και η μεταξύ τους συσχέτιση.

Οι συγκεντρώσεις των PM_{10} σωματιδίων κυμάνθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 στην έξοδο των απαερίων σε σύγκριση με αυτές με 13% O_2 καθιστώντας σαφή την ουσιαστική σημασία των συνθηκών καύσης. Οι συγκεντρώσεις στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW ήταν πολύ χαμηλές σε σχέση με το τζάκι όπου σημειώθηκαν και οι υψηλότερες. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπών των σωματιδίων σύμφωνα με το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 303.05 είναι τα 150 mg/m^3 και pellets που δεν πληρούν τις αναγκαίες προϋποθέσεις ποιότητας υπό συνθήκες ατελούς καύσης υπερβαίνουν τα όρια αυτά. Αναφορικά με τον ολικό άνθρακα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 στην έξοδο των απαερίων και ακολουθεί το τζάκι και η ίδια τάση ισχύει και για τα ολικά μέταλλα. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του συνόλου των PAHs, βρέθηκε να είναι υψηλότερη στο 13% O_2 από το 20% O_2 . Οι συγκεντρώσεις των PAHs από τις καύσεις στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW ήταν χαμηλότερες από ό,τι αυτές στο εργαστήριο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι οι συνθήκες της καύσης παίζουν σημαντικό ρόλο στις εκπομπές της βιομάζας. Η συγκέντρωση των PAHs στο τζάκι φτάνει τα υψηλότερα επίπεδα εκπομπών σε αντίθεση με τις άλλες συσκευές.

Η ποιότητα των καυσίμων, η ποσότητα του καυσίμου και η ρύθμιση του αέρα είναι οι κύριες παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τις εκπομπές PM_{10} . Σωματίδια που προέρχονται από συνθήκες ατελούς καύσης είναι πιο τοξικά από τα σωματίδια που δημιουργούνται κάτω από συνθήκες πλήρους καύσης. Ουσιαστικές διαφορές στην ποιότητα καύσης μεταξύ των παραδοσιακών και σύγχρονων συσκευών τεχνολογίας εντοπίστηκαν, οι οποίες επηρέασαν και την τοξικότητα των εκπομπών. Οι σόμπες pellet παρουσίασαν τις χαμηλότερες εκπομπές PM_{10} σε αντίθεση με τις παλιές συσκευές τεχνολογίας, όπως το τζάκι, όπου οι εκπομπές ήταν υψηλότερες. Υψηλές

εκπομπές σε οργανικές ουσίες συσχετίστηκαν με χαμηλή απόδοση καύσης και υψηλές εκπομπές τοξικών οργανικών ουσιών, π.χ. βενζο(a)πυρένιο ή βενζο(b)φθορανθένιο οι οποίες μπορούν να αποφευχθούν με υψηλή θερμοκρασία καύσης, επαρκή διαθεσιμότητα οξυγόνου στη φλόγα, ενισχυμένη από καλή ανάμιξη και επαρκώς μεγάλο χρόνο παραμονής στη ζώνη καύσης. Η βιομάζα ελιάς είναι ένα νέο βιοκαύσιμο από φυσικές πρώτες ύλες ξυλείας χωρίς προσμίξεις που απαντά στη ζήτηση για φθηνή και καθαρή, εγχώρια ενέργεια και σε αντίθεση με τα άλλα είδη pellets, έχει περιορισμένες οσμές και χαμηλά ποσοστά αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀).

ABSTRACT

Demands in global energy are rapidly increasing causing demand for the stock of fossil fuels. Currently, atmospheric CO₂ and other greenhouse gases due to the burning of fossil fuels introduces environmental concerns and the need to find other clean and renewable sources of energy such as biomass. Biomass is considered to be a "CO₂ neutral" fuel, with economic and environmental benefits. However, biomass and specifically wood pellets are responsible for air pollution that includes levels of particulate matter (PM), carbon monoxide (CO), volatile organic compounds (VOC) such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), elemental carbon (EC), organic carbon (OC), and emissions of heavy metals and toxic elements that are found adsorbed to particulate matter emissions.

The aim of this study was to investigate the impact of biomass combustion with respect to conditions and fuel types on particulate matter emissions (PM₁₀). Eight types of biomass, commercially available the last years in Greece for domestic heating, were investigated such as: "mix pine-beech-oak", "mix spruce-pine-oak", "100% spruce", "100% beech", "olive pellets", "pellets from the olive core", "briquettes" and common "wood oak".

A lab-scale device was developed in order to simulate the combustion process using a tube furnace providing it with different oxygen flows and a filter holder system to collect directly their PM₁₀ emissions. The real combustion tests were carried out in two domestic top-feed, pellet-fired stoves and in an open fireplace as well. Determination of particle size distribution of particles with a scanning electron microscope (SEM) was followed. Measurements were made as to the various forms of carbon (TC, EC, OC, CC) as well as PAHs by gas chromatograph - mass spectrometer (GC-MS). Metals adsorbed on PM₁₀ particles, were determined after appropriate treatment as follows: Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES), Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg, Pb by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) and Ca, Na, K by atomic absorption spectrometry (AAS). Some of them such as arsenic, mercury, cadmium, nickel and lead are highly toxic and thus harmful to human health, even at trace concentrations, due to the long term exposure of population.

Average PM₁₀ emissions ranged at higher levels at lab scale combustions with flow oxygen at 20 % in the exhaust gas compared with those with 13 % O₂ making clear the essential importance of combustion conditions. The concentrations at pellet stoves of 10 and 8,5 kW were very low in relation to the fireplace where there was the highest. The maximum permitted particle emission limit according to the European Standard EN 303.05 is 150 mg/m³ and pellets that do not meet the necessary quality requirements under incomplete combustions exceed these limits. Regarding the total carbon, the highest concentrations resulted in laboratory conditions with 20% O₂ in the exhaust gas, followed by the fireplace and the same trend applies to the total metals. As concerns the concentration of total PAHs, they were found to be higher at 13% O₂ than at 20% O₂. The PAH concentrations measured from pellet stoves of 10 and 8,5 kW were lower than those in lab-scale combustions, concluding that the combustion conditions play a significant role in the emissions of biomass. The PAHs concentration in the fireplace reached the highest emissions contrary to the other appliances.

Wood fuel quality, the amount of fuel and the airflow setting are the main parameters that can influence PM₁₀ emissions. Particles from incomplete combustion conditions are more toxic than particles generated under more complete combustion conditions. Substantial differences in the burnout qualities of traditional and modern technology appliances were detected, which also affected the toxicity of the emissions. Pellet stove appliances presented the lowest PM₁₀ emissions contrary to the old technology appliances such as the fireplace where emissions were the highest. High organic emissions were correlated with low combustion efficiency and high emissions of toxic organic substances, e.g., benzo(a)pyrene or benzo[b]fluoranthene, which can be avoided by high combustion temperature and sufficient oxygen availability in the flame, enhanced by good mixing and sufficiently long residence time in the combustion zone. Olive pellet is a new biofuel made from natural wood raw materials without impurities and respond to the demand for cheap and clean, domestic energy and unlike other types of pellets, has limited odor and low levels of particulate matter (PM₁₀).

Α' ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1 ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

Η αξιολόγηση της αειφορίας περιλαμβάνει οικονομικά, οικολογικά, και κοινωνικά κριτήρια (Assefa and Frostell, 2007; Clift, 2007). Το περιβάλλον και οι άνθρωποι που αναπτύσσονται και εργάζονται σε αυτό, εξετάζονται ως ένα ενιαίο σύνολο (Zoellner et al., 2008). Οι δραστηριότητες του ανθρώπου συνοψίζονται στους τρεις ακόλουθους παράγοντες, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα Venn του Σχήματος 1.1 (Clift, 2007):

- i. Περιβαλλοντική διάσταση: αναφέρεται στους παράγοντες που επιβάλλονται από το γεγονός ότι η γη είναι ένα κλειστό σύστημα από θερμοδυναμικής απόψεως. Σαν συνέπεια αυτού, η ροή της ενέργειας που λαμβάνεται από τον ήλιο αλλά και οι διαθέσιμοι πόροι σε παγκόσμια κλίμακα είναι περιορισμένοι, όπως είναι η ικανότητα της βιόσφαιρας να απορροφήσει ή να αποβάλει τις εκπομπές από τις δραστηριότητες του ανθρώπου.
- ii. Οικονομική διάσταση: αναφέρεται στους παράγοντες που επιβάλλονται από περιορισμένες ανθρώπινες δυνατότητες: η τεχνολογία που εξελίσσεται και το οικονομικό σύστημα το οποίο έχει τη δυνατότητα να αναπτύξει αυτήν την τεχνολογία.
- iii. Κοινωνική διάσταση: αναφέρεται στις παράγοντες του ανθρώπου. Η επιτακτική ανάγκη για δημιουργία μιας καλύτερης ποιοτικά ζωής για όλους, στο παρόν αλλά και στο μέλλον.



Σχήμα 1.1: Η έννοια της αειφορίας εκφράζεται μέσα από περιβαλλοντικούς, οικονομικούς και κοινωνικούς παράγοντες (Clift, 2007).

Η σημασία της αειφορίας διαφαίνεται μέσα από περιβαλλοντικούς, οικονομικούς και κοινωνικούς παράγοντες. Αυτές οι τρεις παραπάνω διαστάσεις αποτελούν τους βασικούς άξονες πάνω στους οποίους αποδίδεται ο όρος αειφόρος-βιώσιμη ανάπτυξη και η οποία απαιτεί τη συμμόρφωση με όλους αυτούς τους παράγοντες (περιβαλλοντικούς, οικονομικούς, κοινωνικούς). Οι διαστάσεις αυτές είναι αλληλένδετες μεταξύ τους και καμία δεν αναπτύσσεται εις βάρος της άλλης. Η αειφορία συνεπώς κατέχει την κεντρική περιοχή της απεικόνισης του Σχήματος 1.1, η οποία περιλαμβάνει και τα τρία είδη των παραγόντων και η αειφόρος ανάπτυξη είναι μια διαδικασία προς αυτή την περιοχή (Clift, 2007). Για την επίτευξη και ικανοποίηση των ανθρωπίνων αναγκών, είναι απαραίτητος ο καθορισμός των στόχων μέσα από τεχνολογικά συστήματα που είναι κοινωνικά αποδεκτά. Η κοινωνική αποδοχή είναι προϋπόθεση προσέγγισης της κοινωνικής αειφορίας. Οι βασικοί παράμετροι που αξιολογούνται για την παραπάνω περίπτωση είναι η γνώση, η αντίληψη και ο φόβος οι οποίοι αλληλοσυνδέονται (Assefa and Frostell, 2007). Ωστόσο, υπάρχει διαφορά μεταξύ μερικής και ολικής αειφορίας (partial sustainability - whole sustainability). Η διαφορά έγκειται στο ότι στην ολική αειφορία περιλαμβάνεται εκτός από τις τρεις παραπάνω διαστάσεις και άλλη μία, αυτής της πολιτικής όπου δίνει έμφαση στα πολιτικά συστήματα (Assefa and Frostell, 2007).

1.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Τα ενεργειακά συστήματα αποτελούν έναν από τους πιο σημαντικούς τομείς τεχνολογιών και γι' αυτό θα πρέπει να αξιολογηθούν υπό το πρίσμα της αειφορίας. Οι τεχνολογίες της ενέργειας περιλαμβάνουν τα παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στα παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα ανήκουν ο άνθρακας ως μια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας μη φιλική στο περιβάλλον, το πετρέλαιο εξίσου μη ευνοϊκό ως προς το περιβάλλον αλλά σε σχετικά μικρότερο βαθμό και τέλος το φυσικό αέριο (Ek, 2005). Παγκοσμίως παρατηρείται μια εξάρτηση από το πετρέλαιο που σε συνδυασμό με τη συνεχή καύση ορυκτών καυσίμων με επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, αλλά και τα λιγοστά αποθέματα του φυσικού αερίου, οδηγούν σε αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας οικονομικότερες για τον άνθρωπο αλλά και φιλικότερες προς το περιβάλλον (Assefa and Frostell, 2007). Οι απαιτήσεις σε ενέργεια σε παγκόσμια κλίμακα έχουν αυξηθεί ραγδαία και σε συνδυασμό με τις επιβλαβείς επιπτώσεις των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων στον τομέα του περιβάλλοντος ενισχύει την ανάγκη για παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η κοινωνία γενικότερα λόγω αυτών των δεδομένων προσπαθεί να απεξαρτηθεί από τα συμβατικά καύσιμα και να εστιάσει την προσοχή της σε φιλικότερες προς το περιβάλλον τεχνολογίες (Varun and Singal, 2007). Τα τελευταία χρόνια, που τα ενεργειακά συστήματα παρουσιάζουν αναπτυξιακή τάση, ολοένα και περισσότερο ιδιωτικοποιούνται οι ενεργειακοί τομείς μετατρέποντας τα μονοπώλια σε ελεύθερες ανταγωνιστικές αγορές. Επιπλέον, η έντονη ανησυχία του κοινού σχετικά με τις αρνητικές επιδράσεις των συμβατικών σταθμών στο περιβάλλον αυξάνεται ολοένα και περισσότερο επιδεικνύοντας ταυτόχρονα έντονο ενδιαφέρον για τεχνολογίες φιλικότερες προς το περιβάλλον. Οι τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναπτύσσονται και εξελίσσονται διαρκώς καταστρώνοντας τες, πολύτιμες ανταγωνίστριες και διαδεδομένες ως προς την χρήση τους. Ωστόσο, δεν έχουν ακόμα πλήρως ενσωματωθεί στον ενεργειακό τομέα. Παρόλ' αυτά υπάρχουν τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που σε σύντομο χρονικό διάστημα έχουν καταφέρει να αποκτήσουν ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς. Αυτό επιφέρει αισιοδοξία ως προς την μη εξάρτηση από τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα και ασφάλεια ως προς την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών (Bakos, 2009).

1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σαν Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ή ήπιες μορφές ενέργειας, ή νέες πηγές ενέργειας, ή πράσινη ενέργεια) ορίζονται οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας (π.χ. του πετρελαίου ή του άνθρακα), μη ορυκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή χρήσιμης ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η βιομάζα, τα αέρια που εκλύονται από χώρους υγειονομικής ταφής και από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού, τα βιοαέρια, η γεωθερμική ενέργεια και η υδραυλική ενέργεια που αξιοποιείται από υδροηλεκτρικούς σταθμούς. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χρησιμοποιούνται κυρίως για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (Boyle, 1996). Η ηλιακή ακτινοβολία έχει την ικανότητα να μετατραπεί άμεσα σε θερμότητα ή έμμεσα σε ηλεκτρισμό. Οι ηλιακοί θερμοσίφωνες, οι ηλιακές δεξαμενές και τα παθητικά ηλιακά συστήματα είναι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την άμεση μετατροπή της ενώ τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιούνται για την έμμεση μετατροπή της (Bakos, 2009; Danchev et al., 2010). Ο όρος «ανανεώσιμες» χρησιμοποιείται και στην περίπτωση της γεωθερμικής ενέργειας, η οποία δεν ανανεώνεται σε βάθος χιλιετιών. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν χαρακτηριστεί ως λύση στο κρίσιμο πρόβλημα της εξάντλησης των μη ανανεώσιμων αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Τα τελευταία χρόνια τόσο από την Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και από πολλά άλλα κράτη εκτός Ευρώπης, υιοθετούνται νέες πολιτικές για την αξιοποίηση και χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που προάγουν τέτοιες εσωτερικές πολιτικές και για τα κράτη μέλη. Την βάση του μοντέλου οικονομικής ανάπτυξης της πράσινης οικονομίας αποτελούν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς επίσης και κεντρικό θέμα της σχολής των οικολογικών οικονομικών, η οποία έχει σημαντική επιρροή στο οικολογικό κίνημα. Μέτρα έχουν αρχίσει να λαμβάνονται από όλες τις χώρες παγκοσμίως προκειμένου να αποτραπεί η καταστροφή του περιβάλλοντος. Παγκοσμίως, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συμβάλουν περίπου στο 18% της παραγωγής ενέργειας, εξαπλώνονται με γοργό ρυθμό και οι τεχνολογίες αναπτύσσονται έτσι ώστε να μπορούν να συνεισφέρουν όσο το δυνατό σε περισσότερους τομείς αντικαθιστώντας τα παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα. Για το 2020, προτείνονται από την Ευρωπαϊκή

Ένωση δεσμευτικοί στόχοι γνωστοί ως «20-20-20»:

- 20% συμμετοχή των ΑΠΕ στο ευρωπαϊκό ενεργειακό ισοζύγιο (10% συμμετοχή των ΑΠΕ στις μεταφορές), Οδηγία 28/2009
- 20% μείωση των εκπομπών αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου (ΑΦΘ) σε σχέση με το 1990
- 20% εξοικονόμηση ενέργειας

Ο στόχος συμμετοχής των ΑΠΕ στη συνολική κατανάλωση ενέργειας για την Ελλάδα εξειδικεύεται σε 18%, συνεπώς εκτιμάται ότι η συμμετοχή των ΑΠΕ στην ακαθάριστη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας πρέπει να ανέλθει σε ποσοστό 30-35% (www.eur-lex.europa.eu, 2009).

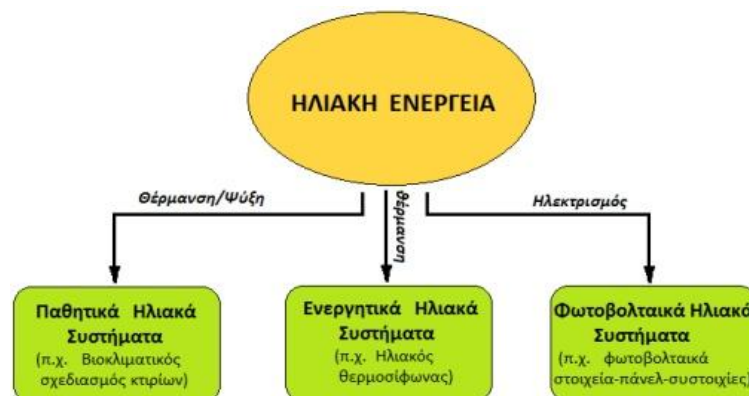
1.4 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η Ηλιακή Ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια χαρακτηρίζεται ως το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας προερχόμενες από τον ήλιο. Τέτοιες μορφές ενέργειας είναι η φωτεινή ενέργεια, το φως, η θερμότητα, η θερμική ενέργεια και οι διάφορες ακτινοβολίες (ενέργεια ακτινοβολίας). Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο κυρίως για θερμικές εφαρμογές.

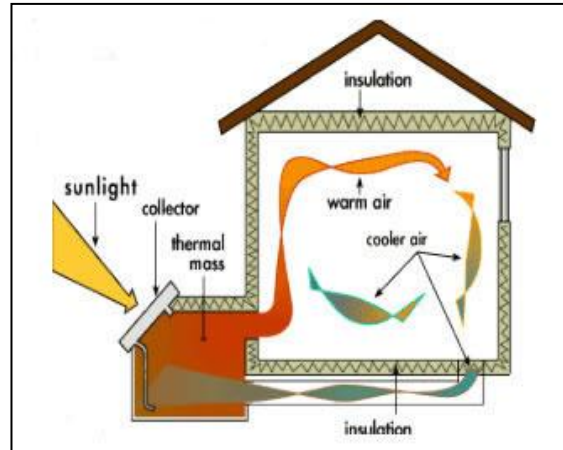
Μπορεί να εκμεταλλευτεί χωρίζοντάς την στις εξής τρεις κατηγορίες:

1. Τα παθητικά ηλιακά συστήματα
2. Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα
3. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα



Σχήμα 1.2: Είδη ηλιακής ενέργειας

Η θερμότητα που εκπέμπεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να εκμεταλλευτεί από τα παθητικά και τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα ενώ η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρισμό εκμεταλλεύεται από τα φωτοβολταϊκά συστήματα (Ren et al., 2016).



Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση παθητικών ηλιακών συστημάτων



Εικόνα 1.2: Ηλιακός συλλέκτης



Εικόνα 1.3: Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων

Αιολική Ενέργεια

Ο άνεμος δημιουργείται λόγω της διαφοράς της θερμοκρασίας του αέρος που δημιουργεί διαφορές βαρομετρικής πίεσης μεταξύ παρακείμενων τύπων και πάνω στον οποίο στηρίζεται η αιολική ενέργεια. Εάν σε δυο συνεχόμενες περιοχές παρατηρηθεί να μην έχουν αυτή τη θερμοκρασία τότε η ατμοσφαιρική πίεση της περισσότερο ψυχρής θα είναι μεγαλύτερη της θερμότερης με αποτέλεσμα να κινηθεί αέρια μάζα από την ψυχρότερη στη θερμότερη περιοχή.

Η αιολική ενέργεια έχει αρχίσει εντατικά να χρησιμοποιείται κυρίως για ηλεκτροπαραγωγή. Ωστόσο οι χρήσεις της αιολικής ενέργειας περιλαμβάνουν εκτός από την ηλεκτροπαραγωγή και την άντληση νερού. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για αυτήν είναι οι ανεμογεννήτριες, οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για τα γνωστά αιολικά πάρκα (Yan et al., 2015).



Εικόνα 1.4: Αιολικό πάρκο στο Κορφοβούνι Άρτας.

Γεωθερμία

Γεωθερμική ενέργεια ονομάζεται η θερμική ενέργεια η οποία βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της γης. Η θερμοκρασία στον φλοιό της γης αυξάνεται με το βάθος συνεπώς, λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας, παρατηρείται μεταφορά θερμότητας από τα θερμότερα προς τα ψυχρότερα στρώματα, δηλαδή από το εσωτερικό προς την επιφάνεια. Τα κύματα δημιουργούνται από την μεταφορά ενέργειας του αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας.

Η γεωθερμική ενέργεια είναι η θερμότητα που εμπεριέχεται στο εσωτερικό της γης και η οποία προκαλεί μια σειρά από γεωλογικά φαινόμενα παγκοσμίως. Η θερμότητα αυτή παράγεται από τη ραδιενεργό αποσύνθεση των πετρωμάτων της γης.

Η γεωθερμική ενέργεια μπορεί να εκμεταλλευτεί άμεσα χρησιμοποιώντας το ζεστό νερό για τη θέρμανση κτιρίων, καθώς το ζεστό νερό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια της γης οδηγείται μέσω σωληνώσεων στα κτίρια και τις επιχειρήσεις για παροχή θερμότητας. Επιπλέον, η γεωθερμική ενέργεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού (Gaucher et al., 2015).

Υδροδυναμική ενέργεια

Υδροδυναμική ενέργεια ονομάζεται η ενέργεια που προέρχεται από τη δύναμη του νερού στη φύση. Ο πιο κοινός τρόπος χρήσης της είναι μέσω των φραγμάτων και των υδατοπτώσεων. Τα τελευταία χρόνια καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια για υλοποίηση επενδύσεων σε συστήματα εκμετάλλευσης του κυματισμού της θάλασσας και των παλιρροιών. Η υδροδυναμική ενέργεια αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθαρή και ανεξάντλητη, που δεν μολύνει το περιβάλλον και παρέχεται από τη φύση αβίαστα και σε περίσσεια (Cargo et al., 2016).



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση υδροδυναμικού συστήματος

Υδατόπτωση

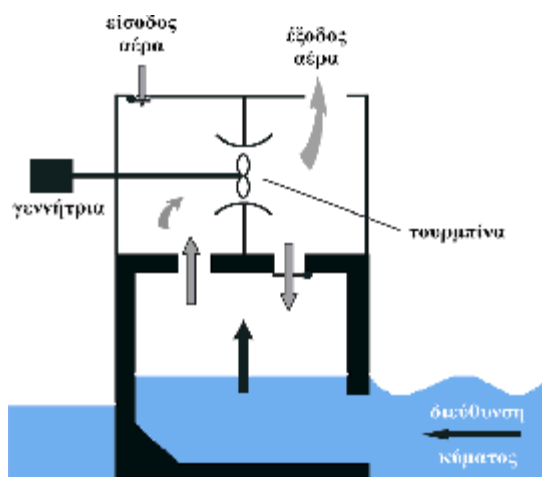
Η υδατόπτωση αποτελεί έναν από τους πλέον φυσικούς τρόπους παράγωγης μεγάλης ισχύος, ανανεώσιμη, οικολογικά καθαρή, ηλεκτρική ενέργεια. Χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια από τον άνθρωπο ως μια παραδοσιακή πηγή ενέργειας. Η κατασκευή φραγμάτων εκμεταλλεύεται την ύπαρξη φυσικών λεκανών συλλογής των όμβριων υδάτων σε συγκεκριμένες περιοχές, με κατάλληλη εδαφική διαμόρφωση. Η αξιοποίηση της ενέργειας αυτής βασίζεται στο ότι το νερό πέφτοντας από κάποιο ύψος ή ρέοντας με μεγάλη ταχύτητα μπορεί να περιστρέψει τροχούς με πτερύγια (υδροστροβίλους), που με τη σειρά τους θέτουν σε κίνηση ηλεκτρογεννήτριες. Αυτή η περιστροφή αξιοποιείται παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια σε ειδικές εγκαταστάσεις, όπως είναι οι υδροηλεκτρικοί σταθμοί. Παρόλ'αυτά υπάρχουν και δυσκολίες όπως για παράδειγμα η δημιουργία τεχνητών λιμνών με φράγματα, εξαιτίας των απαιτούμενων ειδικών εδαφικών χαρακτηριστικών. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις η κατασκευή φράγματος, παρόλο που η περιοχή μπορεί να καλύπτει τα τεχνικά κριτήρια, είναι πιθανό να προκαλέσει σημαντική οικολογική καταστροφή και συνεπώς μετακίνηση του πληθυσμού, εξαιτίας της κατάκλισης με νερό εκτεταμένων εύφορων και με σπάνια φυσική ομορφιά περιοχών. Η υδροηλεκτρική παραγωγή

ενέργειας καλύπτει το 7% της παγκόσμιας ενεργειακής παραγωγής (Bensalem et al., 2014).

Ενέργεια κυμάτων, παλιρροϊκών κινήσεων και θαλάσσιων ρευμάτων.

Η παράγωγή ενέργειας από τα κύματα, τις παλιρροϊκές κινήσεις και τα θαλάσσια ρεύματα έχει αξιοποιηθεί σε συγκεκριμένες τοποθεσίες, όπου το ύψος των κυμάτων, η διάρκεια κυματισμού και η ταχύτητα των θαλασσίων ρευμάτων επιτρέπουν την μέγιστη ενεργειακή αξιοποίησή της. Οι ωκεανοί έχουν την δυνατότητα να μας προσφέρουν πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας.

Οι τρόποι για να εκμεταλλευτούμε την ενέργεια της θάλασσας είναι τρεις και είναι οι κάτωθι: α) από τα κύματα, β) από τις μικρές και μεγάλες παλίρροιες, γ) από τις θερμοκρασιακές διαφορές του νερού.



Εικόνα 1.6: Σχηματική διάταξη παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τον κυματισμό της θάλασσας

α) Η κινητική ενέργεια των κυμάτων περιστρέφει την τουρμπίνα (Εικόνα 7). Η ανύψωση του κύματος πιέζει τον αέρα προς τα πάνω, μέσα στο θάλαμο και θέτει σε περιστροφική κίνηση την τουρμπίνα, έτσι ώστε η γεννήτρια να παράγει ρεύμα. Αυτός αποτελεί έναν τύπο εκμετάλλευσης της ενέργειας των κυμάτων. Η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να καλύψει τις ανάγκες μιας οικίας, ενός φάρου, κ.α.

β) Η παλιρροϊκή ενέργεια αξιοποιείται εδώ και εκατοντάδες χρόνια, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τους νερόμυλους που κινούνταν με τα νερά που δεσμεύονταν στις εκβολές ποταμών από την παλίρροια. Τα εισερχόμενα νερά της παλίρροιας στην ακτή κατά την πλημμυρίδα μπορούν να παγιδευτούν σε φράγματα, οπότε κατά την άμπωτη τα αποθηκευμένα νερά ελευθερώνονται και κινούν υδροστρόβιλο, όπως στα υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Τα πιο κατάλληλα μέρη για την κατασκευή σταθμών ηλεκτροπαραγωγής είναι οι στενές εκβολές ποταμών. Η διαφορά μεταξύ της στάθμης του νερού κατά την άμπωτη και την πλημμυρίδα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10 μέτρα. Στις μέρες μας, οι μικροί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το θαλασσινό νερό βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Η ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να παραχθεί έχει τη δυνατότητα να καλύψει τις ανάγκες μιας πόλης μέχρι και 240 χιλιάδων κατοίκων. Ο πρώτος παλιρροϊκός σταθμός κατασκευάστηκε στον ποταμό La Rance στις ακτές της Βορειοδυτικής Γαλλίας το 1962 και οι υδροστρόβιλοί του μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια καθώς το νερό κινείται κατά τη μια ή την άλλη κατεύθυνση. Άλλοι τέτοιοι σταθμοί λειτουργούν στη Ρωσία, στη θάλασσα Barents και στον κόλπο Fuhdy της Νότιας Σκωτίας.

γ) Η θερμική ενέργεια των ωκεανών μπορεί να αξιοποιηθεί με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου επιφανειακού νερού και του ψυχρότερου νερού του πυθμένα. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον 3,5°C.

Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της ενέργειας των ωκεανών, είναι ότι αποτελεί μία «καθαρή» και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, το κόστος κατασκευής των απαιτούμενων εγκαταστάσεων είναι σχετικά μικρό, η απόδοση είναι μεγάλη (40-70kW ανά μέτρο μετώπων κύματος) και υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση από το άφθονο θαλασσινό νερό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Στα μειονεκτήματα θα μπορούσε να αναφερθεί το κόστος μεταφοράς της ενέργειας στη στεριά (McCormick, et al., 2013).

Βιομάζα

Η βιομάζα ορίζεται ως το βιοαποδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, τη δασοκομία καθώς και το

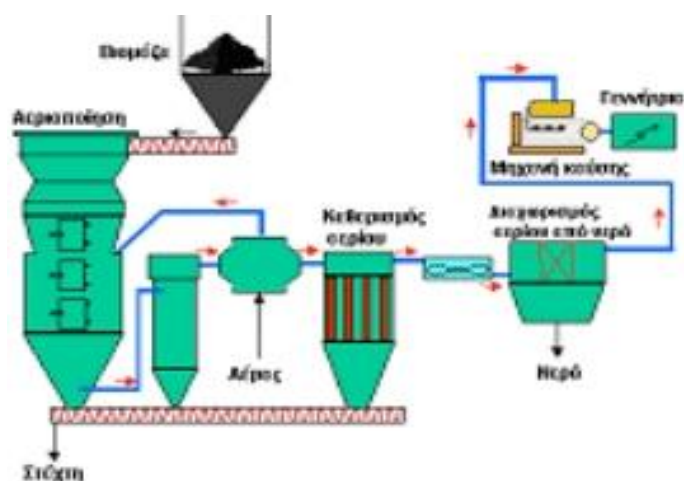
βιοαποδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων, π.χ. πυρήνες ελιών, υπολείμματα ξυλείας ή άλλων γεωργικών προϊόντων, βιοαέριο από λύματα, κλπ. Είναι δηλαδή τα κατάλοιπα διαφόρων διεργασιών που έμμεσα ή άμεσα προερχόμενα από το φυτικό κόσμο χρησιμοποιούνται για θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και κίνηση. Τα κατάλοιπα αυτά προέρχονται από αστικά σκουπίδια, από την αγροτική παραγωγή (υπολείμματα σοδειάς, ξυλείας, ζωικά απόβλητα) καθώς επίσης και υποπροϊόντα της βιομηχανίας (από επεξεργασία τροφίμων ή οργανικών υλών). Με την κατάλληλη επεξεργασία, η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμο αέριο (βιοαέριο). Η καύση αυτού του αερίου παράγει ηλεκτρική ενέργεια μεγάλης απόδοσης και ταυτόχρονα μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Varun and Singal, 2007).

Η βιομάζα λειτουργεί χρησιμοποιώντας τους υδατάνθρακες των φυτών (απόβλητα της βιομηχανίας ξύλου, αστικά απόβλητα, τρόφιμα και ζωοτροφές της βιομηχανίας) με σκοπό να αποδεσμεύσει την ενέργεια που δεσμεύτηκε από το φυτό κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης. Η βιομάζα θεωρείται μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας καθώς ανανεώνεται συνεχώς λόγω της φωτοσύνθεσης. Η καύση της βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα η δεσμευμένη ηλιακή ενέργεια να μετατρέπεται σε θερμική. Επιπλέον, η τέφρα περιέχει ανόργανα στοιχεία που εμπλουτίζουν το έδαφος με θρεπτικά στοιχεία.

Η βιομάζα χωρίζεται σε δύο μέρη: το πρώτο μέρος αναφέρεται στην παραδοσιακή βιομάζα που είναι μικρής κλίμακας και περιλαμβάνει τα καυσόξυλα, το κάρβουνο για οικιακή χρήση, διάφορα φυτικά υπολείμματα, καθώς επίσης και την κοπριά των ζώων. Το δεύτερο μέρος αναφέρεται στη σύγχρονη βιομάζα που έχει μεγάλης κλίμακας χρήση και η χρησιμοποίησή της σκοπεύει στην υποκατάσταση των παραδοσιακών πηγών ενέργειας. Περιλαμβάνει ξερά κλαδιά από το δάσος, αστικά απόβλητα, γεωργικά υπολείμματα, το βιοαέριο και βιοκαύσιμα από ενεργειακές καλλιέργειες όπως είναι τα έλαια από τα φυτά και τα φυτά που περιέχουν άμυλο και σάκχαρο.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας είναι η καύση που προϊόν της έχει την παραγωγή θερμότητας και η πυρόλυση η οποία αποτελεί μια θερμική διαδικασία (450-600 °C) όπου γίνεται η αποικοδόμηση της βιομάζας απουσία οξυγόνου. Κατά

την πυρόλυση παράγονται το βιοέλαιο 70%, το βιοαέριο 15% και ο ξυλάνθρακας 15%. Η διαδικασία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι μία μέθοδος επεξεργασίας της όπου γίνεται η θερμική της αποικοδόμηση στους 750-850 °C απουσία οξυγόνου. Τα προϊόντα που παράγονται είναι το βιοαέριο, η πίσσα και ο ξυλάνθρακας. Τα υγρά βιοκαύσιμα που προέρχονται από την επεξεργασία της βιομάζας είναι το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη. Το βιοντίζελ παράγεται από φυτικά έλαια κυρίως με μετεστερεοποίηση. Η βιοαιθανόλη παράγεται κυρίως από την ζύμωση των αμυλούχων και σακχαρούχων συστατικών.



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση εκμετάλλευσης βιομάζας

1.5 ΑΝΑΓΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή ηλεκτρισμού στην Ελλάδα βασίζεται σε μεγάλο ποσοστό στις λιγνιτικές μονάδες και σε μικρότερο ποσοστό σε πετρελαϊκές. Τις τελευταίες δεκαετίες η παραγωγή ηλεκτρισμού ξεκίνησε από μονάδες φυσικού αερίου. Αυτό όμως είναι κάτι που λαμβάνει χώρα στην Ηπειρωτική Χώρα. Αναφορικά όμως με την Κρήτη, τη Ρόδο και τα υπόλοιπα νησιά, η παραγωγή γίνεται σε ποσοστό 90% από πετρελαϊκούς σταθμούς και από μερικά αιολικά πάρκα που είναι εγκατεστημένα στην Εύβοια και την Κρήτη.

Η παραγωγή από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι περιορισμένη τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της γραφειοκρατίας, καθώς επίσης και για θεσμικούς και πολιτικούς παράγοντες. Η αιολική ενέργεια είναι ο μόνος τομέας που παρουσίασε ανάπτυξη αλλά και αυτή μέχρι το 1998, όπου και έπειτα παρουσίασε κάμψη.

Το 2005 ήταν μια χρονιά ορόσημο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς η πετρελαϊκή κρίση που ξέσπασε επανέφερε στο προσκήνιο την επιτακτική ανάγκη στροφής προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην Ελλάδα, αλλά και παγκοσμίως. Συγκεκριμένα για τη χώρα μας την Ελλάδα, η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αποτελεί μείζονος σημασίας καθώς απαιτείται η ανεξαρτητοποίηση από τα εισαγόμενα καύσιμα, επίλυση του προβλήματος εξάντλησης των φυσικών πόρων και πρωτίστως η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος. Ειδικά η αξιοποίηση της αιολικής και ηλιακής ενέργειας με τη μορφή πάρκων που διαθέτει η Ελλάδα μπορεί να γίνει με το μικρότερο δυνατό κόστος κατασκευής τους.

Πολλά είναι τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη για την κοινωνία και την εθνική οικονομία της η υποκατάσταση συμβατικών καυσίμων. Οι παράμετροι που σχετίζονται με την υποκατάσταση συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής είναι οι εξής σημαντικοί: 1) το κόστος του καυσίμου, 2) οι ρύποι που εκπέμπονται από τους συμβατικούς σταθμούς και 3) η απασχόληση στο συμβατικό τομέα.

Σαν συμπέρασμα θα λέγαμε ότι η αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας στην Ελλάδα, αλλά και των υπολοίπων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο μέλλον, συνεισφέρει θετικά σε οικονομικό, κοινωνικό και περιβαλλοντικό επίπεδο στη χώρα. Όσον αφορά την οικονομία της χώρας μας, σε τοπικό και εθνικό επίπεδο, τα πλεονεκτήματα είναι πολλά καθώς επιδρά άμεσα στην απασχόληση, τη δημιουργία τοπικής προστιθέμενης αξίας, στην προστασία του περιβάλλοντος, στην επίλυση του ενεργειακού προβλήματος των αυτόνομων συστημάτων παραγωγής ενέργειας και στην εξοικονόμηση συναλλάγματος και εγχώριου καυσίμου. Η συνύπαρξη του ανθρώπου και του περιβάλλοντος είναι επιτακτική στις μέρες που ζούμε και γι'αυτό αυτά τα πλεονεκτήματα από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα πρέπει να αποτελέσουν αντικείμενο σκέψης για δημιουργία μιας κοινωνίας που στηρίζει την ανάπτυξή τους.

Η Ελλάδα σαν χώρα διαθέτει μεγάλο πλούτο σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και με το νομοθετικό πλαίσιο που είναι ευνοϊκό, της δίνεται η δυνατότητα να αξιοποιήσει τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αντιμετωπίζοντας έτσι την ισχυρή πετρελαϊκή κρίση χρησιμοποιώντας την προηγμένη τεχνολογία για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

1.6 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ

Σε πολλές χώρες, η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται σε ένα ενεργειακό μίγμα από στερεά ορυκτά καύσιμα, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, πυρηνική ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Chalvatzis and Hooper, 2009). Στις αναπτυσσόμενες χώρες το 80% των νοικοκυριών χρησιμοποιούν ακόμη παραδοσιακά καύσιμα (ξύλο και πετρέλαιο), με αρνητικές συνέπειες στην κοινωνικο-οικονομική τους κατάσταση, την υγεία και την ευημερία (Abdullah and Mariel, 2010). Η κατανάλωση και η ζήτηση σε ενέργεια καθίστανται παγκοσμίως ως ουσιώδεις παράμετροι για την πρόοδο και ευημερία μιας κοινωνίας (Varun and Singal, 2007). Η ενέργεια αυτή όμως προκαλεί έντονες περιβαλλοντικές πιέσεις σε παγκόσμιο, ευρωπαϊκό και τοπικό επίπεδο. Η ενέργεια αποτελεί το λίθο της οικονομικής ανάπτυξης και ευμάρειας που έχει τη δυνατότητα να καλύψει τις ανάγκες των ανθρώπων και να βελτιώσει την ποιότητα ζωής τους (Michalena and Angeon, 2009). Η ομαλή λειτουργία των προηγμένων κοινωνιών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα της ενέργειας. Οι απαιτήσεις σε ενέργεια διαρκώς αυξάνονται, γεγονός που επηρεάζει άμεσα την πολιτική των χωρών προσπαθώντας να εξασφαλίσει τους απαραίτητους ενεργειακούς πόρους (Chalvatzis and Hooper, 2009). Όσον αφορά την ηλεκτρική ενέργεια και την παραγωγή της, στην κορυφή της εξακολουθούν να βρίσκονται τα ορυκτά καύσιμα, παρ'όλες τις δυσμενείς περιβαλλοντικές συνέπειες όπως είναι οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι επιπτώσεις που επιφέρει στην υγεία των ανθρώπων και τέλος η εξάντληση των πόρων. Η εφαρμογή μιας κατάλληλης περιβαλλοντικής νομοθεσίας και η απελευθέρωση των αγορών ηλεκτρικής ενέργειας είναι ενέργειες που απαιτούνται προκειμένου να αποφευχθούν όλα τα παραπάνω (Damigos et al., 2009). Μέχρι πρότινος η παραγωγή ενέργειας στηρίζονταν στην αξιοποίηση των εγχώριων πηγών και τεχνολογιών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η εξάρτηση της Νορμανδίας από το υδρογόνο, της Γαλλίας από την πυρηνική ενέργεια και της Πολωνίας από τον

άνθρακα. Συμπεραίνεται λοιπόν σύμφωνα με τις παραπάνω χώρες, ότι έχει σημειωθεί σημαντική επίτευξη ανεξαρτησίας, ενώ δεν συμβαίνει αυτό και με άλλες χώρες που αναγκάζονται να κάνουν εισαγωγές καυσίμων ή ακόμα και απευθείας ηλεκτρική ενέργεια από άλλες χώρες και έτσι να θέτουν την ενεργειακή διαθεσιμότητα σε κίνδυνο. Με αυτά τα δεδομένα, το κάθε έθνος προκειμένου να διασφαλίσει την ενεργειακή του ασφάλεια και ανεξαρτησία, εστιάζει πέραν της χρήσης από εγχώριες πηγές και στην εφαρμογή μιας πολιτικής που προωθεί το ενεργειακό μίγμα (Chalvatzis and Hooper, 2009).

1.7 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Το φυσικό περιβάλλον αναπόφευκτα υφίσταται τις επιπτώσεις από την παραγωγή και μεταφορά ενέργειας, ανεξάρτητα από το είδος της τεχνολογίας που θα χρησιμοποιηθεί. Οι συμβατικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας ρυπαίνουν την φύση και πιο συγκεκριμένα την ατμόσφαιρα, τα νερά και τη γη, αυξάνοντας τα επίπεδα των επικίνδυνων βλαβερών ακτινοβολιών και αλλοιώνοντας το ανάγλυφο του τοπίου. Οι σύγχρονες τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθίστανται ασφαλείς από πολλούς, επιλύοντας με αυτό τον τρόπο ποικίλα κοινωνικά και περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τα παραδοσιακά καύσιμα και την πυρηνική ενέργεια (European Commission 1995, 1997). Παρόλ' αυτά όμως δεν υπάρχει ακόμα απόλυτα ασφαλής μέθοδος για την παραγωγή ενέργειας η οποία θα αποτρέπει κινδύνους κάθε είδους και από κάθε πηγή ενέργειας. Κίνδυνοι ελλοχεύουν στην εξόρυξη, στη μεταφορά, στην κατασκευή, στη λειτουργία, στη συντήρηση και στη διανομή (Inger et al., 1997). Οι τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θεωρούνται ασφαλείς μη λαμβάνοντας όμως υπ' όψιν τους κινδύνους που ενέχονται κατά την κατασκευή των υλικών τους και κατά την φάση της εγκατάστασής τους. Επιπροσθέτως, οι τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν παράγουν ατμοσφαιρικούς ρύπους, γεγονός όμως το οποίο σχετίζεται μόνο με την καθημερινή λειτουργία τους και όχι κατά τη διάρκεια κατασκευής τους. Δυστυχώς όπως όλοι οι συμβατικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας έτσι και οι τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας απαιτούν τη λειτουργία αντίστοιχης ισχυρής βιομηχανίας καθώς και εργοστασιακές εγκαταστάσεις και κατάλληλους χώρους δημιουργώντας αναπόφευκτα ρύπανση σε σημαντικές ποσότητες. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι ένας πολύ μεγάλος

αριθμός ανεμογεννητριών ή φωτοβολταϊκών συστημάτων χρειάζεται για την παραγωγή τους, ενέργεια ίση με αυτή που θα παραγόταν από ένα συμβατικό σταθμό. Για την κατασκευή και λειτουργία των τεχνολογιών των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας προκαλούνται μια σειρά από κοινωνικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις που είναι οι κάτωθι (UKDoE, 1993):

- Οπτική όχληση
- Θόρυβος
- Χρήση γης
- Επιπτώσεις στα οικοσυστήματα
- Ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές
- Εκπομπές αερίων
- Εργασιακοί κίνδυνοι

Η οικολογική ισορροπία του πλανήτη έχει διαταραχθεί τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκλήθηκαν (Clift, 2007; Economidou, 2009). Μερικά από τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου όπου αυξάνονται οι εκπομπές των αερίων και συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), των οξειδίων του αζώτου (NO_x), του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) και του μεθανίου (CH_4) και η κλιματική αλλαγή που έχει σαν συνέπεια την υπερθέρμανση του πλανήτη (Chalvatzis and Hooper, 2009; Georgakellos, 2009; Giatrakos et al., 2009). Η κατάσταση αυτή έχει γίνει αντιληπτή και έχει προκαλέσει την ανησυχία της διεθνούς κοινότητας με αποτέλεσμα τη δέσμευση για λήψη κατάλληλων μέτρων προκειμένου να μειωθούν τα αέρια του θερμοκηπίου και να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά η κλιματική αλλαγή. Η αύξηση περισσότερο του φυσικού αερίου και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο τελικό μείγμα ηλεκτροπαραγωγής με ταυτόχρονη μείωση χρήσης του λιγνίτη και μείωση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας, θα μειώσουν αποτελεσματικά τις εκπομπές CO_2 στην ηλεκτροπαραγωγή (Chalvatzis and Hooper, 2009). Στο πρόβλημα της ενέργειας εκτός από την εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων και την αύξηση των επιπέδων ρύπανσης, συνετέλεσε και ο άνθρωπος με τον συνεχώς αυξανόμενο και ακόρεστο καταναλωτισμό του. Η δράση αυτή του ανθρώπου επιφέρει αβεβαιότητα για τη βιωσιμότητα των κοινωνικοοικονομικών και περιβαλλοντικών συστημάτων (Chalvatzis and Hooper, 2009). Η οικονομία βασίζεται στην ύπαρξη επαρκών φυσικών πόρων, στην εργασία, στο κεφάλαιο, στην ενέργεια και στην τεχνολογία.

Στις μέρες μας οι διάφορες μορφές ενέργειας αποτελούν βασικό πυλώνα της οικονομίας και χρησιμοποιούνται εντατικά. Οι διαθέσιμοι φυσικοί πόροι ολοένα και μειώνονται και οι ρύποι αυξάνονται σε σημαντικό βαθμό. Η αξιοποίηση της ενέργειας έχει δημιουργήσει αμφιλεγόμενες απόψεις εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου και των επικίνδυνων αερίων του με συνέπεια την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ένας τρόπος επίλυσης του κινδύνου αυτού για το περιβάλλον, είναι η βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας της χρήσης της ενέργειας (Esengum et al., 2007).

1.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας συνιστά μια ουσιώδη, θετική και συμφέρουσα εναλλακτική λύση ενάντια στη χρήση παραδοσιακής συμβατικής ενέργειας (Varun and Singal, 2007). Συμβάλλει στη διαχείριση και αντιμετώπιση πολύ σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων όπως είναι η κλιματική αλλαγή, η τάση καταστροφής του περιβάλλοντος, η μείωση των εκπομπών των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου και τέλος η κάλυψη ενεργειακών αναγκών στο μέλλον. Η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δίνει μία σημαντική πνοή στον ενεργειακό εφοδιασμό (Chalvatzis and Hooper, 2009). Οι διάφορες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας διαφέρουν αρκετά μεταξύ των διαφόρων κρατών σε σχέση με το εξωτερικό κόστος και τις συνέπειες στη φύση, την άγρια ζωή και τη ρύπανση του αέρα. Επίσης, η κάθε χώρα εφαρμόζει τη δική της ενεργειακή πολιτική αναφορικά με την απασχόληση και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας (Bergmann et al., 2006). Ακολούθως παρουσιάζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα από τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην καθημερινότητα (Bakos, 2009; del Rio and Burguillo, 2009; Longo et al., 2008; Mourelatos et al., 1998; Economou, 2009; Zografakis et al., 2010):

- το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής και η επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από αυτή
- η μειωμένη εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα
- το κόστος λειτουργίας τους είναι πολύ χαμηλό σε σχέση με τα παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα και δεν επηρεάζονται από τις τιμές τους και από την

κατάσταση της διεθνούς οικονομίας

- η παροχή ενεργειακής ασφάλειας και εφοδιασμού (ελαττώνονται οι απώλειες ενέργειας από μεταφορά, συνεπάγοντας την εκμετάλλευση σε τοπικό επίπεδο και ταυτόχρονα ενδυναμώνεται η ενεργειακή ανεξαρτησία του κάθε κράτους)
- ο τουρισμός παρουσιάζει αισθητή άνοδο
- η ποιότητα ζωής βελτιώνεται με τον θωρακισμό της υγείας των ανθρώπων
- ο φυσικός πλούτος της κάθε περιοχής προστατεύεται και διατηρείται
- η εκάστοτε περιοχή παρουσιάζει ανάπτυξη
- τα ποσοστά των ρύπων μειώνονται
- οι νέες θέσεις εργασίας που ανακύπτουν

Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα από τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που είναι τα ακόλουθα (Varun and Singal, 2007; Zoellner et al., 2008; Zografakis et al., 2010):

- μπορεί να υπάρξουν κάποιες πιθανές αλλαγές στην όψη του τοπίου από τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (οπτική όχληση)
- η πανίδα και η χλωρίδα της εκάστοτε περιοχής μπορεί να υποστούν αλλαγές
- η ηχορύπανση
- το κόστος εγκατάστασης είναι πολύ δαπανηρό

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κερδίζουν ολοένα και περισσότερο έδαφος έχοντας τη στήριξη των πολιτικών σε εθνικό αλλά και σε διεθνές επίπεδο καταβάλλοντας προσπάθεια γνωστοποίησης και καθιέρωσής τους (Varun and Singal, 2007). Για τη λειτουργία και χρήση τους επιβάλλεται ένας υποχρεωτικός φόρος που θα προστίθεται στο λογαριασμό του ηλεκτρικού ρεύματος, ή ακόμη και μία εθελοντική πληρωμή στα πλαίσια της πράσινης αγοράς ενέργειας (Wiser, 2007). Στην Ελλάδα, το Ειδικό Τέλος για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε) έχει επιβληθεί από τον Ν.2773/99 (άρθρο 40), το ύψος του προσδιορίζεται με Υπουργική Απόφαση μετά από πρόταση της Ρυθμιστικής Αρχής Ενέργειας (Ρ.Α.Ε.) και χρεώνεται σε όλους τους καταναλωτές με βάση το ύψος της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνουν. Σύμφωνα με το Ν.2773/99, η ΔΕΗ καταβάλλει το Ειδικό Τέλος ΑΠΕ στο Διαχειριστή του Ελληνικού Συστήματος Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΔΕΣΜΗΕ), προκειμένου αυτός να καλύψει μέρος του απαιτούμενου ποσού που καταβάλλει στους Παραγωγούς ΑΠΕ, για την αγορά από αυτούς ολόκληρης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγουν. Το

συγκεκριμένο αυτό «τέλος» καλύπτει το ακριβότερο κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ, έναντι παραγωγής από τα συμβατικά καύσιμα. Από ουσιαστική άποψη αυτή η χρέωση αποτελεί ένα «ανταποδοτικό τέλος» που η Πολιτεία διά του Ν.2773/99 έχει επιβάλει για να καλυφθεί το κόστος του περιβαλλοντικού αγαθού που προσφέρει στους πολίτες, δηλαδή της καθαρής ενέργειας. Το Ειδικό Τέλος ΑΠΕ υπόκειται σε ΦΠΑ. Τύπος υπολογισμού: τιμή ΑΠΕ x kWh. Πέραν όμως της πληρωμής, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέσω της μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και των υπολοίπων ατμοσφαιρικών ρύπων, διασφαλίζουν την ισορροπία μεταξύ περιβαλλοντικών, οικονομικών και τεχνικών ζητημάτων και επιπλέον την αειφόρο ανάπτυξη του όλου συστήματος για τις γενιές που έπονται (Diakoulaki and Karangelis, 2007). Υπάρχουν περιοχές με πολύ μεγάλα οικονομικά προβλήματα και μία ουσιαστική λύση θα ήταν η επένδυση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που θα προσφέρουν από την πλευρά τους μία οικονομική ανάσα στην περιοχή αυτή μέσα από την αξιοποίηση του φυσικού της πλούτου. Με αυτό τον τρόπο οι τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα αναπτυχθούν, θα είναι φιλικές προς το περιβάλλον και θα δημιουργήσουν νέες θέσεις εργασίας δίνοντας το κίνητρο στους κατοίκους να παραμείνουν και να εργαστούν στον τόπο τους (Michalena and Angeon, 2009). Παρόλ' αυτά συναντούμε προστατευόμενες περιοχές που έχουν έντονο οικολογικό ενδιαφέρον και γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να δίνεται η μέγιστη δυνατή προσοχή με σκοπό να μην επηρεαστεί ούτε στο ελάχιστο η οικολογική της ισορροπία από την εγκαθίδρυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Michalena and Angeon, 2009). Τα τελευταία χρόνια γίνεται πολύς λόγος για την λεγόμενη «Πράσινη ενέργεια», η οποία δεν είναι άλλη από αυτή που προέρχεται από τις ανανεώσιμες πηγές (Ek, 2005; Economou, 2009; Gossling et al., 2005; Varun and Singal, 2007; Zarnikau, 2003). Η «Πράσινη ενέργεια» τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρουσιάσει εντυπωσιακή άνοδο στην αγορά της και αυτό συμβαίνει λόγω του αυξημένου αριθμού των καταναλωτών, της απελευθέρωσης της αγοράς, της εισχώρησης των καταναλωτών στην κατ' οίκον αγορά και τέλος αλλά πολύ σημαντικό, των θετικών περιβαλλοντικών αποτελεσμάτων που προκύπτουν από αυτή. Απόρροια αυτού είναι η αυξημένη αγορά και χρησιμοποίηση πράσινων προϊόντων που συμβάλλουν ουσιαστικά στη μείωση των εκπομπών CO₂ αλλά και γενικότερα στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων (Gossling et al., 2005).

1.9 ΤΟ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Στην Ελλάδα η Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ) που υφίσταται από το 1950 είναι ο μεγαλύτερος οργανισμός και υπεύθυνος για την ενέργεια. Τα τελευταία χρόνια η ΔΕΗ έχει σαν βασικό της στόχο την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Οι εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που χρησιμοποίησε η ΔΕΗ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι η ανάπτυξη ηλιακών θερμικών συστημάτων και στη συνέχεια η ανάπτυξη των τεχνολογιών των ανεμογεννητριών. Ο Νόμος 2244/94 (Τεύχος ΦΕΚ Α' 168) «Ρύθμιση θεμάτων ηλεκτροπαραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και από συμβατικά καύσιμα και άλλες διατάξεις» αποτέλεσε το νομοθετικό πλαίσιο σχετικό με την προώθηση των εφαρμογών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, βελτιώνοντας έτσι τον προηγούμενο νόμο 1559/85 (Τεύχος ΦΕΚ Α' 135) που ανέφερε το δικαίωμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τόσο από τους ιδιώτες όσο και από τις τοπικές αρχές. Ο Αναπτυξιακός Νόμος 1892/90, και το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα για την Ενέργεια ΕΠΕ (1994-1999) που συνεχίστηκε ως και το 2006, αποτέλεσαν οικονομικά κίνητρα με χρηματικές επιδοτήσεις εύρους από 40 ως 50% του αρχικού κεφαλαίου.

Ο Νόμος 2773/99 (Τεύχος ΦΕΚ Α' 286) «Απελευθέρωση της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας – Ρύθμιση θεμάτων ενεργειακής πολιτικής και λοιπές διατάξεις» προώθησε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας από αυτόνομους παραγωγούς.

Ο Νόμος 2773/99 προβλέπει:

- Την απελευθέρωση της παραγωγής και εκμετάλλευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, συμπαραγωγή και συμβατικά καύσιμα,
- Τη σύσταση της Ρυθμιστικής Αρχής Ενέργειας που εποπτεύεται από το Υπουργείο Ανάπτυξης ως ανεξάρτητης και αυτοτελούς διοικητικής αρχής καθώς και τις αρμοδιότητές της,
- Τη μετατροπή της ΔΕΗ σε ανώνυμη εταιρεία ΔΕΗ Α.Ε.,
- Τη σύσταση του Διαχειριστή του Ηλεκτρικού Συστήματος που θα εποπτεύεται από τη Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας.

Η Υπουργική Απόφαση 11444/01 (Τεύχος ΦΕΚ Β' 826) «Καθορισμός ύψους και διαδικασία απόδοσης ανταποδοτικού τέλους υπέρ ΟΤΑ από παραγωγούς ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας» προβλέπει ειδικό ανταποδοτικό τέλος ύψους 2% επί της πρό-ΦΠΑ τιμής πώλησης της ενέργειας υπέρ του Δήμου ή της Κοινότητας στα όρια του οποίου λειτουργούν οι μονάδες ηλεκτροπαραγωγής είτε ιδιωτών είτε της ΔΕΗ. Στην περίπτωση που οι μονάδες αυτές βρίσκονται στα όρια δύο ή περισσότερων ΟΤΑ τότε η κατανομή του ανταποδοτικού τέλους γίνεται ανάλογα με τον πραγματικό πληθυσμό αυτών όπως προκύπτει από την τελευταία γενική απογραφή του πληθυσμού.

Η Ευρώπη ακολούθησε κάποιες συγκεκριμένες περιβαλλοντικές πολιτικές (European Commission, 1997) υποκινούμενοι από το συνεχές αυξανόμενο παγκόσμιο ενδιαφέρον για την κλιματική αλλαγή και την προστασία του περιβάλλοντος γενικότερα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία και υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Κιότο (United Nations, 1998). Οι πολιτικές αυτές αποτέλεσαν τη βάση για επιτακτική ανάγκη εισαγωγής ηπιότερων μορφών ενέργειας, την προώθηση της εξοικονόμησης ενέργειας και την εξεύρεση οικονομικότερων και περιβαλλοντικά αποδοτικότερων λύσεων. Η Ελλάδα όντας μέλος της Ευρωπαϊκής κοινότητας είναι δεσμευμένη να ακολουθήσει και τηρήσει τις παραπάνω περιβαλλοντικές αποφάσεις με αποτέλεσμα την εισαγωγή και χρήση τεχνολογιών που είναι οικονομικότερα και περιβαλλοντικά φιλικότερα από τα παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα.

Η **Ευρώπη**, πρώτη στην εισαγωγή καυσίμων από τρίτες χώρες, προωθεί κατά το μέγιστο δυνατό τρόπο την εισαγωγή και χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε μια προσπάθεια ανεξαρτητοποίησης. Η νέα οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η οποία εγκρίθηκε στο πλαίσιο διαδικασίας συναπόφασης στις 23 Απριλίου 2009 (οδηγία 2009/28/EK, για την κατάργηση των οδηγιών 2001/77/EK και 2003/30/EK) ορίζει ότι το υποχρεωτικό μερίδιο 20% της κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ πρέπει να καλύπτεται από ανανεώσιμες πηγές έως το 2020, με κατανομή σε επιμέρους στόχους οι οποίοι είναι δεσμευτικοί σε εθνικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη τα διαφορετικά σημεία εκκίνησης των κρατών μελών. Παράλληλα, όλα τα κράτη μέλη πρέπει να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών τους από ανανεώσιμες πηγές έως το 2020. Η οδηγία προσδιορίζει επίσης διάφορους

μηχανισμούς που μπορούν να εφαρμόσουν τα κράτη μέλη για να επιτύχουν τους στόχους τους (καθεστώτα στήριξης, εγγυήσεις προέλευσης, κοινά έργα, συνεργασία μεταξύ κρατών μελών και τρίτων χωρών), καθώς και κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα. Με αρχή το «20-20-20» όλα τα κράτη μέλη είναι υποχρεωμένα να μειώσουν τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα στο 20% μέχρι το 2020. Στόχοι της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι να αξιοποιήσει στο έπακρο την αιολική ενέργεια, την ηλιακή, την υδραυλική και τη βιομάζα. Σήμερα, από τους στόχους αυτούς, άλλοι κοντεύουν στην επίτευξή τους και άλλοι απέχουν πολύ ακόμα.

Η Ευρώπη προκειμένου να ενθαρρύνει τα υπόλοιπα κράτη μέλη της να εισάγει και χρησιμοποιήσει τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, δίνει επιχορηγήσεις ως κίνητρα.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. S. Abdullah, P. Mariel, Choice experiment study on the willingness to pay to improve electricity services, *Energy Policy*, 38 (2010) 4570-4581.
2. G. Assefa, B. Frostell, Social Sustainability and Social Acceptance in Technology Assessment: A Case Study of Energy Technologies, *Technology in Society*, 29 (2007) 63-78.
3. C. G. Bakos, Distributed Power Generation: A Case Study of Small Scale PV Power Plant in Greece, *Applied Energy*, 86 (2009) 1757-1766.
4. A. Bensalem, F. Cherif, S. Bennagoune, M.S. Benbouza, A. El-Maouhab, Optimal Management of Hydropower Systems, *Physics Procedia*, 55 (2014) 138-143.
5. A. Bergmann, N. Hanley, R. Wright, Valuing the attributes of renewable energy investments, *Energy Policy*, 34 (2006) 1004-1014.
6. Boyle, G. (Ed.), Renewable Energy: Power for a Sustainable Future, *Oxford University Press, Oxford, UK*, (1996).
7. C.J. Cargo, A.J. Hillis, A.R. Plummer, Strategies for active tuning of Wave Energy Converter hydraulic power take-off mechanisms, *Renewable Energy*, 94 (2016) 32-47.
8. K.J. Chalvatzis, E. Hooper, Energy security vs. climate change: Theoretical framework development and experience in selected EU electricity markets,

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2703-2709.
9. R. Clift, Climate change and energy policy: The importance of sustainability arguments, *Energy*, 32 (2007) 262-268.
 10. Commission of the European Communities, White Paper, An energy policy for the European Union, Brussels, (1995).
 11. D. Damigos, C. Tourkolias, D. Diiakoulaki, Households' willingness to pay for safeguarding security of natural gas supply in electricity generation, *Energy Policy*, 37 (2009) 2008-2017.
 12. S. Danchev, G. Maniatis, A. Tsakanikas, Returns on investment in electricity producing photovoltaic systems under de-escalating feed-in tariffs: The case of Greece, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 500-505.
 13. P. del Rio, M. Burguillo, An empirical analysis of the impact of renewable energy deployment on local sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2009) 1314-1325.
 14. D. Diakoulaki, F. Karangelis, Multi-criteria decision analysis and cost-benefit analysis of alternative scenarios for the power generation sector in Greece, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 716-727.
 15. A. Economou, Renewable energy resources and sustainable development in Mykonos (Greece), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1496-1501.
 16. K. Ek, Public and private attitudes towards "Green" electricity: The case of swedish wind power, *Energy Policy*, 33 (2005) 1677-1689.
 17. K. Esengum, O. Gunduz, G. Erdal, Input – Output energy analysis in dry apricot production of Turkey, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 592-598.
 18. European Commission, Energy for the future: renewable sources of energy, White paper for a community strategy and action plan, (1997).
 19. E. Gaucher, M. Schoenball, O. Heidbach, A. Zang, P. A. Fokker, J-D. van Wees, T. Kohl, Induced seismicity in geothermal reservoirs: A review of forecasting approaches, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52 (2015) 1473-1490.
 20. A. D. Georgakellos, Impact of a possible environmental externalities internalization on energy prices: the case of the greenhouse gases from the Greek electricity sector, *Energy Economics*, 32(2009) 202-209.

21. P.G. Giatrakos, D.T. Tsoutsos, G.P. Mouchtaropoulos, D.G. Naxakis, G. Stavrakakis, Sustainable energy planning based on a stand-alone hybrid renewable energy hydrogen power system: application in Karpathos island, Greece, *Renewable Energy*, 34 (2009) 2562-2570.
22. S. Gossling, T. Kunkel, K. Schumacher, N. Heck, J. Birkemeyer, J. Froese, N. Naber, E. Schliermann, A target group- specific approach to “green” power retailing: Students as consumers of renewable energy, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 69-83.
23. R. Inger, M. J. Attrill, S. Bearhop, A. C. Broderick, W. J. Grecian, D. J. Hodgson, C. Mills , E. Sheehan, S. C. Votier, M. J. Witt and B. J. Godley, Marine renewable energy: potential benefits to biodiversity? An urgent call for research, *Journal of Applied Ecology*, 46 (2009) 1145-1153.
24. A. Longo, A. Markandya, M. Petrucci, The internalization of externalities in the production of electricity: Willingness to pay for the attributes of a policy for renewable energy, *Ecological economics*, 67 (2008) 140-52.
25. M.E McCormick, R.C. Murtha, J. Steinmetz, Wave Energy Conversion for Shoreline Protection, *Marine Technology Society Journal*, 47 (2013) 187-192.
26. E. Michalena, V. Angeon, Local challenges in the promotion of renewable energy sources: The case of Crete, *Energy Policy*, 37 (2009) 2018-2026.
27. A. Mourelatos, D.Assimacopoulos, L. Papagiannakis, A. Zervos, Largescale integration of renewable energy sources an action plan for Crete, *Energy Policy*, 26 (1998) 751-763.
28. T. Ren, Y. Sun, J. Zhang, G. Yan, H. Mu, S. Liu, Optimal energy use of the collector tube in solar power tower plant, *Renewable Energy*, 93 (2016) 525-535.
29. UKDoE UK Strategy for sustainable development: consultation paper, Department of the environment, London, July, (1993).
30. United Nations, Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change, (1998).
31. Varun, S. K. Singal, Review of augmentation of energy needs using renewable energy sources in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1607-1615.
32. H. R. Wisner, Using contingent valuation to explore willingness to pay for

- renewable energy: A comparison of collective and voluntary payment vehicles, *Ecological Economics*, 62 (2007) 419-432.
33. J. Yan, Y. Liu, S. Han, Y. Wang, S. Feng, Reviews on uncertainty analysis of wind power forecasting, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, (2015) 1322-1330.
34. J. Zarnikau, Consumer demand for “Green Power” and energy efficiency, *Energy Policy*, 31 (2003) 1661-1672.
35. J. Zoellner, P. Schweizer-Ries, C. Wemheuer, Public acceptance of renewable energies: Results from case studies in Germany, *Energy Policy*, 36 (2008) 4136-4141.
36. N. Zografakis, E. Sifaki, M. Pagalou, G. Nikitaki, V. Psarakis, P.K. Tsagarakis, Assessment of public acceptance and willingness to pay for renewable energy sources in Crete, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1088-1095.
37. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&qid=1461710885678&from=en>, (2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΜΑΖΑ-PELLETS

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία από τις πιο παλιές και διαδεδομένες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελεί η βιομάζα ξυλείας. Τη βιομάζα ξυλείας αποτελούν οι φυτικές ύλες προερχόμενες από φυτικά οικοσυστήματα (αυτοφυή φυτά και δάση), ή από ενεργειακές καλλιέργειες (ειδικά φυτά που καλλιεργούνται με σκοπό την παραγωγή βιομάζας με σκοπό την παραγωγή ενέργειας) δασικών και γεωργικών ειδών (όπως το καλάμι και ο ευκάλυπτος). Στην παραγωγή της παραπάνω βιομάζας συμβάλλει η φωτοσυνθετική ικανότητα των φυτικών οργανισμών. Η ανάπτυξη των φυτών στηρίζεται στη χλωροφύλλη των φυτών που χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, το νερό, τον ήλιο και τα συστατικά του εδάφους. Η διεργασία αυτή του κύκλου του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (εικόνα 2.1) δείχνει ότι κατά την καύση της βιομάζας παράγεται ρύπος (CO_2), ενώ για την παραγωγή της με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης επαναδεσμεύεται πίσω σε αυτή. Γι'αυτό το λόγο η βιομάζα αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας εφόσον όμως μπορεί να αντικατασταθεί και δεν συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 (Saxena et al., 2009).

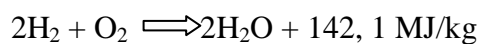
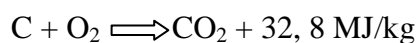


Εικόνα 2.1: Η διεργασία του κύκλου του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

(www.cres.gr, 2012)

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΞΥΛΕΙΑΣ ΣΕ ΟΙΚΙΕΣ

Στις οικίες, η βιομάζα ξυλείας χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για θέρμανση χώρου και νερού καθώς επίσης και για μαγείρεμα κυρίως με τη μορφή καυσόξυλων. Η απευθείας καύση της βιομάζας ξυλείας για παραγωγή θερμότητας αποτελεί τον πιο απλό τρόπο για την ενεργειακή αξιοποίησή της. Για να επιτύχουμε μεγαλύτερο και καλύτερο βαθμό απόδοσης κατά την καύση της, είναι απαραίτητο η υγρασία της βιομάζας να είναι χαμηλότερη του 20 % για να έχουμε πιο καθαρή καύση. Η κοπή της βιομάζας σε μικρότερα κομμάτια είναι αναγκαία προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους φούρνους και συσκευές για καύση. Κατά τη διάρκεια της καύσης του ξύλου παράγονται πτητικά αέρια τα οποία έχουν την ικανότητα να καίγονται πρώτα δημιουργώντας το λεγόμενο κάρβουνο που και αυτό στη συνέχεια καίγεται. Για να πραγματοποιηθεί μια καύση απαιτείται οξυγόνο, το οποίο εισέρχεται από την ατμόσφαιρα στη ζώνη καύσης. Αυτό που συμβαίνει είναι μία χημική ένωση ανάμεσα στο οξυγόνο και τα συστατικά του ξύλου, που είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο και στη συνέχεια η μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμική ενέργεια (θερμότητα). Η αντίδραση αυτή είναι μία «εξώθερμη» αντίδραση και αποδίδει 20934 MJ/kg καυσόξυλου. Η ταχύτητα και η πληρότητα μιας καύσης επηρεάζεται από το μέγεθος, την πυκνότητα και την τοποθέτηση του ξύλου στην εστία της φωτιάς. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της καύσης της βιομάζας είναι :



Στην πραγματικότητα όμως η καύση δεν είναι πλήρης ποτέ και γι'αυτό πέραν του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και του νερού (H₂O), παράγεται και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άκαυστοι υδρογονανθράκες (Demirbas, 2004).

2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ

Το είδος του ξύλου που χρησιμοποιείται για καύση είναι μείζονος σημασίας για την μεγάλη απόδοση και σωστή λειτουργία του τζακιού. Δεν είναι όλα τα ξύλα ενδεδειγμένα για καύσιμη ύλη. Κάποια μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο ως «προσάναμμα» και κάποια άλλα για καύση που θα κρατήσει πολλές ώρες. Έχουμε δύο μορφές βιομάζας ξυλείας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- α) η ακατέργαστη μορφή όπως είναι τα καυσόξυλα, πυρηνόξυλα, κουκούτσια κ.α.
β) και η επεξεργασμένη μορφή που είναι ευκολότερη στη χρήση, στην αποθήκευση και στη μεταφορά όπως είναι οι μπρικέτες, τα θρύμματα ξύλων (woodchips) και τα συσσωματώματα βιομάζας (pellets) (Hoogwijk et al., 2003).

Καυσόξυλα

Τα καυσόξυλα (εικόνα 2.2) είναι συμπαγή τεμάχια ξύλου που προέρχονται από τους κορμούς των δέντρων και αποτελούν κατάλληλη καύσιμη ύλη. Το βασικό πλεονέκτημά τους είναι ότι είναι ένα υλικό που μπορεί να διατεθεί παντού, ενώ κύριο μειονέκτημά τους είναι η δύσκολη αποθήκευσή τους και η αναγκαία χειρωνακτική φόρτωσή τους. Ξύλα προερχόμενα από κωνοφόρα δέντρα όπως είναι το πεύκο και το έλατο καίγονται αρκετά γρήγορα και γι'αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως για προσάναμμα. Δέντρα όπως η δρυς και η ελιά καίγονται αργά, είναι πολύ αποδοτικά και γι'αυτό το λόγο προτιμούνται για συνεχή καύση. Ένα άλλο δέντρο όπως είναι η οξιά είναι και αυτή αποδοτική και αργή στην καύση, δίνει μεγαλύτερη φλόγα και δεν παρουσιάζει προβλήματα καπνού όπως τα κωνοφόρα (Abbot and Lowore, 1999).



Εικόνα 2.2: Καυσόξυλα

Πυρηνόξυλο

Μετά την παραγωγή του ελαιολάδου στο ελαιουργείο παραμένει μια ημιστερεά πάστα από την οποία απομακρύνεται η υγρασία και το έλαιο (πυρηνέλαιο) και προκύπτει ένα ξυλώδες υπόλειμμα που είναι το πυρηνόξυλο (εικόνα 2.3). Συνιστά ένα προϊόν φιλικό προς το περιβάλλον και το κόστος του φτάνει περίπου το ένα τρίτο του πετρελαίου. Τα καυσαέρια από την καύση του πυρηνόξυλου δεν περιέχουν θειούχες ενώσεις, ενώ η στάχτη του αποτελεί ένα πολύ καλό λίπασμα.



Εικόνα 2.3: Πυρηνόζυλο

Οι εφαρμογές του πυρηνόζυλου είναι πολλές όσον αφορά την παραγωγή θερμότητας, με δεδομένο ότι παράγεται σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 10.000 τόνους ανά έτος). Τα ελαιουργεία παράγουν μεγάλες ποσότητες πυρηνόζυλου, από τις οποίες ένα μέρος τους το χρησιμοποιούν για ανάγκες του εργοστασίου και το υπόλοιπο το διαθέτουν προς πώληση. Το πυρηνόζυλο έχει πολλές εφαρμογές στην παραγωγή ενέργειας σε σαπωνοποιεία, φούρνους, τυροκομία, πλυντήρια ρούχων, καθώς επίσης και για τη θέρμανση κατοικιών, ξενοδοχείων και θερμοκηπίων (García-Maraver et al., 2010).

Κουκούτσια

Τα κουκούτσια της ελιάς και του ροδάκινου (εικόνα 2.4), σε ειδικούς καυστήρες αποτελούν πολύ καλές μορφές βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας κατά την καύση τους.



Εικόνα 2.4: Κουκούτσια ροδάκινου

Στην Πέλλα και την Ημαθία της Ελλάδας, όπου κυριαρχεί η παραγωγή ροδάκινων, οι κάτοικοι καίνε τα κουκούτσια των ροδάκινων για θέρμανση. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται και στα θερμοκήπια. Εξαιτίας της αύξησης της τιμής των καυσίμων,

τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερος κόσμος σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κάνει τις πρόχειρες μετατροπές των καυστήρων τους προκειμένου να χρησιμοποιήσουν τα κουκούτσια των ροδάκινων ως καύσιμη ύλη. Έχει εκτιμηθεί ότι για μία οικία περίπου 100-140 τ.μ. απαιτούνται γύρω στα 20-25 κ.μ. κουκούτσια, και κοστίζουν περίπου 800-1000 ευρώ. Αντιθέτως το πετρέλαιο, για να ζεστάνει το σπίτι κατά τη διάρκεια του χειμώνα απαιτεί 4.000-5.000 λίτρα πετρελαίου, και κοστίζει γύρω στις 3.000 ευρώ.

Μπρικέτες

Οι μπρικέτες (εικόνα 2.5) αποτελούν ένα ανακυκλώσιμο καύσιμο παραγόμενο από αγροτικά κατάλοιπα, καλλιέργειες και βιομάζα που έχει απορριφθεί. Η παραγωγή τους γίνεται κάτω από υψηλές πιέσεις και δεν περιέχουν βλαβερές ουσίες. Η απόδοσή τους είναι πολύ μεγάλη φτάνοντας το 90% και η θερμογόνο δύναμή τους είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του ξύλου, φτάνοντας τα 4,667 kWh/kg (1 kg μπρικέτας = 1,6 kg ξύλα). Το ποσοστό υγρασίας τους είναι μικρότερο από αυτό του ξύλου (μικρότερη του 12%), η αποθήκευσή τους είναι πολύ εύκολη και οι ποσότητες στάχτης είναι πολύ μικρές, οι οποίες μάλιστα χρησιμοποιούνται και ως λίπασμα για τον κήπο. Η διατομή τους είναι είτε παραλληλόγραμμου τούβλου είτε στρογγυλής ή πολύγωνης ράβδου με ή δίχως οπή στο κέντρο. Οπή έχουν αυτές οι οποίες είναι κατασκευασμένες από πρέσες μικρής συμπίεσης και ελαφρού τύπου. Οι μπρικέτες χρησιμοποιούνται κυρίως αντί των καυσόξυλων σε συμβατικά ή ενεργειακά τζάκια (Chin and Siddiqui, 2000).



Εικόνα 2.5: Μπρικέτες

Θρύμματα ξύλων (wood chips)

Τα θρύμματα ξύλων (εικόνα 2.6) είναι μικρά τεμάχια ξύλου μηχανικώς επεξεργασμένα, με μήκος 5-50 mm. Η πρώτη ύλη καθώς επίσης και η μέθοδος παραγωγής καθορίζουν την ποιότητά τους. Ως επί το πλείστον προέρχονται από

δασικά υπολείμματα όπως είναι τα κλαδιά, οι κορυφές των δέντρων αλλά και ολόκληρα δέντρα, από υπολείμματα πριονιστηρίων κ.α. Η υγρασία τους φτάνει περίπου το 50% κατά βάρος (Phanphanich and Mani, 2011).



Εικόνα 2.6: Θρύμματα ξύλων

Συσσωματώματα βιομάζας (pellets)

Ιστορικά, η θέρμανση με συσσωματώματα ξύλου (pellets) ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του '80 στις ΗΠΑ και τον Καναδά, και από τη δεκαετία του '90 εξαπλώθηκε με συνεχόμενη αύξηση στη Σκανδιναβία. Το 1999 - 2000, τα pellets αποκτούν φανατικούς στην κεντρική Ευρώπη, την Αυστρία, τη Γερμανία, τη Γαλλία, την Ιταλία κλπ. Αποτελούν βιοκαύσιμα με πολλές και διάφορες χρήσεις και εφαρμογές, αποτελούμενα από συσσωματώματα βιομάζας που έχουν ξυλώδη μορφή. Τα συσσωματώματα αυτά έχουν κυλινδρική μορφή, είναι τυποποιημένα βιολογικά καύσιμα με συγκεκριμένες προδιαγραφές ποιότητας, όπου για την παρασκευή τους δεν χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα ή κόλλες (εικόνα 2.7). Η υψηλή πίεση και ο ατμός είναι στοιχεία που χρησιμοποιούνται και τα οποία τα καθιστούν πολύ φιλικά προς το περιβάλλον. Σε παγκόσμιο επίπεδο συμπεριλαμβανομένης και της χώρας μας, τα pellets αποτελούν πλην του ξύλου, τον πιο ευρέως γνωστό τύπο στερεών καυσίμων.

Για την κατασκευή των pellets χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες που είναι σύνθετες φυσικές ύλες των οποίων η δομική και χημική σύσταση διαφέρει ανάλογα και με το είδος του ξύλου που χρησιμοποιείται, το μέρος εκείνο του ξύλου που χρησιμοποιείται και ανάλογα με τη διαδικασία της αποθήκευσης. Η ποιότητα των pellets επηρεάζεται άμεσα από την υγρασία τους μετά τη συμπίεση. Επιπλέον, η ποιότητα των pellets

επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των πριονιδίων μετά τον θρυμματισμό της πρώτης ύλης. Η συμπίεση αυτή κάνει τα pellets να καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο, άρα να αποδίδουν περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου. Η υψηλή συνοχή χαρακτηρίζει τα pellets, τα οποία είναι κυλινδρικά, με διάμετρο 5-8 mm και μήκος 30-40 mm, μεγάλη πυκνότητα μεγαλύτερη $> 650\text{kg/m}^3$ ενώ το χρώμα τους ποικίλλει ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους (πίνακας 2.1). Ύψιστη σημασία έχει το γεγονός τα pellets να μην περιέχουν καθόλου προσμίξεις ή συστατικά που έχουν την τάση να αυξάνουν την ποσότητα της παραγόμενης στάχτης με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η λειτουργία του λέβητα ή οποιασδήποτε άλλη εγκατάσταση καύσης. Προκειμένου να μην θρυμματιστούν, θα πρέπει να φέρουν συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες. Σε πολλές χώρες μέχρι τώρα όπως η Ελβετία, η Φινλανδία, η Αυστρία, το Βέλγιο, κ.λ.π. που χρησιμοποιούν εκτενώς τα pellets, έχουν δημιουργηθεί συγκεκριμένα πρότυπα τα όποια ορίζουν τη μέση διάμετρο, το μήκος και το χρώμα, εξαρτώμενα φυσικά από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους καθώς επίσης και διάφορα αλλά τεχνικά χαρακτηριστικά, όπως η πυκνότητα, η θερμική αξία και η περιεκτικότητα σε υγρασία.

Τα pellets ως καύσιμα υλικά χρησιμοποιούνται μόνον σε ειδικούς καυστήρες όπως είναι οι σόμπες pellet. Το ενεργειακό τους περιεχόμενο φτάνει τα 4,5-5,2 kWh/kg, δηλαδή, 2 κιλά pellets αποδίδουν όσο 1 λίτρο πετρελαίου. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί, τα pellets θεωρούνται τα πιο καθαρά καύσιμα σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά καύσιμα. Είναι πολλά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα pellets ως καύσιμη ύλη. Πρωτίστως, για την παραγωγή τους δεν είναι αναγκαία η κοπή των δέντρων καθώς παρασκευάζονται από κατάλοιπα που έχουν απομείνει έπειτα από ξυλουργικές και υλοτομικές διαδικασίες. Δευτερευόντως, η καύση των pellets συμβάλλει στη μείωση των δασικών αποβλήτων από την παραγωγή ξυλείας και από τη βιομηχανία επίπλων. Επιπλέον, δεν χρησιμοποιούνται καθόλου πρόσθετα ή χημικά προκειμένου να παραταθεί ο χρόνος καύσης τους ή ακόμα για να είναι η καύση πιο αποτελεσματική. Η πιστοποίηση της ποιότητας των pellets είναι απαραίτητη τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για πρακτικούς λόγους, καθώς ένα πιστοποιημένο προϊόν έχει μεγαλύτερες δυνατότητες στην αγορά. Η καλή ποιότητα ενός pellet επιτυγχάνεται με το συνδυασμό της σωστής παραγωγικής διαδικασίας και της καθαρότητας των υλικών. Αν τα pellets δεν είναι φτιαγμένα σύμφωνα με τα

Ευρωπαϊκά πρότυπα δημιουργούνται λειτουργικά προβλήματα στις σόμπες και στους καυστήρες και επιπλέον εκλύουν επικίνδυνα αέρια για το περιβάλλον και τον άνθρωπο κατά την καύση τους.

Η καύση βιομάζας αν και είναι οικονομικά συμφέρουσα, έχει αναγνωριστεί πλέον παγκοσμίως για τις σημαντικές εκπομπές αερίων CO, CO₂, NO_x, SO₂, άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) και σωματιδίων που επιβαρύνουν την ποιότητα του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος και συνεισφέρουν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας, κυρίως κατά τις χειμερινές περιόδους. Επίσης, σε μικρές εφαρμογές οι εκπομπές αερίων από την καύση βιομάζας μπορεί να επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα μιας οικίας και αυτό πρέπει να είναι αντικείμενο συνεχούς προσοχής και επεξεργασίας, λόγω της άμεσης επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία (Blinn and Zamora, 2011). Οι διάφοροι παράμετροι που επηρεάζουν την ποιότητα της καύσης και αντίστοιχα το είδος των εκπομπών είναι το είδος της τεχνολογίας καύσης της βιομάζας, ο σχεδιασμός του θαλάμου καύσης, η ταχύτητα της καύσης, η θερμοκρασία καύσης, η ποσότητα του οξυγόνου κατά την καύση και η ποιότητα του καυσίμου.



Εικόνα 2.7: Pellet από κονιοποιημένη βιομάζα

Στις μέρες μας παρατηρείται αυξημένη ανησυχία αλλά και ευαισθητοποίηση εξαιτίας της εξάντλησης των φυσικών πόρων ορυκτού καυσίμου. Αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση της τιμής του πετρελαίου αλλά και την εμφανή απειλή του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο αυτό αναγνωρίστηκε στο πρωτόκολλο του Κιότο και προέρχεται από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Σαν συνέπεια των παραπάνω, οι βιομηχανικές χώρες, κυρίως της Ευρωπαϊκής Ένωσης, από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, με υψηλό το αίσθημα της περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης αναζήτησαν

νέες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (η παραγωγή των pellets με βάση το ξύλο συμπεριλαμβάνεται σε αυτές), προς αντικατάσταση των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων (Hughes et al., 2014; Obernberger and Thek, 2004; Vinterback, 2004; Rhen et al., 2007).

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των Pellets (www.aghinous.gr, 2014)

Μήκος	30-40 mm
Διάμετρος	6-8 mm
Πυκνότητα	> 650 kg/m³
Υγρασία	8-10 %
Τέφρα	0,5-1,0 %
Θερμική Ενέργεια	1kg Pellet=0,5lit πετρ

2.4 ΤΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΞΥΛΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ ΞΥΛΟΥ

Μέχρι πρότινος τα υπολείμματα από τη βιομηχανία ξύλου (πριονίδια) κατέληγαν σε χωματερές ή δίνονταν σε εμπόρους και τα αξιοποιούσαν εκείνοι κατά τη βούλησή τους. Αυτό συνέβαινε για δύο λόγους: α) τα υπολείμματα αυτού του είδους θεωρούνταν απορρίμματα και β) τα υπολείμματα αυτά ελλόχευαν τον κίνδυνο πρόκλησης πυρκαγιάς για την εκάστοτε μονάδα. Οι βιομηχανίες ξύλου εξαιτίας της οικονομικής και περιβαλλοντικής κατάστασης, εκμεταλλεύονται πλέον τα υπολείμματα από τη διαδικασία παραγωγής τους, οδηγούμενοι έτσι στην ανάπτυξη ενός νέου βιοκαυσίμου, τα συσσωματώματα ξύλου (pellets). Η παραγωγή αυτού του βιοκαυσίμου από τη μετατροπή των πριονιδιών, ωφελεί τις επιχειρήσεις ως προς το κέρδος από την παραγωγή και εμπορία των pellets, αλλά ωφελεί επίσης και το περιβάλλον αποφεύγοντας μια ρύπανσή του από το μεθάνιο που προκύπτει από τη διάσπαση του ξύλου έπειτα από απόρριψη των υπολειμμάτων αυτών σε χωματερές. Τέλος, οι καταναλωτές έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουν για τη θέρμανσή τους ένα οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο υλικό, σε σχέση με το πετρέλαιο, λόγω του ότι η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση του έχει ήδη δεσμευτεί από τα δέντρα κατά τη διάρκεια ανάπτυξής του (Giacomo and Taglieri, 2009).

2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ PELLETS – ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Για την παραγωγή των pellets με πρώτη ύλη τη βιομάζα (εικόνα 2.12) ακολουθούνται τα παρακάτω στάδια:

I. Εισαγωγή και αποθήκευση πρώτων υλών

Το πρώτο στάδιο κατά την παραγωγική διαδικασία των pellets είναι η μεταφορά της πρώτης ύλης. Η μεταφορά αυτή γίνεται είτε με φορτηγό αυτοκίνητο, είτε με κάποιο είδος εκφορτωτικού, προκειμένου να τροφοδοτήσει τους τεμαχιστές. Οι πρώτες ύλες προμηθεύονται από μάντρες ξυλείας, από αγρότες που έχουν στην κατοχή τους εκτάσεις ελαιοδέντρων, κ.α. Το αμέσως επόμενο στάδιο είναι η αποθήκευση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των pellets. Είναι αναγκαίο ένα καλό σύστημα αποθήκευσης των πρώτων υλών καθώς προστατεύει τη βιομάζα από ακαθαρσίες και από τη βροχή. Το δεύτερο ειδικά, μπορεί να αυξήσει σημαντικά το ποσοστό της υγρασίας της βιομάζας σε τέτοιο βαθμό μάλιστα ώστε να καταστήσει τη ξήρανση ασύμφορη, συνεπώς και τη χρήση της στην παραγωγική διαδικασία ανώφελη. Ένας τρόπος μείωσης του εργατικού κόστους είναι η αυτοματοποιημένη τροφοδοσία της πρώτης ύλης από τον χώρο αποθήκευσης στον χώρο παραγωγής μέσω μεταφορικής ταινίας ή κοχλίας, ενέργεια που προτιμάται όλο και περισσότερο.

II. Καθαρισμός πρώτων υλών από προσμίξεις

Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται ανακυκλωμένη ή ακατέργαστη ξυλεία όπως είναι τα pellets ως πρώτη ύλη, το στάδιο αυτό είναι πολύ βασικό και επιβεβλημένο. Γι'αυτό το λόγο και πολλές μονάδες χρησιμοποιούν πλέον διάφορους μηχανισμούς διαχωρισμού της ξυλείας από αδρανή υλικά όπως είναι οι πέτρες, ή μαγνητικούς διαχωριστήρες για τη δέσμευση μεταλλικών αντικειμένων όπως είναι τα καρφιά και οι πρόκες. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο καθώς και η παραμικρή ποσότητα προσμίξεων στο τελικό προϊόν θα το καταστήσει ακατάλληλο, αλλά ταυτοχρόνως θα προκαλέσει σοβαρές φθορές στον εξοπλισμό της παραγωγικής διαδικασίας (πρέσα, σφυρόμυλος).

III. Ξήρανση βιομάζας

Για να παραχθεί pellet με κατάλληλη και ικανοποιητική ποιότητα θα πρέπει το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας των χρησιμοποιούμενων υλικών για την παραγωγή του να είναι 10-15% έπειτα από την ξήρανσή του. Σε ελάχιστες περιπτώσεις όπως αυτή του αχύρου, το οποίο συλλέγεται ξηρό μπορεί το στάδιο αυτό της παραγωγικής διαδικασίας να παρακαμφθεί. Οι ξηραντήρες βιομάζας που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως δύο τύπων: περιστρεφόμενου τυμπάνου (drum dryers) και ξηραντήρες ζώνης (belt dryers). Για την ξήρανση της βιομάζας χρησιμοποιείται κάποιο καύσιμο το οποίο είναι είτε το φυσικό αέριο είτε μέρος της ίδιας της βιομάζας, με τη δεύτερη επιλογή να προτιμάται για λόγους οικονομικούς, περιβαλλοντικούς και τεχνικούς.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το στάδιο αυτό θεωρείται το πιο ενεργοβόρο της παραγωγικής διαδικασίας, ενώ παράλληλα συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στα λειτουργικά έξοδα της μονάδας. Για τον παραπάνω λόγο πραγματοποιείται μια σειρά από έρευνες για διαδικασίες επιτυχούς ξήρανσης της πρώτης ύλης.

IV. Τεμαχισμός - Άλεση βιομάζας

Η απόκτηση κατάλληλης ομοιογένειας και κοκκομετρίας της βιομάζας είναι απαραίτητη πριν την εισαγωγή της στην πρέσα πελλετοποίησης. Για να επιτευχθούν τα χαρακτηριστικά αυτά χρησιμοποιούνται διάφορα είδη μηχανημάτων τεμαχισμού και άλεσης της πρώτης ύλης. Το μέγεθος της βιομάζας που εισέρχεται στην πρέσα θα πρέπει να είναι πολύ συγκεκριμένο. Έτσι λοιπόν, τα σωματίδια δεν θα πρέπει να είναι πολύ μεγάλα ώστε να μπορούν να εισέρχονται μέσα από τις τρύπες του καλουπιού της πρέσας. Στην αντίθετη περίπτωση που τα σωματίδια είναι πολύ λεπτόκοκκα, θα υπάρχει μικρότερη απόδοση μετατροπής της βιομάζας σε pellet, καθώς η συσσωμάτωση των σωματιδίων καθίσταται πιο δύσκολη. Η διαδικασία ξεκινά με την πρώτη ύλη να οδηγείται σε έναν τεμαχιστή με απώτερο σκοπό το μέγεθος της ύλης κατά την έξοδο να είναι περίπου 3 εκ. Τρεις υποπεριπτώσεις μπορούμε να συναντήσουμε στο στάδιο αυτό:

- η πρώτη ύλη να έχει μορφή άκοπου ξύλου - κορμού δέντρου,
- η πρώτη ύλη να έχει μορφή κλαδοκάθαρων,
- η πρώτη ύλη να εισέρχεται κατ' ευθείαν σε μορφή πριονιδιού.

Στην τρίτη περίπτωση όπου έχουμε σαν πρώτη ύλη πριονίδια, το στάδιο του τεμαχισμού εξαιρείται εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, και περνάνε αργότερα από

τη διαδικασία του λεπτού τεμαχισμού, όπως και τα τεμαχισμένα πριονίδια που βγαίνουν από τα ξύλα και τα κλαδοκάθαρα.

Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται τεμαχιστές κορμών (Εικόνα 2.8) και τεμαχιστές κλαδοκάθαρων (Εικόνα 2.9) για να μειώσουν το μέγεθος του ξύλου της πρώτης ύλης σε πριονίδια. Οι τεμαχιστές αυτοί είναι φορητοί, ρυμουλκούμενοι από κάποιο όχημα για διευκόλυνση και χρήση σε διαφορετικά μέρη.



Εικόνα 2.8: Τεμαχιστής Κορμών



Εικόνα 2.9: Τεμαχιστής κλαδοκάθαρων

V. Διαχωριστής (κόσκινο)

Έπειτα από τον αρχικό τεμαχισμό της πρώτης ύλης, ακολουθεί το κοσκίνισμα, για να αποκτηθεί το σωστό μέγεθος των πριονιδιών αλλά και για μια σωστή και χωρίς προβλήματα διεξαγωγή της παραγωγικής διαδικασίας μετέπειτα. Με τη χρήση μιας

μεταφορικής ταινίας, μετά τον τεμαχισμό, το υλικό μεταφέρεται στο κόσκινο. Σωματίδια μεγαλύτερα των 3 εκ. παραμένουν μέσα στο σιλό για να επιστρέψουν πάλι πίσω στον τεμαχιστή. Αντίθετα, σωματίδια μικρότερα των 3 cm, περνάνε από το κόσκινο και εξέρχονται από τον πάτο, συνεχίζοντας για το επόμενο στάδιο της γραμμής παραγωγής (<http://www.pelletcentre.info/cms/site.aspx?p=878>).

VI. Ξηραντήριο

Στη συνέχεια το κοσκινισμένο υλικό οδηγείται στο ξηραντήριο, το οποίο είναι συνήθως κυλινδρικό με συνεχή ροή προκειμένου να αποκτήσει την επιθυμητή υγρασία που είναι 15%. Τα ξηραντήρια αυτά αποτελούνται από:

- α) τον περιστροφικό κύλινδρο,
- β) το μηχανισμό - κινητήρα κίνησης του κυλίνδρου και
- γ) τον φουσητήρα ξηρού αέρα στον κύλινδρο.

VII. Σιλό

Μετά το ξηραντήριο, το υλικό που βγαίνει είναι έτοιμο για την παραγωγή των pellets. Μεταφέρεται στο σιλό που αποτελεί την αποθήκη της έτοιμης πρώτης ύλης προς συμπίεση. Μπορεί να επιλεγεί κάποιο σιλό παρόμοιας κατασκευής και τύπου με εκείνο του σιλού που έχει το κόσκινο. Στην περίπτωση πριονιδιού έτοιμου για συμπίεση και παραγωγή pellets, το σιλό αποθήκευσης δεν είναι απαραίτητο για κάθε μονάδα παραγωγής (Larsson et al., 2012).

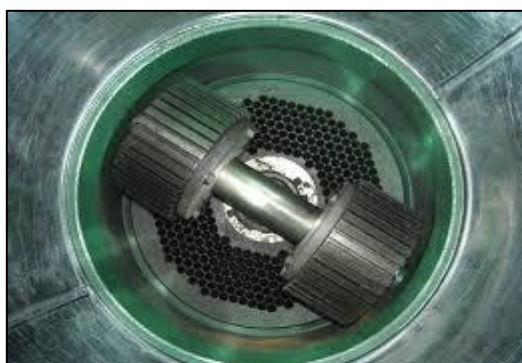
VIII. Λεπτός Τεμαχισμός

Το υλικό πριν την εισαγωγή του στην μηχανή παραγωγής, περνάει και από ένα ακόμη στάδιο τεμαχισμού, τον λεγόμενο λεπτό τεμαχισμό ή Chipping. Έπειτα από αυτόν τον τεμαχισμό, το πριονίδι αποκτά μικρότερο μέγεθος περίπου 0,5 - 2,5 cm. Άλλωστε αυτό είναι το επιθυμητό μέγεθος που απαιτεί η μηχανή παραγωγής προκειμένου να γίνει η συμπίεση και η πελλετοποίηση.

IX. Πελλετοποίηση

Η παραγωγή των pellets στο στάδιο αυτό, γίνεται με την συμπίεση της κοκκοποιημένης βιομάζας σε ειδική μορφοποιημένη πρέσα μέσα από τις τρύπες του

ανοξειδωτου καλουπιού που φέρει, το οποίο δίνει στα pellets μια χαρακτηριστική κυλινδρική μορφή. Η κάθε πρέσα pellet φέρει δυναμικότητα που κυμαίνεται από μερικές δεκάδες κιλά έως μερικές δεκάδες τόνους ανά ώρα. Αντίστοιχη διακύμανση παρουσιάζει και η απόδοση των διαφόρων τύπων πρέσας. Οι υψηλές πιέσεις είναι αναγκαίες στην εισερχόμενη κοκκοποιημένη βιομάζα διότι εξαναγκάζουν το υλικό σε μια κίνηση μέσα από τις τρύπες του κυκλικού καλουπιού, με τη διάμετρο των συγκεκριμένων τρυπών να καθορίζουν και τη διάμετρο των παραγόμενων pellets. Υπάρχουν δύο ειδών μηχανές που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες των pellets, η μηχανή pellet με επίπεδη μήτρα και εκείνη με μήτρα τύπου πυρήνα (Εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10: Μηχανή με μήτρα τύπου πυρήνα

Ο τύπος μηχανής pellet με μήτρα τύπου πυρήνα, χρησιμοποιείται περισσότερο και η πίεση γίνεται με πρέσα μήτρας-πυρήνα. Για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση και μικρή ομοιόμορφη φθορά της μήτρας χρησιμοποιείται η μήτρα τύπου πυρήνα, όπου το ποσό της τροφοδοσίας της πρώτης ύλης μαζί με το δεσμευτικό μηχανισμό είναι οι δύο πιο καθοριστικοί παράγοντες. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η πίεση αυξάνεται πολύ σημαντικά φτάνοντας μέχρι και άνω των 20 MPa. Ταυτόχρονα όμως αυξάνονται και οι τριβές μεταξύ των κόκκων της βιομάζας συνεπάγοντας την άμεση άνοδο της θερμοκρασίας της μέχρι και άνω των 100 °C. Σαν συνέπεια των παραπάνω φυσικών αλλαγών, η υγρασία της βιομάζας μειώνεται, η πυκνότητα του υλικού αυξάνεται και η λιγνίνη του ξύλου η οποία δρα σαν συγκολλητική ουσία μεταξύ των σωματιδίων της βιομάζας, μαλακώνει επί του παρόντος, αλλά στη συνέχεια, μετά τη διαδικασία πελεττοποίησης στερεοποιείται εκ νέου.

Πρόσθετες ενώσεις μπορούν να προστεθούν μόνον κατά τη διάρκεια του σταδίου της πελλετοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, για να ενισχυθεί η συνεκτικότητα των pellets προστίθεται κάποια φυσικά συγκολλητικά, όπως είναι το άμυλο. Ωστόσο το εάν προστεθούν ή όχι φυσικά πρόσθετα εξαρτάται από την ποιοτική σύσταση της πρώτης ύλης, δηλαδή από την αναλογία της λιγνίνης ως προς την κυτταρίνη, τις

ημικυτταρίνες και την τέφρα του υλικού. Τα διεθνή πρότυπα ποιότητας καθορίζουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα προσθέτων στο τελικό προϊόν.

Τα pellets εξέρχονται από την πρέσα έπειτα από κατάλληλο σχεδιασμό του καλουπιού της πρέσας και προσεκτικό έλεγχο ολόκληρης της διεργασίας με περιεχόμενη υγρασία περίπου μικρότερη του 10 %, πυκνότητα μεγαλύτερη των 600 kg/m³ και θερμογόνο δύναμη μεγαλύτερη των 4,7 kWh/kg (M. Kuokkanen et al., 2009; Li et al., 2012).

X. Ψύξη και κοσκίνιση των pellets

Τα pellets που εξέρχονται από την πρέσα είναι πολύ μαλακά και θερμά (70-90 °C) για να μπορέσουν να αποθηκευτούν και συσκευαστούν όπως είναι. Γι' αυτό το λόγο αφήνονται να ψυχθούν στον ατμοσφαιρικό αέρα μέσω μιας ταινίας μεταφοράς ώστε να μπορέσει να σταθεροποιηθεί και η λιγνίνη που δρα ως συγκολλητικό μέσο των ινών της κυτταρίνης. Αφού πέσει η θερμοκρασία τους και αποκτήσουν την επιθυμητή σκληρότητα, τα pellets διέρχονται από βιομηχανικά κόσκινα από όπου διαχωρίζονται από τις σκόνες και τα θρύμματα. Τα θρύμματα στο τελικό προϊόν αποτελούν παράγοντα απόρριψης των pellets σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές και είναι πιθανό να δημιουργήσουν δυσκολία απορρόφησής τους από την αγορά. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί στο ελάχιστο η απώλεια βιομάζας και να μεγιστοποιηθεί η συνολική απόδοση της διεργασίας, τα διαχωρισμένα θρύμματα ανακυκλώνονται.

XI. Αφυγραντής, Cooling Process

Στον αφυγραντή οδηγείται προηγουμένως το καθαρό προϊόν που βγαίνει από τη μηχανή παραγωγής. Το προϊόν αυτό δεν είναι ακόμα έτοιμο για τη συσκευασία και την αποθήκευση καθώς λόγω της τριβής κατά τη διάρκεια της παραγωγής, μέσα στη μηχανή-πρέσα παραγωγής, τα pellets αποκτούν υψηλή θερμοκρασία, περίπου 100 °C. Πριν την συσκευασία τους, η θερμοκρασία αυτή θα πρέπει να μειωθεί. Αυτό πραγματοποιείται στο στάδιο αυτό μέσα στον αφυγραντή, παίρνοντας αέρα από το περιβάλλον. Η τελική θερμοκρασία του τελικού προϊόντος θα πρέπει να είναι 5-10 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η υγρασία των pellets είναι όμως εξίσου σημαντική και γι' αυτό το επίπεδο υγρασίας θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 8 και 10% (www.aghinous.gr/pellet, 2014).

XII. Κόσκινο

Τα pellets αφού εξέλθουν από τον αφυγραντή οδηγούνται στο κόσκινο με μεταφορική ταινία για να καθαριστούν από τα υπολείμματα και τη σκόνη πιθανόν θρυμματισμένων κομματιών, με αποτέλεσμα ένα ποιοτικό προϊόν προς διάθεση στην αγορά. Αυτό αποτελεί το τελευταίο στάδιο πριν τη συσκευασία και την αποθήκευση. Το κόσκινο αυτό είναι με σήτα για τα θρυμματισμένα κομμάτια λόγω σφάλματος, αλλά και με ανεμιστήρα και με μαγνητικό φίλτρο για την κατακράτηση της σκόνης. Σε μερικές περιπτώσεις, ανάλογα με το είδος του κόσκινου, η σκόνη αυτή μπορεί να συλλεχθεί, να επιστραφεί στη μηχανή παραγωγής και να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία παραγωγής.

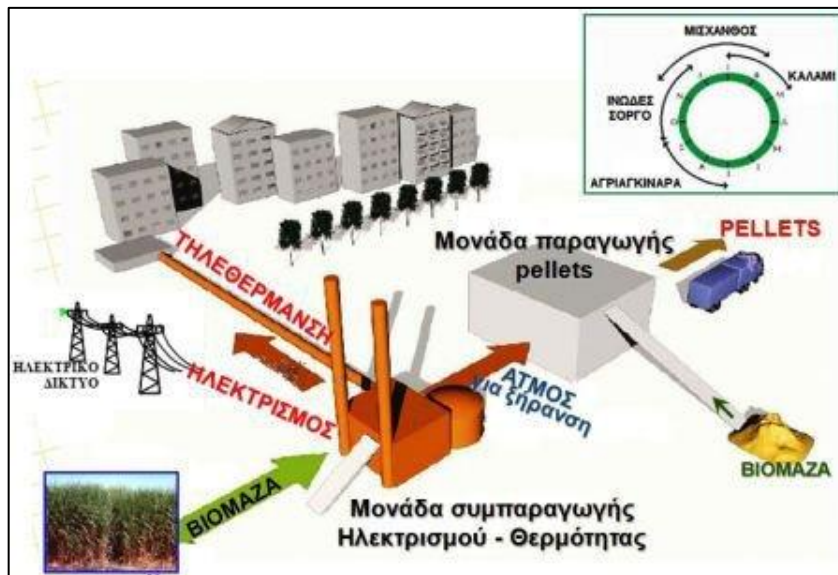
XIII. Αποθήκευση των pellets - Συσκευασία

Οι συνθήκες αποθήκευσης των pellets είναι ουσιαστικής σημασίας καθώς αυτά αποτελούν ένα υψηλής ποιότητας καύσιμο και γι' αυτό θα πρέπει να διασφαλιστεί η ποιότητάς τους. Οι τυποποιημένες σακούλες σταθερού βάρους προστατεύουν από τις ακαθαρσίες του περιβάλλοντος και από την υγρασία, είναι πρακτικές και αποτελούν την ιδανική αποθήκευση ιδίως όταν οι κύριοι καταναλωτές είναι μικροί οικιακοί χρήστες. Τα pellets μεταφέρονται από το σιλό στην αυτόματη ζυγιστική-συσκευαστική μηχανή που τα ζυγίζει και τα συσκευάζει σε μικρούς σάκους των 5 kg-25 kg, ή σε μεγάλους σάκους των 800 και 1000 kg (εικόνα 2.11). Σε περίπτωση χύδην αποθήκευσης, θα ήταν σκόπιμο να τοποθετηθούν είτε σε container ή σε σιλό, ομοίως για να προστατευτούν από την υγρασία και τις ακαθαρσίες.

Όλα τα παραπάνω στάδια για την παραγωγή των pellets καταναλώνουν μια αρκετά σημαντική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο όμως, ο περιβαλλοντικός τους αντίκτυπος συν το γεγονός ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή των pellets αντιστοιχούν σε λιγότερο από το 22% του ενεργειακού τους περιεχομένου δίνοντας στα pellets θετικό ενεργειακό πρόσημο, είναι δεδομένα που δεν μπορούν να αμφισβητηθούν.



Εικόνα 2.11: Σάκοι αποθήκευσης των 15 kg



Εικόνα 2.12: Παραγωγική διαδικασία των pellets

2.6 ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΔΙΑΘΕΣΗ PELLETS

Οι πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα pellets καθορίζουν και την ποιότητά τους. Τα pellets καλής ποιότητας έχουν κυλινδρικό σχήμα, στιλπνή όψη, είναι συμπαγή και δεν θα πρέπει να θρυμματίζονται εύκολα με τη μηχανική πίεση. Επιπλέον, τα pellets κατά την καύση τους θα πρέπει να μην παράγουν ορατό καπνό, ενώ μετά την καύση δεν θα πρέπει να υπάρχουν σκληρά συσσωματώματα παρά μόνο τέφρα. Η διάθεση των pellets σχετίζεται άμεσα με την ποιότητά τους. Στην Ελλάδα η παραγωγή τους έρχεται αντιμέτωπη ακόμη με κάποιες δυσκολίες όσον αφορά τη σταθερή προμήθεια πρώτης ύλης, ωστόσο είναι δυνατό να παράγει pellets πολύ καλής

ποιότητας. Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση των pellets, θα έχει σαν φυσικό επακόλουθο την αύξηση της παραγωγή τους και τη μείωση της τιμή τους στο μέλλον. Μερικές από τις εταιρείες παραγωγής pellets στην Ελλάδα παρατίθενται παρακάτω:

- «MODERN FUELS» από την εταιρεία ΗΛ.ΜΗ.ΕΡΓ. ΕΠΕ: Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας & Παραγωγή Στερεών Βιοκαυσίμων, Εργοστάσιο: ΒΙ.ΠΕ. Τρίπολης, Τ.Κ. 22100, Τρίπολη Αρκαδίας.
- ECOENCO - Α. ΠΑΛΙΟΓΙΑΝΝΗΣ & ΣΙΑ Ο.Ε με σκοπό την παραγωγή wood-pellets και bio-pellets, από αξιοποίηση στερεής βιομάζας στις ιδιόκτητες εγκαταστάσεις της στο Ασμήνιο Ιστιαίας στη Βόρεια Εύβοια.
- ΠΕΡΙΤΕΧΝΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, Κλείτορος 3, Τ.Κ. 12132, Αθήνα, Ελλάδα
- ALFA WOOD ΝΕΥΡΟΚΟΠΙ ΑΕΒΕ, 7ο χλμ Κ. Νευροκοπίου
- Feneos Pellets, Γκούρα Κορινθίας,, Φενεός, Δήμος Σικιωνίων, Τ.Κ. 20014
- ΜΑΚΗ Α.Ε., ΒΙ. ΠΕ., Τ.Κ. 41004, Λάρισα, Ελλάδα
- BIOTEN group ECO SOLID BIOFUELS, Αλυκές Κίτρους, Πιερία
- ΣΑΚΚΑΣ Α.Ε.Β.Ε. Καραϊσκάκη 75, Τ.Κ. 43100, Καρδίτσα, Ελλάδα
- ΔΑΔΑ ΙΚΕ, Παραγωγή και εμπορία Ξυλανθράκων, Κάρβουνο Μπρικέτα, Μπρικέτα Ξύλου και Πέλλετ, Βουλιαγμένης 13, Βούλα.

2.7 ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ PELLETS

Οι τιμές του πετρελαίου είναι πολύ υψηλότερες από αυτών των pellets. Ο καταναλωτής έχει τη δυνατότητα ανάλογα με την ποσότητα των pellets που αγοράζει να διαπραγματευτεί και να επιτύχει χαμηλότερες τιμές. Περίπου η τιμή των pellets στην αγορά είναι 300 ευρώ/τόνος. Το pellet είναι ένα προϊόν που το χαρακτηρίζει η υψηλή συνοχή, το χαμηλό ποσοστό υγρασίας (<10%) και η μεγάλη πυκνότητα (>650 kg/m³), χαρακτηριστικά που του επιτρέπουν την καλή καύση του και την υψηλή θερμαντική του απόδοση. Η αποθήκευση και ο χειρισμός των pellets είναι εύκολος καθώς οι διαστάσεις τους είναι μικρές και το σχήμα τους γεωμετρικό. Οι σάκοι των 15, 20 και 50 kgρ βοηθούν στην ευκολία τους αυτή. Ο συνδυασμός συμβάλλουν στην επίτευξη αυτού (<http://www.aghinous.gr/pellet>, «Γενικά στοιχεία Pellet»). Κατά την

καύση του ξύλου και άλλων ειδών φυτικής βιομάζας σχηματίζεται στερεό υπόλειμμα (τέφρα). Η ποσότητα αυτή κυμαίνεται από 2% της πρώτης ύλης έως και 20%. Η ποσότητα και ποιότητα της τέφρας που παράγεται κατά την καύση της φυτικής βιομάζας διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το είδος της φυτικής βιομάζας, την καθαρότητα των υλικών, των αξιοποιηθέντων τμημάτων των φυτών, των παραμέτρων της διαδικασίας της καύσης και των συνθηκών αποθήκευσής της (<http://www.s-ol-ar.gr>).

2.8 ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕ PELLETS

Τα pellets πλεονεκτούν σε σχέση με το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και τον ηλεκτρισμό ως προς την τιμή, την ευκολία χρήσης και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται. Από το 1999 και έπειτα, στην Ευρώπη έχει κυκλοφορήσει ένας πολύ μεγάλος αριθμός μοντέλων από καυστήρες, θερμάστρες και επιμέρους θερμικές εφαρμογές των pellets. Έχει αναπτυχθεί μία σημαντική βιομηχανία παραγωγής και διάθεσης των pellets, κυρίως από το 2005 και μετά, που η αύξηση της τιμής του πετρελαίου και των ορυκτών καυσίμων εκτοξεύτηκε και οι καταναλωτές στράφηκαν προς άλλες εναλλακτικές πηγές θέρμανσης. Στη σημερινή εποχή το πετρέλαιο και τα καυσόξυλα, συνεπώς οι σόμπες και τα τζάκια έχουν παραγκωνιστεί αισθητά. Η αξιοποίηση της βιομάζας με σύγχρονες τεχνολογίες έχει εξελιχθεί σε τέτοιο βαθμό που αποτελεί πλέον μια άκρως ανταγωνιστική και αξιόπιστη πηγή ενέργειας τόσο για οικιακή χρήση όσο και για μια πληθώρα επιχειρηματικών δραστηριοτήτων. Η παραγωγή ενέργειας με τη χρήση των pellets έχει καταστεί τα τελευταία χρόνια από τις πρώτες επιλογές των καταναλωτών. Ο λόγος που παρατηρείται αυτή η συνεχής αύξηση της χρήσης των pellets στη θέρμανση είναι τα πολλά πλεονεκτήματά της. Για οικιακή χρήση, η αποθήκευση γίνεται σε σάκους των 15, 20 και 50 kg ενώ για οικιακές ή επαγγελματικές εφαρμογές υπάρχουν μεγαλύτερες συσκευασίες των 500 - 1000kg.

2.9 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ PELLETS

Τα κύρια πλεονεκτήματα από τη χρήση των pellets είναι τα εξής:

- ✓ Η **πρακτικότητα καθότι** είναι συσκευασμένα και χρησιμοποιούνται με αυτόματο δοσομετρητή για τροφοδοσία της φωτιάς.
- ✓ Η **τυποποίηση αφού υπάρχουν** συγκεκριμένες τεχνικές προδιαγραφές για να εξασφαλιστεί η μέγιστη απόδοσή τους και μπορούν να αποθηκευτούν σε οποιοδήποτε μέρος χωρίς να υποστούν καμία αλλοίωση εξαιτίας της προστασίας που τους παρέχεται από τη συσκευασία τους.
- ✓ Η **αποδοτικότητα** που οφείλεται στη χαμηλή υγρασία, στη σταθερή πυκνότητα και στο χαμηλό κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης (υπολογίζεται ότι 1 kg ισοδυναμεί με 5 kWh).
- ✓ Η **οικολογικότητα διότι για να παραχθούν τα pellets** δεν είναι αναγκαία η κοπή των δέντρων, καθώς η παραγωγή τους βασίζεται στην απορριφθείσα ή ανακυκλώσιμη ξυλεία και η τέλεια καύση του παράγει σχεδόν μηδενική ποσότητα τέφρας (το ποσοστό υγρασίας είναι πολύ μικρό και απουσιάζουν χημικά πρόσθετα).
- ✓ Η **μείωση των δασικών υπολειμμάτων**: Η παραγωγή και η καύση των pellets συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των δασικών υπολειμμάτων που προέρχονται από τη βιομηχανία επίπλων και την παραγωγή ξυλείας.
- ✓ Η **καθαρότητα της καύσης**: Η απουσία των χημικών και άλλων πρόσθετων στη διαδικασία παραγωγής των pellets έχει σαν αποτέλεσμα σε ένα μεγάλο βαθμό τον περιορισμό της έκλυσης επικίνδυνων αερίων κατά την καύση τους.
- ✓ Το **χαμηλό κόστος αγοράς** : Τα pellets σε αντίθεση με το πετρέλαιο και την ηλεκτρική ενέργεια είναι κατά πολύ φθηνότερα και παρουσιάζουν σταδιακά μια σταθερή πορεία στη μεταβολή των τιμών. Η δυνατότητα εσωτερικού ανεφοδιασμού και οι εισαγωγές βιολογικών καυσίμων εξασφαλίζουν τη μη αύξηση στην τιμή των στερεών καυσίμων (pellets), σε αντίθεση με την τιμή του πετρελαίου και της ηλεκτρικής ενέργειας η οποία έχει αυξηθεί αισθητά, για παράδειγμα 2 kg pellets ισοδυναμούν περίπου με 1 λίτρο πετρελαίου. Συνεπώς ο καταναλωτής με την επιλογή των pellets ως πηγή θέρμανσης, θα έχει κόστος περίπου 0,4 ευρώ ανά λίτρο ισοδύναμου πετρελαίου. Άρα, το όφελος από το κόστος θέρμανσης με pellets θα είναι 40 - 50% σε σχέση με το πετρέλαιο θέρμανσης (<http://www.aghinous.gr/pellet>, «Γενικά στοιχεία Pellet»).

Η χρήση των pellets στην Ευρώπη διαφέρει από χώρα σε χώρα καθώς κάποιες χώρες τα χρησιμοποιούν κυρίως ως συμπληρωματική μορφή ενέργειας και κάποιες άλλες τα χρησιμοποιούν μόνο σε οικιακή χρήση ή σε μικρές βιομηχανικές μονάδες. Ωστόσο, σε

πολλές χώρες της Ευρώπης έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μηχανισμοί για τη μεταφορά των pellets και τη διάθεσή τους στους καταναλωτές. Έτσι, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση στην αποθήκευση, στην προμήθεια και στην πώληση των pellets και τα καθιστά οικονομικότερα έναντι των άλλων ανταγωνιστικών πρώτων υλών όπως είναι το πετρέλαιο. Στην Ελλάδα συγκεκριμένα αλλά και σε πολλές άλλες χώρες της νοτιανατολικής Ευρώπης η εισαγωγή των pellets στην αγορά είναι ακόμα πιο δυναμική καθώς η ανάπτυξή τους είναι σε τρέχουσα κατάσταση και η ζήτηση είναι μεγαλύτερη και από την παραγωγή με συνέπεια να πραγματοποιούνται και εισαγωγές από την Αμερική. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή των pellets στην Ευρώπη είναι πάνω από 4.500.000 τόνους το χρόνο και η δυναμικότητα παραγωγής τους φτάνει στα 7.000.000 τόνους το χρόνο. Οι εισαγωγές από Αμερική και Κίνα έφτασαν τα 2.000.000 τόνους το χρόνο. Η Ελλάδα βρίσκεται σε στάδιο ανάπτυξης της τεχνολογίας των pellets, ωστόσο είναι σε θέση να πραγματοποιήσει ακόμη και εξαγωγές σε άλλες κοντινές μας χώρες καθώς εκείνες δεν έχουν ακόμα αναπτύξει τα pellets.

2.10 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PELLETS

Η καύση των pellets είναι γενικά μια απλή διαδικασία και ο καυστήρας δεν απαιτεί ιδιαίτερη μεταχείριση και φροντίδα. Παρόλα αυτά υπάρχει ενδεχόμενο να παρουσιαστούν κάποια προβλήματα όπως για παράδειγμα η μείωση του βαθμού απόδοσης εξαιτίας της αυξημένης ποσότητας στάχτης. Τέτοιου είδους πρόβλημα μπορεί να προκληθεί εξαιτίας της κακής ποιότητας των pellets ή ακόμα και μιας λάθος ρύθμισης της εγκατάστασης καύσης. Σύμφωνα και με τα άλλα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, προβλήματα που μπορεί να ανακύψουν κατά τη διάρκεια της καύσης των pellets έχουν να κάνουν κατά κύριο λόγο με την ποιότητά τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα :

- 1) Μεγάλη παραγωγή στάχτης στον καυστήρα (ύπαρξη πρόσθετων ή χημικών, πρώτες ύλες από φλοιούς δέντρων με μεγαλύτερο περιεχόμενο σε στάχτη από το καθαρό ξύλο, περισσεύματα επεξεργασίας).
- 2) Φράξιμο του καυστήρα (ύπαρξη πρόσθετων ή χημικών, πρώτες ύλες από φλοιούς δέντρων με χαμηλό σημείο τήξης της στάχτης, περισσεύματα επεξεργασίας).

- 3) Διάβρωση και εναποθέσεις (υλικά με μεγάλη συγκέντρωση πτητικών ουσιών, βιομάζα διαφορετική του καθαρού ξύλου).
- 4) Κακή καύση (υψηλό το περιεχόμενο της υγρασίας, υψηλό το περιεχόμενο σε σκόνη) (M. Öhman et al., 2004).

2.11 ΑΓΟΡΑ

Τα τελευταία χρόνια τα pellets έχουν κατακτήσει ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της αγοράς καθώς πωλούνται τόσο για οικιακή χρήση όσο και για βιομηχανική. Σαν καύσιμη ύλη προς θέρμανση των οικιών αλλά και χρήση του σε βιομηχανικές δραστηριότητες, προτιμάται και αγοράζεται έναντι του πετρελαίου και του ηλεκτρισμού. Επιπλέον τα pellets χρησιμοποιούνται και στην ανατροφοδότηση εργοστασιακής μονάδας σε περίπτωση βιομηχανίας ξυλείας.

2.12 ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Μια σειρά από ευρωπαϊκές προδιαγραφές βρίσκονται σε εφαρμογή για τη βιομάζα. Ένα πιστοποιημένο προϊόν έχει πάντοτε μεγαλύτερες δυνατότητες σε μια αγορά και γι' αυτό ακριβώς το λόγο τα pellets θα πρέπει να φέρουν πιστοποίηση ποιότητας τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για πρακτικούς λόγους. Μία σωστή παραγωγική διαδικασία και μια καθαρότητα των υλικών είναι παράγοντες που καθορίζουν την καλή ποιότητα ενός pellet. Pellets που δεν είναι συμβατά με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα, δημιουργούν λειτουργικά προβλήματα στις σόμπες και στους καυστήρες, με συνέπεια τον τακτικό καθαρισμό τους από τα άκαυτα υπολείμματα και τα υπολείμματα κολλώδους ουσίας που αφήνουν πίσω τους. Η πιστοποίηση της ποιότητας των pellets βιομάζας είναι απαραίτητη τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για πρακτικούς λόγους, καθώς ένα πιστοποιημένο προϊόν έχει πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες διάθεσής του στην αγορά. Στη μεγάλη πλειοψηφία των Ευρωπαϊκών χωρών, υπάρχουν λίγοι ή και καθόλου νόμοι που να καθορίζουν την ποιότητα των pellets ξύλου. Είναι συχνό το φαινόμενο, δε, οι κανονισμοί ποιότητας των pellets να καλύπτονται από την νομοθεσία που διέπει γενικά τη βιομάζα. Μέχρι σήμερα λίγες είναι εκείνες οι Ευρωπαϊκές χώρες που έχουν θεσπίσει νόμους για τον καθορισμό της ποιότητας των pellets. Ευρωπαϊκές χώρες όπως η Ιταλία, η Γερμανία, η Αυστρία και η

Σουηδία έχουν επίσημα πρότυπα αναφορικά με την συμπιεσμένη βιομάζα όπως είναι τα pellets. Στην Αυστρία συγκεκριμένα έχουν θεσπιστεί τα πιο αυστηρά πρότυπα που περιλαμβάνουν και ελέγχους όχι μόνο στο προϊόν αλλά και στο σύστημα παραγωγής του. Η Φινλανδία και η Δανία, έχουν αποφασίσει να υιοθετήσουν στην εγχώρια νομοθεσία τους ένα κοινό Ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας pellets, όταν αυτό θεσμοθετηθεί. Από τις αρχές του 2010 έχει εκδοθεί το πρότυπο **EN 14961-1** που αναφέρεται γενικά στη βιομάζα και στα pellets για βιομηχανικές μόνο χρήσεις. Πιστοποίηση για οικιακή μόνο χρήση δεν έχει ακόμη θεσμοθετηθεί. Το πιο εξειδικευμένο πρότυπο αποκλειστικά για τα pellets ξύλου θα ονομάζεται **EN 14961-2** και όταν τεθεί σε ισχύ όλα τα επιμέρους εθνικά πρότυπα ποιότητας θα οφείλουν να εναρμονιστούν με αυτό (Εικόνα 2.13). Σημειώνεται ότι το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14961-2 είναι στη διαδικασία μετατροπής του σε παγκόσμιο πρότυπο από τον Οργανισμό ISO και το οποίο αναμένεται να επικρατήσει σταδιακά στην Ευρώπη έναντι των εθνικών προτύπων. Το πρότυπο ποιότητα EN 14961-2 αναφέρεται σε pellets που προορίζονται για μη βιομηχανική χρήση και είναι στη φάση του τελικού προσχέδιου (EN 14961-2:2011, Solid biofuels). Στον πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πιο διαδεδομένα πρότυπα ποιότητας που ήδη ισχύουν στην Ευρώπη, καθώς και το ισχύον πρότυπο EN 14961-1. Ανεξάρτητα από το πιο σύστημα ποιότητας θα επικρατήσει τελικά, είναι αναγκαία η πιστοποίηση των προδιαγραφών των pellets, προκειμένου να καταστεί η μέγιστη δυνατή απορρόφηση του παραγόμενου προϊόντος από την αγορά.



Εικόνα 2.13: Πιστοποίηση των pellets

Πίνακας 2.2: Εθνικά πρότυπα ποιότητας για τα pellets της Αυστρίας, της Σουηδίας, της Γερμανίας και της Ιταλίας καθώς και το πρότυπο EN 14961-1 που αναφέρεται στη βιομάζα και στα pellets για βιομηχανικές μόνο χρήσεις.

Προδιαγραφές	Μονάδες Μέτρησης	Αυστρία	Σουηδία	Γερμανία		Ιταλία	ΕΕ
		ÖNORM M1735	SS187120	DIN 51731	DIN plus	CTI	EN 14961-1
Διάμετρος	mm	4-10	Να αναφέρεται	4-10	4-10	6	6-8
Μήκος	mm	≤ 5*Δ	≤ 4*Δ	≤ 50	≤ 5*Δ	Δ-4*Δ	3,15-40
Πυκνότητα	Kg/m ³	-	≥ 600	-	-	620-720	≥ 600
Θρύμματα	% κ.β.	≤ 1	-	-	-	≤ 1	≤ 1
Περιεκτικότητα σε υγρασία	% κ.β.	≤ 10	≤ 10	≤ 12	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Περιεκτικότητα σε τέφρα	% κ.β.	≤ 0,5	≤ 0,7	≤ 1,5	≤ 0,5	≤ 0,7	≤ 0,7
Θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	≥ 18	≥ 16,9	17,5-19,5	≥ 18	≥ 16,9	16,5-19
Θείο	% κ.β.	≤ 0,04	≤ 0,08	≤ 0,08	≤ 0,04	≤ 0,05	≤ 0,03
Άζωτο	% κ.β.	≤ 0,3	-	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3
Χλώριο	% κ.β.	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,02
Αρσενικό	mg/kg	-	-	≤ 0,8	-	-	≤ 1
Κάδμιο	mg/kg	-	-	≤ 0,5	-	-	≤ 0,5
Χρόμιο	mg/kg	-	-	≤ 8	-	-	≤ 10
Χαλκός	mg/kg	-	-	≤ 5	-	-	≤ 10
Υδράργυρος	mg/kg	-	-	≤ 0,05	-	-	≤ 0,1
Μόλυβδος	mg/kg	-	-	≤ 10	-	-	≤ 10
Ψευδάργυρος	mg/kg	-	-	≤ 100	-	-	≤ 100
Νικέλιο	mg/kg	-	-	-	-	-	≤ 10
Πρόσθετα	%	≤ 2	Να αναφέρεται	-	≤ 2	Να αναφέρεται	≤ 2

2.13 ΜΕΤΡΑ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΘΑΡΡΥΝΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ

Ο άνθρωπος για να καλύψει τις βασικές του ανάγκες και να επιβιώσει, χρησιμοποίησε τα βιοκαύσιμα ως πρώτη μορφή καυσίμων ενώ στη συνέχεια στις αρχές του 1970 ξαναεμφανίστηκαν με αιτία την έλλειψη αποθεμάτων πετρελαίου. Το πετρέλαιο και τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα έχουν αυξημένες ακόμη αγοραστικές τιμές ακριβώς γιατί η διαθεσιμότητά τους δεν θα είναι απεριόριστη για πολύ καιρό ακόμη. Το κόστος της ενέργειας θα αυξάνει συνεχώς με τη μείωση των συμβατικών παραδοσιακών ενεργειακών πόρων. Ολοένα και περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες, χρησιμοποιούν τα βιοκαύσιμα για να καλύψουν τις οικιακές τους ενεργειακές ανάγκες, ενώ χώρες όπως είναι η Αυστρία και η Σουηδία χρησιμοποιούν τη βιομάζα εκτός των οικιακών τους ενεργειακών αναγκών και για την κάλυψη ενεργειακών βιομηχανικών μονάδων και εργοστασίων. Συνεπώς σε πολλές χώρες η χρήση των pellets συνιστά μια από τις κυριότερες ενεργειακές πηγές λόγω της χαμηλής τιμής του σε σχέση με το πετρέλαιο. Η Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή θεωρεί ότι η χρήση του ξύλου ως καύσιμο, αποτελεί ζήτημα αξιοποίησης του δυναμικού ανανεώσιμης ενέργειας στην Ευρώπη και μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα από την καύση ορυκτών καυσίμων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ωστόσο πιστεύει πως είναι πολύ σημαντικό να αυξηθεί η βιώσιμη χρήση του ξύλου σε όλες τις χώρες με την εισαγωγή νέων μορφών καυσίμων από ξύλο όπως είναι τα συσσωματώματα βιομάζας (pellets), οι μπρικέτες, κ.α. και την ανάγκη εισαγωγής στην αγορά τεχνολογιών καύσης του ξύλου περιβαλλοντικά φιλικών. Ωστόσο η είσοδος αυτών των νέων τεχνολογιών και πρακτικών στην οικιακή θέρμανση με pellets απαιτεί συγκεκριμένα οικονομικά μέσα και πολιτικές (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52006AE0411&rid=6>).

2.14 ΝΟΜΟΘΕΣΙΕΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΚΙΝΗΤΡΑ ΓΙΑ ΔΕΙΦΟΡΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ

Οι δασικές περιοχές υπάρχει ενδεχόμενο να υποστούν υποβάθμιση εξαιτίας μιας αλόγιστης και μη βιώσιμης χρήσης της δασικής ξυλείας με συνέπεια την καταστροφή της βιοποικιλότητας. Η καύση του ξύλου μπορεί να επιφέρει επικίνδυνες εκπομπές σε μικρές εφαρμογές που δρα αρνητικά στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα μιας οικίας αλλά και στον ατμοσφαιρικό αέρα με αέριους ρύπους όπως: CO₂, CO, SO₂, NO_x,

υδρογονάνθρακες και PM, προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Όλα τα παραπάνω οδήγησαν την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να δημοσιεύσει το 2005 για την Ε.Ε, ένα Σχέδιο Δράσης που αφορούσε τη Βιομάζα (COM, 2005), και το οποίο περιελάμβανε μια σειρά από μέτρα που έπρεπε να ληφθούν από το 2006 και μετά, για την προτροπή χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για θέρμανση και ψύξη, συμπεριλαμβανομένης και της βιώσιμης χρήσης βιομάζας

ξύλειας

([http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2005.12.07_COM\(2005\)0628_BiomassActionPlan_GR.pdf](http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2005.12.07_COM(2005)0628_BiomassActionPlan_GR.pdf)). Δύο σημαντικά μέσα προκειμένου να προωθηθεί η χρήση της βιομάζας για παραγωγή θερμότητας είναι τα εξής: τα οικονομικά κίνητρα και οι κανονισμοί. Στην Ευρώπη για να μπορέσει η ανάπτυξη της θερμότητας από βιομάζα να θεωρηθεί ανταγωνιστική έναντι των άλλων παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων θα πρέπει να εφαρμοστούν τα εξής παρακάτω μέτρα:

- Μείωση της τιμής των βιοκαυσίμων και ταυτόχρονη αύξηση της τιμής των ορυκτών καυσίμων. Απαλλαγή των βιοκαυσίμων από τη φορολογία.
- Χορηγία περισσότερων επιδοτήσεων για μετατροπή των συστημάτων της βιομάζας (αυξάνεται η απόδοση και μειώνεται η ενεργειακή κατανάλωση). Αποτελεί μεν ακριβή η τεχνολογία μετατροπής της βιομάζας ξυλείας σε θερμότητα αλλά ωστόσο η τιμή των καυσίμων είναι χαμηλότερη. Το υψηλό αυτό κόστος αποτελεί τροχοπέδη για τους επενδυτές αλλά μπορεί να αντιμετωπιστεί με χορηγία επιδοτήσεων ως μέρος της επένδυσης.
- Η βελτιστοποίηση της απόδοσης των συστημάτων βιομάζας σε οικιακό επίπεδο ώστε να φτάσει τα επίπεδα απόδοσης των συστημάτων των ορυκτών καυσίμων.

Η Ιρλανδία και η Γαλλία είναι δύο χώρες που δημιούργησαν ένα εθνικό πρόγραμμα για να προωθήσουν τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Η Ιρλανδία για να αυξήσει τις πωλήσεις των λεβήτων ξύλου, ανέπτυξε ένα πρόγραμμα σύμφωνα με το οποίο η Ιρλανδική κυβέρνηση επιδοτούσε σχεδόν ολόκληρο το κόστος των λεβήτων ξύλου. Σαν αποτέλεσμα αυτού, οι πωλήσεις τους αυξήθηκαν κατακόρυφα (> 50%). Η Γαλλία επίσης έθεσε σε εφαρμογή μια σειρά από φοροαπαλλαγές για την αειφόρο ανάπτυξη. Σκοπός αυτού του νόμου ήταν να ευνοηθεί η χρήση ενός εξοπλισμού με μεγάλη απόδοση καθώς επίσης και η χρήση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Το σύστημα αυτό εφαρμόστηκε στις αρχές του 2005 και κράτησε μέχρι και τα τέλη του 2009. Η έκπτωση φόρου που εφαρμόστηκε σε αυτό το νόμο στον εξοπλισμό

θέρμανσης από βιομάζα έφτασε έως το 50% με την προϋπόθεση ότι ο εξοπλισμός θα πληρούσε κάποιες συγκεκριμένες τεχνικές προδιαγραφές και θα έφερε ως ελάχιστη απόδοση 65%.

Η Ταϊλάνδη είναι επίσης μία χώρα που θέλησε να αναπτύξει και εφαρμόσει ένα πρόγραμμα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας με απώτερο στόχο την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και το εμπόριο υπηρεσιών και προϊόντων συμβάλλοντας στην εξοικονόμηση της ενέργειας. Η προηγούμενη πολιτική της Ταϊλάνδης για να προωθήσει τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας στηρίζονταν στις επιχορηγήσεις. Η νέα της πολιτική κατέθεσε ένα εθνικό στρατηγικό σχέδιο το οποίο περιλαμβάνει νόμο που επιβάλλει τη χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Επιπλέον, συμπεριλαμβάνεται μια σειρά μέτρων για προτροπή αγοράς ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας μέσα από εκπτώσεις στους φόρους, επιδοτήσεις και προνόμια, και υποστήριξη της έρευνας για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας καθώς η Ταϊλάνδη κατέχει πολύ υψηλό δυναμικό βιομάζας. Τέλος, ενθάρρυνε τη συνεργασία και την εταιρική συμμετοχή των τοπικών κοινοτήτων που τροφοδοτούνταν με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Prasertsan and Sajjakulnukit, 2006).

2.15 ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ

Σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές τα στερεά βιοκαύσιμα χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση τους. Παρακάτω παρατίθενται οι κατηγορίες προτύπων των pellets ανάλογα με το είδος τους:

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14961-1 τα pellets που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία προορίζονται για γενική χρήση (συμπεριλαμβάνονται τα pellets από διαφορετικές πρώτες ύλες βιομάζας) (EN 14961:2010, Solid biofuels).

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14961-2 σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται τα pellets που προορίζονται για μη-βιομηχανική χρήση (EN 14961-2:2011, Solid biofuels). Στο πρότυπο EN 14961-6 περιλαμβάνονται τα μη-ξυλώδη pellets για μη-βιομηχανική χρήση (EN 14961-6:2011, Solid biofuels). Στα πρότυπα EN 14961-2 και EN 14961-6 περιλαμβάνονται τα λεγόμενα προϊόντα για μη-βιομηχανική χρήση για μικρότερες εφαρμογές, όπως στα νοικοκυριά και στα μικρά εμπορικά και δημόσια κτίρια. Το πρότυπο EN 14961 περιλαμβάνει όλα τα είδη των pellets τα οποία παράγονται από διαφορετικού είδους πρώτων υλών βιομάζας. Επίσης, τα στερεά βιοκαύσιμα ταξινομούνται σύμφωνα με την καταγωγή και προέλευσή τους στις

παρακάτω υποκατηγορίες: πώδη βιομάζα, pellets από ξυλώδη βιομάζα, βιομάζα από φρούτα καθώς επίσης και μίξεις και συνδυασμοί αυτών.

2.16 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα pellets αποτελούμενα κυρίως από ξυλώδη και γενικότερα ινώδη βιομάζα, καθιστούν τις ιδιότητές τους ως υλικού, όμοιες με αυτές του ξύλου. Ο παρακάτω πίνακας 2.3 αναφέρει τα πρότυπα με τα οποία προσδιορίζεται κάθε ιδιότητα του pellet.

Πίνακας 2.3: Πρότυπα προσδιορισμού ιδιοτήτων των pellets.

Ιδιότητες	Πρότυπα
Υγρασία	EN 14774-1
Τέφρα	EN 14775
Μηχανική αντοχή	EN 15210-1
Ποσοστό σκόνης	EN 15149-1
Πυκνότητα	EN 15103
Θερμιδική ενέργεια	EN 14918
Τήξη τέφρας	EN 15370-1
Περιεκτικότητα σε θείο	EN 15289
Περιεκτικότητα σε άζωτο	EN 15104
Περιεκτικότητα σε χλώριο	EN 15289

2.17 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Διαστάσεις

Η συμβατότητα των pellets με τους καυστήρες, ο εξοπλισμός αποθήκευσης και η διακίνησή τους επηρεάζονται καθοριστικά από τις διαστάσεις των pellets. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14961-1, η διάμετρός τους θα πρέπει να είναι $d=6\pm 1$ mm και το μήκος τους να κυμαίνεται ανάμεσα σε $3,15 < L < 40$ mm (EN 14961:2010, Solid biofuels).

Πυκνότητα

Η θερμική αγωγιμότητα και ο χρόνος ανάφλεξης του καυσίμου επηρεάζεται από την

πυκνότητα των σωματιδίων του. Συμβολίζεται με τα γράμματα «BD», εκφραζόμενο σε kg/m³ και προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN 15103 (Theerarattananoon et al., 2011; EN 15103, Solid biofuels).

Ποσοστό σκόνης

Το ποσοστό σκόνης του οποίου οι διαστάσεις είναι <3,15mm συμβολίζεται με το γράμμα «F» εκφραζόμενο σε κατά βάρος % ποσοστό, και προσδιορίζεται μετά την παραγωγή, όταν φορτωθεί ή αφού συσκευαστεί. Η ποιότητα του pellet καθορίζεται από το μέγεθος του ποσοστού σκόνης του, καθώς μπορεί να προκαλέσει δυσκολία κατά την μεταφορά (νέφος σκόνης) και να υπάρξει και απώλεια υλικού από τη συσκευασία (prEN 15149-1, Solid biofuels).

Μηχανική αντοχή

Το μέγεθος του ποσοστού της σκόνης του pellet εξαρτάται σημαντικά από τη μηχανική του αντοχή. Πιο συγκεκριμένα, τα pellets με μικρή μηχανική αντοχή παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά σκόνης και το αντίστροφο. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 15210-1, η μηχανική αντοχή συμβολίζεται με τα γράμματα «DU» εκφραζόμενο ως το ποσοστό βάρους των pellets μετά από δοκιμή (prEN 15210-1, Solid biofuels).

Περιεχόμενη υγρασία

Η περιεκτικότητα σε υγρασία ορίζεται ως η ποσότητα νερού που βρίσκεται στη βιομάζα εκφραζόμενο σε κατά βάρος % ποσοστό. Η ποιότητα του pellet επηρεάζεται αρνητικά από την αυξημένη περιεχόμενη υγρασία, καθότι ένα μέρος της θερμότητας δύναμης καταναλώνεται για την εξάτμιση αυτής της υγρασίας, με αποτέλεσμα τη μείωση σημαντικά της θερμικής του ικανότητας (Liu et al., 2014; EN 14774-1, Solid biofuels; EN 14774-2, Solid biofuels).

2.18 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Περιεχόμενη θερμιδική αξία

Η περιεχόμενη θερμιδική αξία (ή θερμική ενέργεια ή θερμογόνος δύναμη) του καυσίμου ορίζεται ως το μέτρο της δύναμης της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης του και εκφράζεται σε MJ/kg ή kWh/kg ή cal/g.

Δύο είδη τιμών θέρμανσης διακρίνουν τη θερμιδική αξία: α) η ανωτέρα θερμογόνο

δύναμη (HHV), η οποία εκφράζει το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται από την πλήρη καύση της μάζας του δείγματος σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με σταθερό όγκο και β) η κατώτερα θερμογόνο δύναμη (LHV), η οποία μπορεί να υπολογιστεί αν υποτεθεί ότι το νερό στα προϊόντα παραμένει σε αέρια μορφή (EN 14918, Solid biofuels).

Συνολική περιεκτικότητα περιεχόμενης τέφρας

Ως τέφρα ορίζεται η μάζα των ανόργανων υπολειμμάτων που απομένουν μετά την καύση κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες εκφραζόμενο ως το % ποσοστό μάζας επί της ξηρής βάσης (EN 14775, Solid biofuels).

Πρόσθετα

Τα πρόσθετα εκφράζονται ως το ποσοστό του βάρους επί της σύμπτυκτης μάζας (π.χ. πρόσθετα ροής, πρόσθετα τύπου πιεστικών ενισχύσεων, κ.α.).

Περιεκτικότητα τέφρας σε άλλα στοιχεία

Το θείο (S) υπολογίζεται μέσω της μεθόδου EN 15289, το άζωτο (N) υπολογίζεται μέσω της EN 15104 και το χλώριο (CL) μέσω της EN 15289 (Carroll and Finnan, 2012; prEN 15289, Solid Biofuels; prEN 15104, Solid Biofuels).

Συμπεριφορά τήξης της τέφρας

Συμβολίζεται με τα γράμματα «DT», εκφράζεται σε °C και υπολογίζεται με βάση το πρότυπο EN 15370-1 (Tarasov et al., 2013; prEN 15370, Solid Biofuels).

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. P. G. Abbot, J. D. Lowore, Characteristics and management potential of some indigenous firewood species in Malawi, *Forest Ecology and Management*, 119 (1999) 111-121.
2. C. R. Blinn, D. S. Zamora, Environmental effects of woody biomass, *Air Quality and Human Health*, (2011).
3. J. P. Carroll, J. Finnan, Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws, *Biosystems Engineering*, 112 (2012) 151-159.

4. O. C. Chin, K. M. Siddiqui, Characteristics of some biomass briquettes prepared under modest die pressures, *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000) 223-228.
5. A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2004) 219-230.
6. European Standard, EN 14774-1, Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method, 2009.
7. European Standard, EN 14774-2, Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified procedure, 2009.
8. European Standard, EN 14775, Solid biofuels - Methods for the determination of ash content, 2009.
9. European Standard, EN 14918, Solid biofuels - Method for the determination of calorific value, 2009.
10. European Standard, EN 14961:2010, Solid biofuels - Fuel Specification and classes, Part 1- General requirements. CEN (European Committee for Standardization), 2010.
11. European Standard, EN 14961-2:2011, Solid biofuels - Part 2: Fuel Specification and classes, Wood pellets for non-industrial use, 2011.
12. European Standard, EN 14961-6:2011, Solid biofuels - Fuel specifications and classes Part 6: Non-woody pellets for non-industrial use, 2011.
13. European Standard, EN 15103, Solid biofuels - Methods for the determination of bulk density, 2009.
14. A. García-Maraver, A. F. Ramos-Ridao, D.P. Ruiz, M. Zamorano, Quality of pellets from olive grove residual biomass, *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO'10) Granada (Spain), 23th to 25th March, 2010*.
15. [G. D. Giacomo](#), [L. Taglieri](#), Renewable energy benefits with conversion of woody residues to pellets, *Energy*, 34 (2009) 724-731.
16. M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen, W. Turkenburg, Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy*, 25 (2003) 119-133.

17. N. M. Hughes, C. Shahi, R. Pulkki, A Review of the Wood Pellet Value Chain, Modern Value/Supply Chain Management Approaches, and Value/Supply Chain Models, Review Article, *Journal of Renewable Energy*, (2014), Article ID 654158, 14 pages.
18. S. H. Larsson, T.A. Lestander, D. Crompton, S. Melin, S. Sokhansanj, Temperature patterns in large scale wood pellet silo storage, *Applied Energy*, 92 (2012) 322-327.
19. H. Li, X. Liu, R. Legros, X. T. Bi, C. J. Lim, S. Sokhansanj, Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets, *Applied Energy*, 93 (2012) 680-685.
20. Z. Liu, A. Quek, R. Balasubramanian, Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars, *Applied Energy*, 113 (2014) 1315-1322.
21. I. Obernberger, G.Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 653-669.
22. M. Öhman, C. Boman, H. Hedman, A. Nordin, D. Boström, Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 585-596.
23. M. Phanphanich, S. Mani, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 1246-1253.
24. S. Prasertsan, B. Sajjakulnukit, Biomass and biogas energy in Thailand: Potential, opportunity and barriers, *Renewable Energy*, 31 (2006) 599-610.
25. prEN 15104, Solid Biofuels - Determination of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental method
26. prEN 15149-1 , Solid biofuels - Determination of particle size distribution - Part 1: Oscillating screen method using sieve apertures of 1 mm and above
27. prEN 15210-1, Solid Biofuels - Methods for the determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: pellets
28. prEN 15289, Solid Biofuels - Determination of total content of sulphur and chlorine
29. prEN 15370, Solid Biofuels - Methods for the determination of ash melting behavior

30. C. Rhen, M. Ohman, R. Gref, I. Wasterlund, Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics, *Biomass and Bioenergy*, 31 (2007) 66-72.
31. R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 167-178.
32. D. Tarasov, C. Shahi, M. Leitch, Effect of Additives on Wood Pellet Physical and Thermal Characteristics: A Review, *ISRN Forestry, Article ID 876939* (2013), 6 pages.
33. K. Theerarattananoon, F. Xu, J. Wilson, R. Ballard, L. Mckinney, S. Staggenborg, P. Vadlani, Z.J. Pei, D. Wang, Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem, *Industrial Crops and Products*, 33 (2011) 325-332.
34. J. Vinterback, Pellets 2002: the first world conference on pellets, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 513-520.
35. <http://www.aghinous.gr/pellet>, «Γενικά στοιχεία Pellet»
36. <http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biomass/151-pellet-production-biomass-pretreatment>
37. http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf
38. [http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2005.12.07_CO M\(2005\)0628 BiomassActionPlan GR.pdf](http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2005.12.07_CO M(2005)0628_BiomassActionPlan_GR.pdf)
39. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52006AE0411&rid=6>
40. <http://www.s-ol-ar.gr/index.php/arthra/olistiki-arxitektoniki/14-pellets>

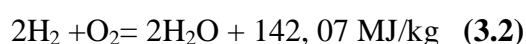
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΕΥΛΕΙΑΣ

3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Η καύση της βιομάζας ορίζεται ως το σύνολο των εξώθερμων χημικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια των οποίων η χημική ενέργεια της βιομάζας μετατρέπεται σε θερμική. Η χημική ενέργεια της βιομάζας παράγεται κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης και με τη συμβολή της ηλιακής ενέργειας.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της καύσης είναι οι ακόλουθες:



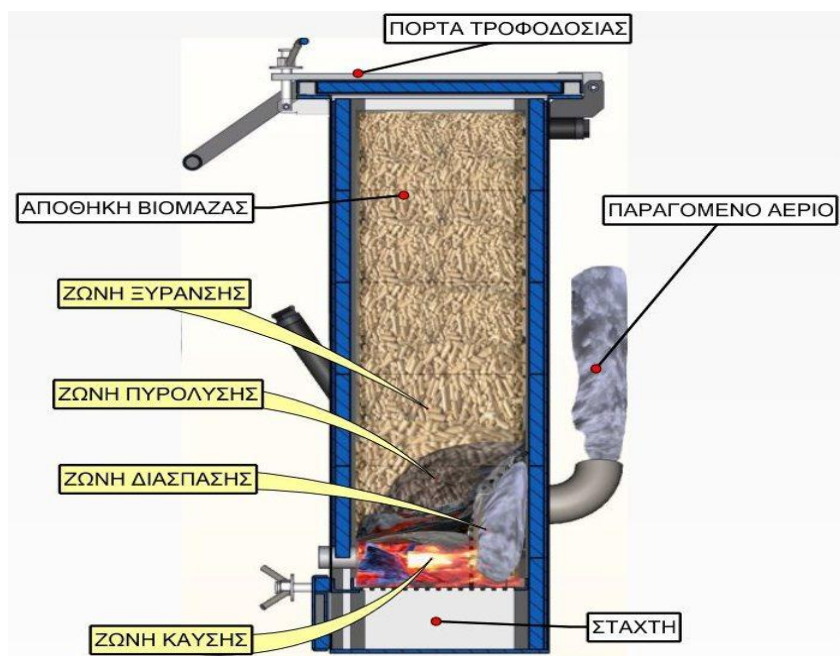
Η θερμογόνο δύναμη του καυσίμου είναι ουσιώδους σημασίας για την καύση και ορίζεται ως η θερμότητα που ελευθερώνει 1kg καυσίμου όταν καίγεται.

Τρία είναι εκείνα τα συστατικά που είναι αναγκαία για να λάβει χώρα η καύση και τα οποία θα πρέπει να βρίσκονται στη σωστή αναλογία :

1. Οξυγόνο
2. Θερμότητα
3. Καύσιμη βιομάζα

Μέσω αυτών των τριών παραγόντων μπορεί κανείς να θέσει υπό έλεγχο τη φωτιά. Για την έναρξη της καύσης της βιομάζας απαιτείται η άνοδος της θερμοκρασίας πάνω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται θερμοκρασία ανάφλεξης και είναι διαφορετική για κάθε τύπο καύσιμης βιομάζας (Tillman, 1981). Ανάλογα με τις εκάστοτε θερμοκρασίες που επικρατούν, η βιομάζα κατά τη διάρκεια της καύσης της, διέρχεται από κάποια στάδια τα οποία ωστόσο μπορεί να αλληλεπικαλύπτουν το ένα το άλλο και έτσι να συμβαίνουν ταυτόχρονα. Τα στάδια αυτά είναι τα εξής:

1. Ξήρανση
2. Πυρόλυση - Πτητικοποίηση
3. Καύση στερεών εξανθρακωμάτων (Chaney et al., 2012; Friberg and Blasiak, 2002).



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των τριών σταδίων από τα οποία διέρχεται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της καύσης της.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΤΑΔΙΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

1. Ξήρανση

Μέχρι τους 100 °C που αυξάνει η θερμοκρασία της βιομάζας, λαμβάνει χώρα το στάδιο της ξήρανσής της. Στο στάδιο αυτό, η υγρασία που περιέχει η βιομάζα μεταπηδάει σε άλλη φυσική κατάσταση, σε αυτή των υδρατμών αποδεσμευόμενη πλέον της βιομάζας. Το φαινόμενο αυτό της εξάτμισης που λαμβάνει χώρα, απαιτεί την απορρόφηση θερμότητας με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης και σαν συνέπεια τη μείωση της ταχύτητας με την οποία διεξάγονται οι αντιδράσεις καύσης. Γι'αυτό το λόγο, σε περιπτώσεις καύσης ξυλώδους βιομάζας με περιεκτικότητα σε υγρασία πάνω από 60 % κ.β., η διεργασία της καύσης στο θάλαμο καύσης δε μπορεί να διατηρηθεί. Αυτό συμβαίνει γιατί η θερμική ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση και εξάτμιση της περιεχόμενης συγκέντρωσης νερού της βιομάζας είναι τόσο μεγάλη που η θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης βρίσκεται πολύ πιο κάτω από το θερμοκρασιακό όριο που απαιτείται για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις οξειδωσης - καύσης με αποτέλεσμα το σβήσιμο της φλόγας και τη διακοπή της καύσης.

2. Πυρόλυση - Πτητικοποίηση

Στο στάδιο αυτό παρατηρείται θερμική αποδόμηση της βιομάζας και απελευθέρωση των πτητικών αερίων της. Αρχικά με την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται η ξήρανση της βιομάζας. Τα πτητικά αέρια της βιομάζας αρχίζουν να εκλύονται στους 473K και αυξάνεται ο ρυθμός έκλυσής τους με την αύξηση της θερμοκρασίας.

3. Καύση στερεών εξανθρακωμάτων

Σε συνέχεια της πυρόλυσης της βιομάζας ακολουθεί η καύση - οξειδωση των στερεών εξανθρακωμάτων που έχουν απομείνει και που αποτελούν το 10 % - 20 % του αρχικού βάρους της βιομάζας. Η καύση των στερεών εξανθρακωμάτων είναι επιβεβλημένη να συμβεί καθώς σε αντίθετη περίπτωση παρουσιάζονται πολλές και σημαντικές ανεπιθύμητες συνέπειες. Πρώτα απ'όλα, μειώνεται ο βαθμός απόδοσης της μονάδας καύσης. Σημαντικές ποσότητες άκαυστων σωματιδίων στην τέφρα παρασυρόμενα από τα καυσαέρια, προκαλούν προβλήματα στη λειτουργία των εναλλακτών θερμότητας, καθώς επίσης και στα φίλτρα καθαρισμού των καυσαερίων. Επιπλέον, η μεγάλη ποσότητα άκαυστων σωματιδίων στη τέφρα, της τάξεως του 6 % δυσχεραίνει κατά πολύ τη μετέπειτα διάθεσή της που παράγεται από τη μονάδα.

3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΥΣΗΣ

Μέγεθος των σωματιδίων βιομάζας

Η ταχύτητα με την οποία ολοκληρώνεται η διαδικασία της καύσης επηρεάζεται άμεσα από το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας. Όταν οι διαστάσεις των σωματιδίων που διοχετεύονται στον αντιδραστήρα είναι μεγάλες, απαιτείται και περισσότερος χρόνος για την καύση τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μέγεθος ενός πριονιδιού, που όταν διοχετεύουμε μια συγκεκριμένη μάζα αυτού στο θάλαμο καύσης, η καύση της γίνεται σε πολύ λιγότερο χρόνο απ'ότι απαιτείται για την καύση ίδιας μάζας αλλά σε μορφή ενός συμπαγούς ξύλου. Η αυξημένη επιφάνεια επαφής μεταξύ της καύσιμης βιομάζας και του αέρα καύσης είναι αυτή που προκαλεί το παραπάνω συμβάν.

Περιεχόμενο σε υγρασία της βιομάζας

Η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας επηρεάζεται από το ποσοστό υγρασίας της, δηλαδή η ικανότητα της βιομάζας να παράγει θερμική ενέργεια κατά τη διάρκεια της

καύσης της. Στην περίπτωση που η βιομάζα περιέχει υψηλό περιεχόμενο σε υγρασία, η κατώτερη θερμογόνο δύναμή της είναι μειωμένη καθότι τα ποσοστά νερού που περιέχει απορροφούν θερμική ενέργεια για να μπορέσουν να μεταπηδήσουν στην αέρια φάση. Στην αντίθετη περίπτωση που στον θάλαμο καύσης έχουμε βιομάζα με χαμηλό ποσοστό περιεκτικότητας σε υγρασία άρα υψηλή θερμογόνο δύναμη, θα ήταν συνετή η παρουσία διατάξεων ψύξης του θαλάμου καύσης προκειμένου να αποφευχθεί μία πιθανή φθορά της, εξαιτίας της ανόδου της θερμοκρασίας. Όταν ο θάλαμος καύσης περιέχει βιομάζα με υψηλό ποσοστό σε περιεκτικότητα υγρασίας, άρα χαμηλή θερμογόνο δύναμη, τότε είναι απαραίτητη η μόνωση των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα προκειμένου να αποφευχθεί η πτώση της θερμοκρασίας κάτω από την τιμή εκείνη που προκαλεί διακοπή της διαδικασίας. Οι πυρίμαχες εσωτερικές επενδύσεις αποτελούν τη λύση στη μόνωση των τοιχωμάτων αυτών και στόχο έχουν τη διατήρηση της θερμότητας που έχει παραχθεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Συμπερασματικά, ένας αντιδραστήρας καύσης έχει σχεδιαστεί για να δέχεται βιομάζα με ποσοστό υγρασίας που κυμαίνεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Όταν το ποσοστό υγρασίας της βιομάζας στον θάλαμο καύσης είναι υψηλό τότε η διαδικασία καύσης της είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί και να λάβει τέλος.

Περιεχόμενο τέφρας

Οι διάφορες προσμίξεις που περιέχει η βιομάζα δεν έχουν την ικανότητα να καούν και έτσι εμφανίζονται με τη μορφή της τέφρας στο τέλος της καύσης. Οι συγκεντρώσεις της τέφρας που προκύπτουν μετά το τέλος της καύσης είναι ανεπιθύμητες διότι δημιουργούν την αναγκαιότητα ύπαρξης κατάλληλων διατάξεων που διαχωρίζουν τα σωματίδια τέφρας που παρασύρονται από τη ροή των καυσαερίων. Η προέλευση της τέφρας που περιέχεται στη ξυλώδη βιομάζα είναι από τις ποσότητες σκόνης και χύματος που έχουν απορροφηθεί από το φλοιό του δέντρου. Επιπλέον, ένα μικρότερο ποσοστό της τέφρας προέρχεται από τα άλατα που απορροφούνται από τις ρίζες κατά την περίοδο της ανάπτυξης του δέντρου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα τσιπς προερχόμενα από το κομμάτι του φλοιού ενός δέντρου με περιεκτικότητα 6 % σε τέφρα καθώς επίσης και τα τσιπς προερχόμενα από μάζα του εσωτερικού ενός κορμού με περιεκτικότητα 0,25 % σε τέφρα. Επίσης, η τέφρα της ξυλώδους βιομάζας σε αντίθεση με τα υπόλοιπα στερεά καύσιμα, περιέχει κάποιες μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Χαρακτηριστικό της τέφρας είναι η κακή του αγωγιμότητα. Γι' αυτό το λόγο, οι θερμομονωτικές ιδιότητες

της τέφρας στα συστήματα καύσης με σχάρα προστατεύουν τη σχάρα από τις υψηλές θερμοκρασίες. Η τέφρα περιέχει άλατα βασισμένα σε ενώσεις του νατρίου και του καλίου που δημιουργούν μία κολλώδη υφή στην τέφρα σε υψηλές θερμοκρασίες, που προκαλούν προβλήματα επικαθίσεων στους εναλλάκτες θερμότητας του λέβητα. Η συνεισφορά τους στις επικαθίσεις εξαρτάται από την πίεση εξαέρωσής τους. Όσον αφορά την συμπεριφορά του καλίου, μπορεί να συμπυκνωθεί ομογενώς στις επιφάνειες των σωληνώσεων δημιουργώντας ένα ρευστοποιημένο φλοιό ή μπορεί να συμπυκνωθεί ετερογενώς προκαλώντας αρχικά το σχηματισμό κολλώδους επιφάνειας στην τέφρα και να προσκρούσει στη συνέχεια στην επιφάνεια των σωληνώσεων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε κάλιο της ξυλώδους βιομάζας είναι δέκα φορές μικρότερη από την περιεκτικότητα σε κάλιο του άχυρου.

Περιεχόμενο σε πτητικά συστατικά της βιομάζας

Η βιομάζα περιέχει πτητικά συστατικά που ανάλογα με το είδος της ποικίλλει και το ποσοστό αυτών. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό των πτητικών συστατικών στην πωύδη βιομάζα φτάνει το 70 % - 85 % της συνολικής μάζας και στην ξυλώδη βιομάζα φτάνει το 60 % - 80 % της συνολικής μάζας, ποσοστά υπολογισμένα σε ξηρή κατάσταση, μη λαμβάνοντας υπόψη και υπολογίζοντας το ποσοστό της βιομάζας σε υγρασία. Αποτέλεσμα αυτού, κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της καύσης το 80 % του βάρους της βιομάζας μετατρέπεται σε διάφορα αέρια και μόνο το 20 % του βάρους της βιομάζας σε στερεά εξανθρακώματα στα τελευταία στάδια της καύσης. Έτσι, όταν μια καύσιμη βιομάζα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά θα καταλήξει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς του να μετατραπεί γρήγορα στην αέρια φάση. Γι' αυτό είναι απαραίτητο ο θάλαμος καύσης να διαμορφώνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζει την πλήρη καύση των πτητικών συστατικών της βιομάζας. Επίσης, η ροή του αέρα καύσης συνιστά σημαντικό παράγοντα στην καύση των πτητικών και γι' αυτό το λόγο θα πρέπει και αυτή με τη σειρά της να προσαρμόζεται καταλλήλως παρέχοντας μεγαλύτερη παροχή μάζας στη δευτεροβάθμια ροή αέρα.

Περίσσεια αέρα

Στοιχειομετρική καύση είναι η τέλεια καύση. Κατά την στοιχειομετρική καύση το σύνολο του O_2 καίγεται προς CO_2 . Στην πράξη όμως σπάνια συναντάται τέλεια καύση. Για να εξασφαλισθεί η καύση ολόκληρης της ποσότητας του υπάρχοντος καυσίμου, είναι συνήθως απαραίτητη μία επιπλέον ποσότητα αέρα, η οποία

ονομάζεται περίσσεια αέρα (excess air). Η ποσότητα αυτή είναι απαραίτητη συνήθως λόγω της μη τέλει μίξης καυσίμου - αέρα, εξαρτάται δε από:

- Το είδος του καυσίμου
- Την ποιότητα του καυσίμου
- Τον βαθμό ανάμιξης καυσίμου - αέρα

Η περίσσεια αέρα δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$\lambda = L / L_0 \quad (3.4)$$

Όπου:

λ = περίσσεια αέρα

L = πραγματικά χρησιμοποιούμενος αέρας

L_0 = θεωρητικά αναγκαία ποσότητα αέρα

Από την άλλη πλευρά υπερβολική περίσσεια αέρα μειώνει την απόδοση. Οι απώλειες θερμότητας στα καυσαέρια, οι οποίες είναι και οι πιο βασικές, ελαχιστοποιούνται όταν υπάρχει στην καύση η μικρότερη δυνατή περίσσεια αέρα, σε σχέση πάντοτε με την στοιχειομετρική ποσότητα αέρα. Θα πρέπει να είναι συγκεκριμένη η ποσότητα αέρα, δηλαδή του οξυγόνου, για μια δεδομένη ποσότητα βιομάζας προκειμένου να επιτευχθεί η στοιχειομετρική καύση της. Στην περίπτωση αυτή ο λόγος του αέρα (λ) ισούται με 1. Όταν παρέχουμε περισσότερο αέρα από το στοιχειομετρικό τότε θα υπάρχουν ποσότητες οξυγόνου στα καυσαέρια και ο λόγος αέρα (λ) θα λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές της μονάδος. Πιο συγκεκριμένα, όταν το $\lambda = 2$ τότε για την καύση της βιομάζας χρησιμοποιείται ποσότητα αέρα διπλάσια από τη στοιχειομετρικά απαραίτητη (Loo and Korpejan, 2008).

3.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Μία καύση για να έχει υψηλό ποσοστό απόδοσης προϋποθέτει :

1. Υψηλή θερμοκρασία καύσης
2. Επαρκή χρόνο καύσης
3. Επαρκή περίσσεια οξυγόνου
4. Επαρκή ανάμιξη καύσιμης βιομάζας με αέρα καύσης

Από τη στιγμή που οι παραπάνω προϋποθέσεις πληρούνται, εξασφαλίζεται χαμηλό ποσοστό εκπομπών σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και σε άκαυστους υδρογονάνθρακες. Σκοπός του κάθε συστήματος καύσης βιομάζας είναι η εξασφάλιση της μεγαλύτερης δυνατής αξιοποίησης του διαθέσιμου καυσίμου που συνεπάγεται μια καύση με υψηλό ποσοστό απόδοσης. Λογικό επακόλουθο είναι όταν

ο βαθμός απόδοσης της καύσης είναι χαμηλός να έχουμε και μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση (Loo and Korpejan, 2008; Boman, 2005).

3.5 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΞΥΛΕΙΑΣ

Για την αξιοποίηση της βιομάζας ξυλείας με σκοπό την παραγωγή εγχώριας θερμότητας χρησιμοποιούνται οι κάτωθι τεχνολογίες:

- Τυπικό τζάκι (απόδοση 10-20%).
- Ενεργειακό τζάκι, για θέρμανση χώρων ή νερού (απόδοση 80-85%).
- Λέβητας ξύλου ή pellets, για κεντρική θέρμανση (απόδοση 70-90%).
- Σόμπα ξύλου ή pellets (απόδοση 90%)

(<http://energy.gov/energysaver/articles/wood-and-pellet-heating>).

Οι θερμικές ανάγκες μιας οικίας δύναται να καλυφθούν στο 100 % με τη χρήση συστημάτων αξιοποίησης βιομάζας. Αυτού του είδους οι τεχνολογίες για θέρμανση κτιρίων με βιομάζα ξυλείας μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- Ως μεμονωμένες μονάδες πηγής θερμότητας για τη θέρμανση ενός δωματίου.
- Ως μοναδική πηγή θέρμανσης της οικίας και για παροχή ζεστού νερού.
- Σε συνδυασμό με λέβητα πετρελαίου και για παροχή ζεστού νερού.

Τυπικό παραδοσιακό τζάκι

Τα τυπικά παραδοσιακά τζάκια που είναι χτιστά (εικόνα 3.2) είναι κατασκευασμένα από τούβλο ή πέτρα και διαθέτουν ένα πολύ μεγάλο άνοιγμα μπροστά από την περιοχή της φωτιάς που είναι σταθερή, καθώς επίσης και μια καπνοσύρτη στην καμινάδα για να περιορίσει αφενός τις απώλειες της θερμότητας στο εξωτερικό περιβάλλον όταν το τζάκι δεν χρησιμοποιείται και αφετέρου την είσοδο του αέρα μέσα στο δωμάτιο κατά την χρήση του τζακιού.



Εικόνα 3.2: Παραδοσιακό τζάκι

Η πλειοψηφία των παραδοσιακών τζακιών μπορεί να ζεσταίνουν τον χώρο γύρω από τον οποίο είναι τοποθετημένα, παρόλ' αυτά όμως απορροφούν ταυτόχρονα και τον υπάρχοντα ζεστό αέρα του δωματίου και τον διοχετεύουν προς το εξωτερικό περιβάλλον μέσω της καμινάδας, με αποτέλεσμα το σταδιακό κρύωμα των υπόλοιπων δωματίων του σπιτιού (εικόνα 3.3). Σαν συνέπεια αυτού, πολλά παραδοσιακά τζάκια τροποποιήθηκαν εγκαθιστώντας μικρές περσίδες ή πόρτες προκειμένου να μειωθεί το ποσοστό του αέρα καύσης που προσλαμβάνεται κατά τη χρήση. Παρ' όλες τις προσπάθειες αυτές, εξακολουθεί ένα μεγάλο μέρος της θερμότητας παραγόμενο από τα παραδοσιακά τζάκια να χάνεται στα καυσαέρια και μέσα από την τοιχοποιία με την έναρξη της καύσης του ξύλου, συνεπάγοντας τη χαμηλή τους απόδοση που φτάνει το 20-25%.



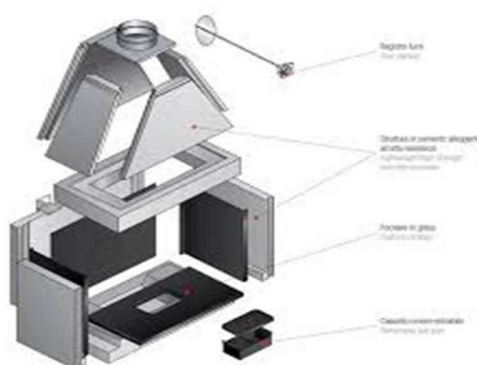
Εικόνα 3.3: Γραφική απεικόνιση της λειτουργίας ενός παραδοσιακού τζακιού

Η καύση του ξύλου στα παραδοσιακά τζάκια λαμβάνει χώρα σε ανοιχτό χώρο, επιτυγχάνοντας έτσι μια ατελή καύση που επιφέρει ως αποτέλεσμα την παραγωγή επιβλαβών αερίων επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Μια τέτοιου είδους ατελή καύση παράγει μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οξειδία του αζώτου (NO_x), οξειδία του θείου (SO_x), πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) και αιωρούμενα σωματίδια (PM). Ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών (US Environmental Protection Agency), διεξήγαγε μια σειρά μετρήσεων που έδειξαν ότι σε μια οικία που χρησιμοποιεί παραδοσιακό τζάκι ως μέσο θέρμανσης, οι προσμίξεις των αερίων στο εσωτερικό της είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτές στον εξωτερικό αέρα. Οι μετρήσεις αυτές κατέδειξαν επίσης ότι και οικίες που βρίσκονται πλησίον των οικιών με τζάκια για θέρμανση,

επιβαρύνονται εξίσου από τις εκπομπές αυτών των αερίων μέχρι και 70%. Το κόστος ενός παραδοσιακού τζακιού κυμαίνεται περίπου από 1.200 έως 1.800 € (<http://www.estianet.gr>).

Προκατασκευασμένο τζάκι από μαντέμι

Τα προκατασκευασμένα τζάκια, όπως το λέει και το όνομά τους (εικόνα 3.4) αποτελούνται από πυρίμαχα υλικά σχεδιασμένα να συνδέονται το ένα με το άλλο στο χώρο τοποθέτησης του τζακιού. Αποτελούνται από μεταλλικά φύλλα και βάσεις ή από μαντέμι, που φέρουν στο εσωτερικό τους επένδυση από πυρότουβλα και περιβάλλονται από φύλλα χάλυβα με χώρους για την κυκλοφορία του αέρα. Χάρη στο γεγονός ότι είναι συναρμολογούμενα, κερδίζεται πολύς χρόνος κατά την κατασκευή τους. Ο ελκυσμός τους είναι ιδιαίτερα καλός και τα σχέδια είναι αρκετά ώστε να καλύψουν τις περισσότερες ανάγκες των καταναλωτών. Κάποια από τα προκατασκευασμένα τζάκια έχουν πόρτες που εφαρμόζουν για καλύτερη απόδοση, ωστόσο και πάλι η απόδοσή τους σε θερμότητα παραμένει στα ίδια επίπεδα με αυτήν των παραδοσιακών τζακιών.



Εικόνα 3.4: Προκατασκευασμένο τζάκι από μαντέμι

Ενεργειακό τζάκι και ενεργειακή εστία

Το ενεργειακό τζάκι (εικόνα 3.5) και η ενεργειακή εστία (εικόνα 3.6) αποτελούν συστήματα αξιοποίησης του μεγαλύτερου ποσοστού θερμότητας από την καύση του ξύλου διοχετεύοντάς την μέσω ειδικού μηχανισμού στον εσωτερικό χώρο. Όσον αφορά το βαθμό απόδοσής τους σε σχέση με τα παραδοσιακά τζάκια, είναι κατά

πολύ μεγαλύτερος φτάνοντας το 80-85%, και αυτό λόγω του θαλάμου δευτερογενούς καύσης.



Εικόνα 3.5: Ενεργειακό τζάκι



Εικόνα 3.6: Ενεργειακή εστία

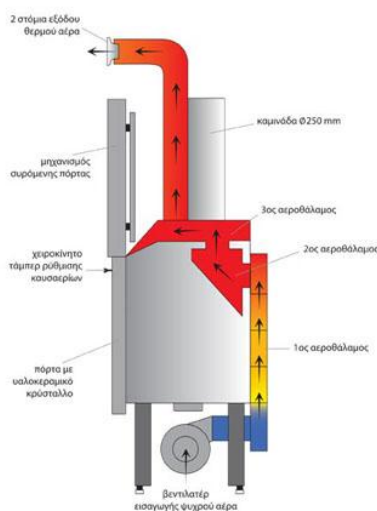
Αυτό το είδος τζακιού είναι πολύ οικονομικό όσον αφορά την κατανάλωση ξυλείας καθώς καίει περίπου 2 kg ξύλα την ώρα. Ο λόγος αυτός αποτέλεσε την αιτία μετατροπής πολλών παραδοσιακών τζακιών σε ενεργειακά, συνεπάγοντας την οικονομία στα καυσόξυλα και τη βελτίωση του βαθμού ενεργειακής απόδοσης. Άλλο χαρακτηριστικό των ενεργειακών τζακιών αποτελεί η περιορισμένη εκπομπή των καυσαερίων. Καθοριστικός παράγοντας για τη μειωμένη αυτή εκπομπή καυσαερίων αποτελεί η δευτερογενή καύση, κατά την οποία καίγονται μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα που παράχθηκαν κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς καύσης. Υπάρχει δυνατότητα ελέγχου της καύσης σύμφωνα με τη θερμοκρασία που επιθυμούμε αλλά και καλύτερη ασφάλεια, εξαιτίας της πόρτας που καλύπτει την περιοχή καύσης. Η θερμότητα μεταδίδεται στο χώρο μέσω μηχανικής ή φυσικής ροής. Όταν η πόρτα του ενεργειακού τζακιού που είναι από πυρίμαχο τζάμι είναι κλειστή, τότε επιτυγχάνεται και η μέγιστη απόδοσή του. Ωστόσο έχει τη δυνατότητα κάποιος εάν το επιθυμεί να χρησιμοποιήσει το ενεργειακό τζάκι και με ανοιχτή την

πόρτα, προκειμένου να απολαύσει τη θέα της φωτιάς, το ψήσιμο και γενικά τις όποιες απολαύσεις ενός αντίστοιχου παραδοσιακού τζακιού. Τέλος, μπορεί να ενσωματωθεί με μεγάλη ευκολία στη θέση του παραδοσιακού τζακιού.

Τα ενεργειακά τζάκια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

A) Ενεργειακό τζάκι αέρα (εικόνα 3.7)

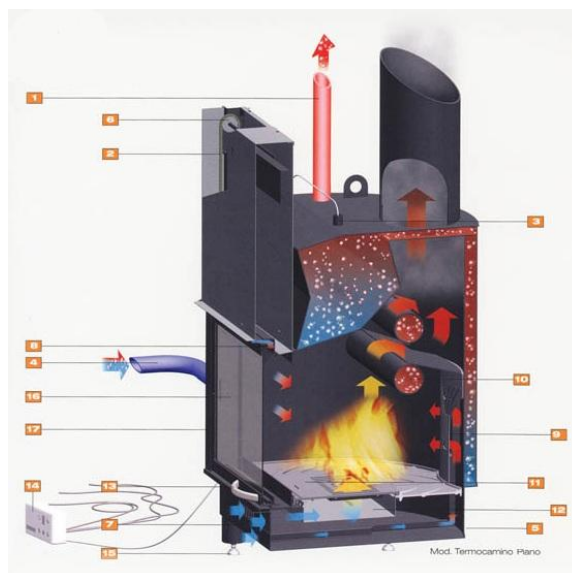
Το τζάκι αυτού του είδους λειτουργεί ως αερόθερμο, εκμεταλλευόμενο τη θερμότητα που παράγεται στο χώρο καύσης και διοχετεύοντας θερμό αέρα μέσω των αεραγωγών και των περσίδων στο χώρο. Έχει σημειωθεί ότι αυτού του είδους τα τζάκια ζεσταίνουν έως και τέσσερις φορές περισσότερο απ' ό,τι τα τζάκια με πυρότουβλο. Ο μηχανισμός ρύθμισης της παροχής του εξωτερικού αέρα που διαθέτουν, έχει τη δυνατότητα να αυξομειώνει την ένταση της φλόγας και ακολούθως την ένταση της θέρμανσης, γεγονός που συμβάλλει στην μεγαλύτερη απόδοσή του. Μια ακόμη δυνατότητα που διαθέτουν είναι ότι μπορούν να εκμεταλλευτούν τις επιφάνειες που βρίσκονται στο πίσω μέρος της εστίας και έτσι να δημιουργήσουν κύκλωμα αέρα. Σαν αποτέλεσμα αυτού είναι η διοχέτευση στο κάτω μέρος της εστίας, ψυχρού, υγραποποιημένου, καθαρού αέρα ο οποίος στη συνέχεια θερμαίνεται στο πίσω μέρος του τζακιού και διοχετεύεται μέσω αεραγωγών στο χώρο που βρίσκεται το τζάκι ή ακόμη και σε άλλους χώρους.



Εικόνα 3.7: Λειτουργία ενεργειακού τζακιού αέρα

B) Ενεργειακό τζάκι νερού (εικόνα 3.8)

Το τζάκι αυτού του είδους λειτουργεί ως αυτόνομη και πλήρη μονάδα παραγωγής ζεστού νερού διοχετευόμενο στα θερμαντικά σώματα ή υποδαπέδια για τη θέρμανση όλων των χώρων μιας οικίας. Επικαλούνται και ως τζάκια καλοριφέρ και βασική τους λειτουργία είναι η διοχέτευση της ενέργειας που παράγεται από την καύση της ξυλείας στο νερό. Αναφορικά με τη λειτουργία της (άναμμα, χρήση και συντήρηση) είναι παρόμοια με εκείνη ενός παραδοσιακού τζακιού. Με τη βοήθεια ενός κυκλοφορητή, το ζεστό νερό μεταφέρεται στα σώματα καλοριφέρ προσδίδοντας ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας στους χώρους μιας κατοικίας και ταυτόχρονα ζεστό νερό προς χρήση. Για χώρους μεγαλύτερους των 200 m², τα τζάκια καλοριφέρ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μοναδικές πηγές θέρμανσης. Η λειτουργία της θέρμανσης μπορεί να είναι αυτόνομη ή ακόμη και συμπληρωματική με την κεντρική θέρμανση, σε συνδυασμό με τον λέβητα πετρελαίου (Ενεργειακό Γραφείο Κυπρίων Πολιτών, 2010).



Εικόνα 3.8: Ενεργειακό τζάκι νερού

Ο πίνακας που ακολουθεί καταγράφει τις διαφορές μεταξύ ενός παραδοσιακού και ενός ενεργειακού τζακιού με βάση τα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 3.1: Διαφορές παραδοσιακού-ενεργειακού τζακιού

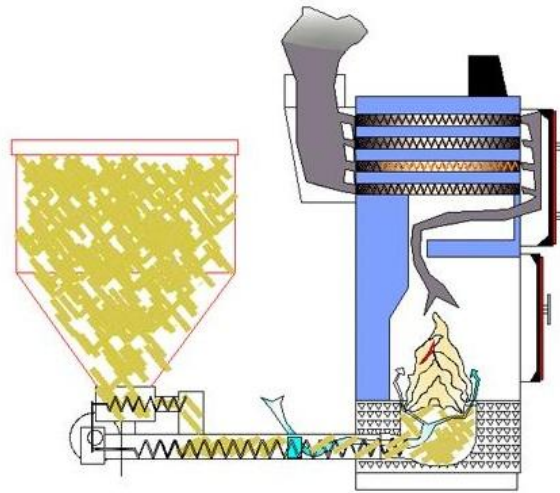
Παραδοσιακά τζάκια ανοιχτού τύπου	Ενεργειακά τζάκια κλειστού τύπου
Ζεσταίνουν τοπικά μέχρις εκεί που φτάνει η ακτινοβολία τους	Διανέμουν ζεστό αέρα σε όλο το χώρο ή ακόμη ζεστό νερό σε όλη την οικία
Η καμινάδα ρουφάει το ζεστό αέρα του σπιτιού με αποτέλεσμα να το κρυώνει	Η κλειστή πόρτα εμποδίζει την έξοδο του αέρα από την καμινάδα
Μεγάλη και μη ελεγχόμενη κατανάλωση ξύλων	Μικρή και ελεγχόμενη κατανάλωση ξύλων
Αξιοποιούν το 15-30% της θερμογόνου απόδοσης του ξύλου	Αξιοποιούν το 70-85% της θερμογόνου απόδοσης του ξύλου
Εκπομπή επικίνδυνων αερίων σε μεγάλες ποσότητες	Περιορισμένη εκπομπή ρύπων
Επικίνδυνα για περίπτωση φωτιάς	Ασφαλή για περίπτωση φωτιάς
Κόστος ανά kwh: 0,12 €/kW	Κόστος ανά kwh: 0,05 €/kWh
Κόστος ξυλείας: 2.160 €/έτος	Κόστος ξυλείας: 900 €/έτος
Κόστος αγοράς: 1.500 €	Κόστος αγοράς: 3.200€

Τα ενεργειακά τζάκια κάθε είδους τύπου οφείλουν να κατασκευάζονται με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN 13240:2001 και EN 13229:2001 τα οποία βρίσκονται κάτω από την οδηγία 89/106/EK (CPD) για τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές και εναρμονίζονται πλήρως με αυτή από την 1.7.2007. Ένα τζάκι θεωρείται ενεργειακό όταν είναι κλειστό, πληρεί όλες τις προδιαγραφές που πιστοποιούνται γραπτά από τους κατασκευαστές και συνοδεύεται από διεθνείς πιστοποιήσεις. Είναι απαραίτητη η αναγραφόμενη απόδοση σε kW, ο βαθμός απόδοσης, η κατανάλωση των ξύλων, το βάρος, καθώς επίσης θα ήταν επιθυμητό και η αναγραφή της εκπομπής των ρύπων. Πολλές φορές ενεργειακά τζάκια που δεν φέρουν πιστοποίηση προκαλούν περισσότερα προβλήματα από ότι τα ανοιχτού τύπου τζάκια

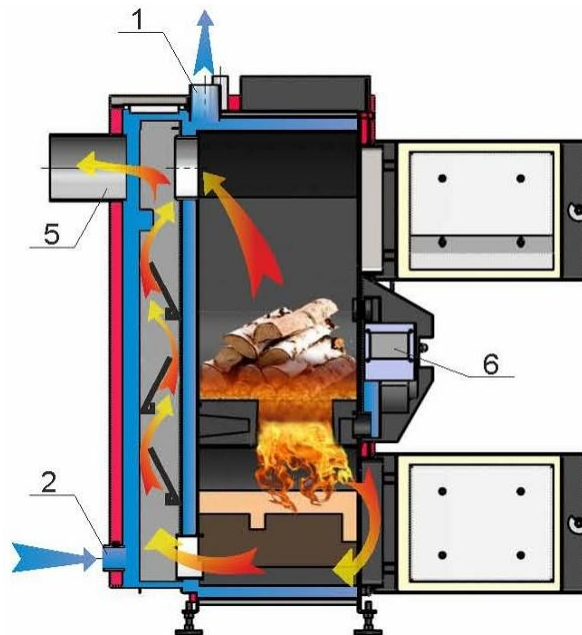
Λέβητας ξύλου ή pellets

Οι λέβητες αυτοί είναι συσκευές σύγχρονες, υψηλής τεχνολογίας που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τα τεμαχίδια ξύλου (wood chips) (εικόνα 3.12), το πυρηνόξυλο (εικόνα 3.11), τα συσσωματώματα βιομάζας (pellets) (εικόνα 3.9) και τα τεμάχια από ξύλα (εικόνα 3.10). Τροφοδοτούνται αυτόματα και λειτουργούν σε υψηλές

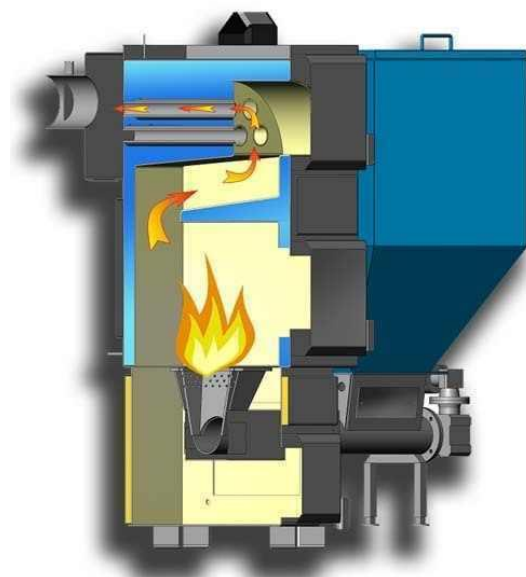
θερμοκρασίες, με ελεγχόμενη παροχή αέρα που ρυθμίζεται ηλεκτρονικά και μπορούν να αποδώσουν μέχρι και το 90% της ενέργειας της καύσης του ξύλου.



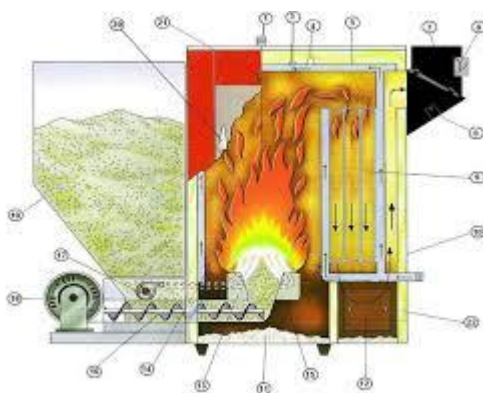
Εικόνα 3.9: Λέβητας pellets



Εικόνα 3.10: Λέβητας ξύλου



Εικόνα 3.11: Λέβητας πυρηνόξυλου



Εικόνα 3.12: Λέβητας wood-chips

Ως προς τον τρόπο λειτουργίας τους, όλοι οι τύποι λεβήτων έχουν ακριβώς τον ίδιο ανεξάρτητα από το καύσιμο που χρησιμοποιούν. Με τη βοήθεια ενός σύγχρονου καυστήρα, το καύσιμο υλικό οδηγείται στο θάλαμο που καίγεται και ζεσταίνει το νερό του λέβητα που στη συνέχεια μέσω ενός δικτύου σωληνώσεων θα μεταβεί στα θερμαντικά σώματα που υπάρχουν στους εσωτερικούς χώρους μιας οικίας. Οι λέβητες αυτοί είναι σύγχρονοι και έχουν τη δυνατότητα να ζεστάνουν όλους τους χώρους γρήγορα, εύκολα και κυρίως οικονομικά. Μπορούν να λειτουργήσουν ως η βασική πηγή ενέργειας ή σε παράλληλη σύνδεση με το λέβητα της κεντρικής θέρμανσης πετρελαίου. Βασικά τους πλεονεκτήματα αποτελούν η εξοικονόμηση της ενέργειας μέσω του ζεστού νερού που παράγεται, η μη παραγωγή ορατού καπνού και

το γεγονός ότι οι εκπομπές τους είναι πολύ χαμηλές, όσο αυτές ενός λέβητα φυσικού αερίου. Στα αρνητικά τους συγκαταλέγονται η ανάγκη αποθηκευτικού χώρου και η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης.

Στις μέρες μας διατίθενται στην αγορά, πιο εξελιγμένοι τεχνολογικά λέβητες που διαθέτουν αυτόματη λειτουργία και αυτόματο σύστημα για τον καθαρισμό των εναλλακτών θερμότητας και την απομάκρυνση της στάχτης. Κάποιοι λέβητες μάλιστα έχουν τη δυνατότητα να συμπίεσουν τη στάχτη, καθιστώντας έτσι το καθάρισμα αναγκαίο περίπου δύο φορές το χρόνο. Όσον αφορά το λέβητα με καύσιμη ύλη τα pellets, η τροφοδοσία γίνεται μια φορά τη μέρα, ενώ στην περίπτωση του λέβητα με ξύλο η τροφοδοσία γίνεται 3-4 φορές τη μέρα και όχι αυτόματα. Ανάλογα με το μέγεθος του λέβητα, διαθέτει και τον αντίστοιχο αποθηκευτικό χώρο ο οποίος παρέχει δυνατότητα αυτονομίας για 10 - 30 ημέρες. Η αποδιδόμενη ενέργεια του λέβητα ξύλου ή pellets είναι 18.000 kcal/h-150.000 kcal/h ανάλογα και με το μέγεθος του λέβητα. Ο λέβητας pellet διαθέτει ακόμη μία εφαρμογή, αυτή του αισθητήρα ελέγχου του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ο οποίος εξασφαλίζει τη βέλτιστη παροχή αέρα και έτσι ρυθμίζει και την ποιότητα της καύσης. Ένας λέβητας ξύλου κοστολογείται περίπου στα 2.500 €, ενώ ένας αυτοματοποιημένος λέβητας με pellets γύρω στα 4.500 €. Με το πέρασμα του χρόνου και λόγω της μεγάλης ζήτησης και της ανάπτυξης της τεχνολογίας, η αγορά προσπαθεί ολοένα και περισσότερο να βελτιώσει την απόδοση των λεβήτων και να μειώσει τις απώλειες θερμότητάς της. Βασιζόμενοι στην τεχνολογία και στην τεχνογνωσία, οι λέβητες κατασκευάζονται από ανθεκτικά υλικά συνδυασμένα και με αλλά με σκοπό τη βέλτιστη δυνατή λειτουργία τους, τη μακροζωία της συσκευής, την οικονομία σε καύσιμα υλικά και τη μείωση των αέριων ρύπων (Wiinikka and Gebart, 2004).

Σόμπα ξύλου ή pellets

Σε αντίθεση με τους λέβητες που εγκαθίστανται σε μέρος του σπιτιού που δεν είναι εμπόδιο για τους ένοικους, οι σόμπες ξύλου ή pellets τοποθετούνται στο δάπεδο. Δεν διαφέρει σε τίποτα από έναν παραδοσιακό τρόπο θέρμανσης. Επί το πλείστον κατασκευάζονται από χυτοσίδηρο και ο σχεδιασμός τους είναι τέτοιος που επιτρέπει τη χρήση καυσόξυλων μήκους 25-38 εκ. Μέσω κινούμενου διαφράγματος, μπορεί να ρυθμιστεί χειροκίνητα η παροχή του αέρα στο θάλαμο καύσης, για τον έλεγχο της έντασης καύσης.

Οι απλές σόμπες ξύλου (εικόνα 3.13) διαθέτουν τρεις θύρες. Η μία πόρτα χρειάζεται

για την τοποθέτηση των καυσόξυλων, η μεσαία για τον καθαρισμό της σχάρας και η τρίτη για την απομάκρυνση της στάχτης. Το κύριο μειονέκτημά της είναι ότι δε μπορεί να κάνει διαχωρισμό πρωτογενούς και δευτερογενούς καύσης, με αποτέλεσμα η απόδοσή τους να κυμαίνεται από 30 έως 60 %. Επιπλέον, η τροφοδοσία του ξύλου γίνεται χειρωνακτικά και η θερμοκρασία δεν μπορεί να είναι υπό έλεγχο.



Εικόνα 3.13: Σόμπα ξύλων

Εκτός των παραπάνω σομπών υπάρχουν στην αγορά και οι ενεργειακές σόμπες ξύλου κατασκευασμένες από χάλυβα διπλών τοιχωμάτων με ειδικά θερμοανθεκτικά υλικά στην εστία, καλά μονωμένες, ώστε να αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Η οικονομία στο καύσιμο είναι μεγάλη καθώς η απόδοσή τους κυμαίνεται από 80- 90%. Επιπλέον πλεονεκτήματα αποτελούν το μικρό κόστος που έχει σε σχέση με τα άλλα συστήματα θέρμανσης, η εύκολη εγκατάσταση και η φιλικότητα προς το περιβάλλον. Οι σόμπες pellets έχουν τη δυνατότητα ελέγχου της θερμότητας (εικόνα 3.14) και έτσι είναι κατάλληλες για συνεχή χρήση. Είναι πιο εύκολες στη χρήση και πιο αποτελεσματικές συγκριτικά με τις συμβατικές συσκευές καύσης ξύλου. Κάθε σόμπα pellet έχει χώρο αποθήκευσης για 50 kg pellets στο πίσω μέρος της και η φόρτωση του καυσίμου στο θάλαμο καύσης γίνεται χειρωνακτικά. Μέσω ενός ανεμιστήρα είναι δυνατός ο έλεγχος της πρωτογενούς και δευτερογενούς καύσης των αερίων με αποτέλεσμα η απόδοσή τους να φτάνει μέχρι και το 90% της ενέργειας από την καύση του ξύλου. Η αυτονομία που προσφέρει ο χώρος αποθήκευσης της συσκευής είναι από 18 μέχρι 32 ώρες, ενώ η απόδοση της σόμπας υπολογίζεται σε 6.000 kcal/h- 12.000 kcal/h. Ανάλογα με τη συσκευή, υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της ποιότητας της καύσης μέσω ενός αισθητήρα ελέγχου CO, ο οποίος εξασφαλίζει και τη βέλτιστη παροχή αέρα για πιο αποδοτική καύση. Συνήθως οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται περισσότερο σε λέβητες απ'ότι σε σόμπες pellets εξαιτίας του κόστους τους. Στην

αγορά οι σόμπες ξύλου ή pellets διατίθενται από 700€ και πάνω (Persson et al., 2009; Persson et al., 2005).



Εικόνα 3.14: Σόμπα pellets

3.6 ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Κατά τη διάρκεια της καύσης βιομάζας, είναι πιθανόν διάφορες πτητικές ουσίες που δεν έχουν καεί να διαφύγουν μέσω της καπνοδόχου, λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης τους είναι μεγαλύτερη από αυτή του τζακιού. Οι πτητικές αυτές ουσίες επικάθονται σταδιακά στην εσωτερική πλευρά της καπνοδόχου και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να αναφλεγούν εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα και της χαμηλής υγρασίας τους. Για τον παραπάνω λόγο θα πρέπει η τοποθέτηση μιας καπνοδόχου να μην δημιουργεί γωνίες ή διαβαθμίσεις έτσι ώστε να αποφευχθεί μία πιθανή συγκέντρωση επικαθίσεων στα σημεία αυτά. Συνεπώς θα πρέπει να διασφαλίζεται η έξοδος της καπνοδόχου τόσο στις παραδοσιακές όσο και στις ενεργειακές εστίες. Ωστόσο η εγκατάσταση μιας παραδοσιακής ή ενεργειακής εστίας δεν είναι εφικτή όταν πρόκειται για διαμερίσματα ή εφραπτόμενα σπίτια χωρίς δυνατότητα εξόδου της καπνοδόχου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τοποθέτηση των φουγάρων δεν επιτρέπεται στις εξής κάτωθι περιπτώσεις:

- σε κλιμακοστάσια και διαδρόμους που καθίστανται δρόμοι διαφυγής
- κοντά σε εύφλεκτα υλικά οικοδομής όπως είναι το πλαστικό, το ξύλο, και η πολυστερίνη
- κοντά σε εύφλεκτα ή εκρηκτικά υλικά όπως οι δεξαμενές καυσίμων

Επιπλέον, τα φουγάρα δεν θα πρέπει να εφάπτονται σε δομικά υλικά μιας οικίας και

τα εξωτερικά θα πρέπει να μονώνονται για να περιορίζεται η υγραποίηση των καπναερίων. Τέλος, όλα τα ενεργειακά συστήματα τύπου τζάκι-λέβητα οφείλουν να κατασκευάζονται σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN 13240:2001 και EN 13229:2001 τα οποία βρίσκονται κάτω υπό την οδηγία 89/106/EK (CPD) για τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές και εναρμονίζονται πλήρως με αυτή από την 1.7.2007.

3.7 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΟΦΕΛΟΣ

Η βιομάζα προτιμάται ως καύσιμη ύλη για θέρμανση καθώς συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η καύση της έχει μηδενικό ισοζύγιο CO₂ και άρα δε συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού οι ποσότητες του CO₂ που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της καύσης της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της. Ωστόσο όταν πρόκειται για την καύση της βιομάζας σε μικρές εφαρμογές, οι εκπομπές από την καύση της μπορεί να επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα μιας οικίας και σε αυτό πάνω θα πρέπει να δίνεται η δέουσα προσοχή και να γίνονται οι κατάλληλες ενέργειες. Η χρήση των ενεργειακών τζακιών που είναι σαφώς αποδοτικότερα αντιμετωπίζουν αποτελεσματικά το προαναφερθέν πρόβλημα καθώς επικρατούν καλύτερες συνθήκες καύσης. Όσον αφορά την επιλογή της καύσιμης ύλης, όταν αυτή είναι τα συσσωματώματα (pellets) υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα. Πρωτίστως δεν απαιτείται για τη δημιουργία τους η κοπή των δέντρων καθώς παρασκευάζονται από τα κατάλοιπα των ξυλουργικών και υλοτομικών διαδικασιών. Η καύση των pellets συμβάλλει στη μείωση των δασικών αποβλήτων από την παραγωγή ξυλείας και από τη βιομηχανία επίπλων. Επιπλέον δεν χρησιμοποιούνται καθόλου πρόσθετα ή άλλες χημικές ουσίες προκειμένου να παραταθεί ο χρόνος καύσης τους ή να καίγονται πιο αποτελεσματικά και τέλος τα pellets δεν βγάζουν καπνό και δεν εκλύουν επικίνδυνα αέρια κατά την καύση τους.

3.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΗΣ

Σε μία ηλεκτροπαραγωγό μονάδα καύσης βιομάζας για να επιλεγεί και εφαρμοστεί η κατάλληλη τεχνολογία καύσης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω τέσσερις παράμετροι:

1. Το κόστος κατασκευής της μονάδας
2. Τα χαρακτηριστικά της διαθέσιμης καύσιμης βιομάζας

3. Οι εκλυόμενοι ρύποι
4. Η θερμοκρασία του ατμού που πρέπει να παράγεται

3.9 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

1. Ξήρανση βιομάζας πριν την εισαγωγή της στο θάλαμο καύσης

Επειδή το κόστος για την εγκατάσταση και τη λειτουργία της διάταξης ξήρανσης της βιομάζας πριν την εισαγωγή της στο θάλαμο καύσης είναι αρκετά υψηλό, θα πρέπει προηγουμένως να μελετηθεί τεχνοοικονομικά για να αποδειχθεί το κατά πόσον είναι συμφέρουσα η ενέργεια αυτή με βάση την αύξηση της παραγωγικότητας της μονάδας. Συνήθως η ξήρανση της βιομάζας καθίσταται συμφέρουσα μόνο όταν η απαιτούμενη ροή θερμού αέρα μπορεί να εξασφαλιστεί με χαμηλό ή και μηδενικό ακόμα κόστος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η χρήση των ηλιακών συστημάτων για την παραγωγή θερμού αέρα και η αξιοποίηση του θερμού αέρα που παράγεται από τη συμπύκνωση - ψύξη των καυσαερίων. Στις περισσότερες εφαρμογές η ξήρανση σωρών βιομάζας με την έκθεσή τους στον ατμοσφαιρικό αέρα για κάποιους μήνες δεν είναι συμφέρουσα εξαιτίας της μικροβιολογικής αποδόμησης που μειώνει το ποσοστό της ξηρής καύσιμης ύλης της βιομάζας με ρυθμό 1 % - 2 % το μήνα. Υπάρχουν ωστόσο και πλεονεκτήματα από την ξήρανση της βιομάζας και αυτά έχουν να κάνουν με τη μείωση του απαραίτητου χώρου για την αποθήκευσή της και τη μείωση της απώλειας της ξηρής καύσιμης ύλης της βιομάζας λόγω της μικροβιολογικής αποδόμησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής της (<http://www.hydroscot-services.co.uk/drying-biomass>).

2. Μείωση της περιεκτικότητας σε O₂ των καυσαερίων

Η αύξηση του βαθμού απόδοσης ενός λέβητα καύσης επιτυγχάνεται με τη μείωση της περισσειας αέρα καύσης, συνεπώς και την ολοκληρωμένη καύση των σωματιδίων βιομάζας, με αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των καυσαερίων (Menghini et al., 2007).

3. Συμπύκνωση των καυσαερίων

Η συμπύκνωση των καυσαερίων οδηγεί σε έναν αποτελεσματικό τρόπο ανάκτησης της θερμότητας από τα καυσαέρια. Μια διάταξη συμπύκνωσης μπορεί να ανακτήσει

έως και το 20 % του ποσοστού της θερμικής ενέργειας της βιομάζας που εισάγεται στη διάταξη καύσης. Επιπλέον, έχει τη δυνατότητα να απαλείψει έως και το 40 % -75 % των αιωρούμενων σωματιδίων που περιέχονται στη ροή των καυσαερίων. Τέλος, όταν επικρατούν χαμηλές εξωτερικές θερμοκρασίες, μπορεί να αποτρέψει την ανεπιθύμητη συμπύκνωση των καυσαερίων στην καμινάδα (Demirbas, 2004).

Κατά τη διάρκεια της καύσης της βιομάζας η θερμότητα που παράγεται διαδίδεται με τρεις τρόπους και μηχανισμούς:

- α) Με αγωγιμότητα
- β) Με ακτινοβολία
- γ) Με μεταφορά

3.10 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΠΟ ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο ισχύουν τα παρακάτω εξής πρότυπα (4):

EN 303-5 για λέβητες θέρμανσης ≤ 300 kW

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (CEN) υιοθέτησε το πρότυπο EN 303-5 στις 12-11-1998. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό οι λέβητες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, θέτοντας ελάχιστα όρια για την απόδοσή τους καθώς και όρια εκπομπών για τους λέβητες που καίνε στερεά καύσιμα (Verma et al., 2011; Oravainen, 2000).

Οι ελάχιστες απαιτήσεις για την απόδοση ανά κλάση ορίζονται ως εξής:

$$\text{Κλάση 1} = 47 + 6 \log Q_n$$

$$\text{Κλάση 2} = 57 + 6 \log Q_n$$

$$\text{Κλάση 3} = 67 + 6 \log Q_n$$

όπου Q_n είναι η ονομαστική ισχύς του λέβητα (kW).

Για παράδειγμα, αν η ονομαστική ισχύς του λέβητα είναι 20 kW, οι απαιτήσεις για ελάχιστη απόδοση ανά κλάση είναι:

$$\text{Κλάση 1: } 54,8\%$$

$$\text{Κλάση 2: } 64,8\%$$

$$\text{Κλάση 3: } 74,8\%$$

Πίνακας 3.2: Κατηγορίες καυσίμου, ισχύς και όρια εκπομπών για τους λέβητες με στερεά καύσιμα σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 303-5.

Τροφοδοσία καυσίμου	Καύσιμο	Ισχύς (kW)	Όρια εκπομπών								
			CO (mg/m ³ , 10% O ₂)			OGC (mg/m ³ , 10% O ₂)			Σωματίδια (mg/m ³ , 10% O ₂)		
			Κλάση 1	Κλάση 2	Κλάση 3	Κλάση 1	Κλάση 2	Κλάση 3	Κλάση 1	Κλάση 2	Κλάση 3
Χειροκίνητη	Βιομάζα	<50	25000	8000	5000	2000	300	150	200	180	150
		50-150	12500	5000	2500	1500	200	100	200	180	150
		150-300	12500	2000	1200	1500	200	100	200	180	150
	Ορυκτό	<50	25000	8000	5000	2000	300	150	180	150	125
		50-150	12500	5000	2500	1500	200	100	180	150	125
		150-300	12500	2000	1200	1500	200	100	180	150	125
Αυτόματη	Βιομάζα	<50	15000	5000	3000	1750	200	100	200	180	150
		50-150	12500	4500	2500	1250	150	80	200	180	150
		150-300	12500	2000	1200	1250	150	80	200	180	150
	Ορυκτό	<50	15000	5000	3000	1750	200	100	180	150	125
		50-150	12500	4500	2500	1250	150	80	180	150	125
		150-300	12500	2000	1200	1250	150	80	180	150	125

* OGC = Organic Gaseous Compounds

Εκτός του προτύπου αυτού, ισχύουν και άλλα τέσσερα πρότυπα για μικρές οικιακές εφαρμογές βιομάζας και είναι τα ακόλουθα:

EN 13 240: για θερμάστρες που καίνε στερεά καύσιμα (Verma et al., 2011).

EN 13 229 και **EN 12 815:** για οικιακές εστίες μαγειρέματος που χρησιμοποιούν στερεά καύσιμα.

EN 12 809: για αυτόνομους οικιακούς λέβητες ισχύος κάτω των 50 kW (Verma et al., 2009).

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί, έχει προκύψει πως ένας σύγχρονος λέβητας με καύσιμη ύλη τα pellets, εκλύει περίπου 30 φορές λιγότερα σωματίδια απ' ότι ένα παραδοσιακό τζάκι, ανά μονάδα βάρους καυσίμου. Το στοιχείο αυτό αποτέλεσε την αιτία να αρθεί και να αντικατασταθεί η υπουργική απόφαση που ίσχυε από το 1993 μέχρι το 2011 και απαγόρευε τη χρήση της βιομάζας για θέρμανση στο Λεκανοπέδιο Αττικής και στο Νομό Θεσσαλονίκης. Ένα παράδειγμα για να τονιστεί η μεγάλη διαφορά ανάμεσα σε έναν λέβητα με pellets και σε ένα παραδοσιακό τζάκι είναι το εξής: μια πολυκατοικία 30 διαμερισμάτων που θερμαίνεται από ένα κεντρικό

λέβητα ο οποίος καίει pellets, εκλύει τα ίδια μικροσωματίδια με ένα απλό τζάκι, το οποίο όμως θερμαίνει μόνον ένα δωμάτιο. Από περιβαλλοντικής άποψης, η συμβολή της βιομάζας είναι πολύ σημαντική καθώς αποτρέπει τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα και έτσι καταπολεμά και τις κλιματικές αλλαγές.

Ο παρακάτω πίνακας εστιάζει στην παράμετρο αυτή.

Πίνακας 3.3: Τρόποι θέρμανσης και εκπομπές τους σε CO₂

Τρόπος θέρμανσης	Εκπομπές CO ₂ [Kg/GJ]
Πετρέλαιο	74
Αέριο	56
Ηλεκτρισμός*	278
Βιομάζα	0

* Με βάση το σημερινό ενεργειακό μείγμα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα από το 2011 ίσχυσε σχετική νομοθεσία που επιτρέπει τη χρήση κεντρικών συστημάτων θέρμανσης κτιρίων και νερού με σύγχρονα συστήματα βιομάζας σε όλη την επικράτεια εναρμονισμένα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 303-5 για λέβητες θέρμανσης με βιομάζα που ισχύει στις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες.

Για τις νέες εγκαταστάσεις θέρμανσης του άρθρου 1, οι οποίες χρησιμοποιούν καύσιμα στερεής βιομάζας θα πρέπει να πληρούνται κατ' ελάχιστο τα όρια απόδοσης και τα ανώτατα όρια εκπομπών ρύπων του προτύπου ΕΛΟΤ EN 303.05, σύμφωνα με την κλάση 3 (Πίνακας 3.4) (ΦΕΚ 239/Β/2000).

Πίνακας 3.4: Βαθμός απόδοσης, ισχύς και οριακές τιμές εκπομπών ρύπων για λέβητες με στερεά καύσιμα βιομάζας σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 303-5.

Μέθοδος τροφοδοσίας	Ονομαστική ισχύς	Οριακές τιμές εκπομπών ρύπων (εκφρασμένες σε mg/m ³ και ανηγμένες σε 10 % O ₂) [τιμές εκφρασμένες σε ppm και ανηγμένες σε 10 % O ₂]				Βαθμός Απόδοσης
		CO	OGC (Ολικός αέριος οργανικός άνθρακας)	Σωματίδια	NO _x (εκφρασμένα ως NO ₂)	
Χειροκίνητη	< 50	5000 [4000]	150 [91]	150	340 [166]	η = 67 + 6log Qn, όπου Qn είναι η ονομαστική ισχύς του λέβητα σε kW.
	50 - 150	2500 [2000]	100 [61]	150		

	150 - 300	1200 [960]	100 [61]	150
Αυτόματη	< 50	3000 [2400]	100 [61]	150
	50 - 150	2500 [2000]	80 [49]	150
	150 - 300	1200 [960]	80 [49]	150

Μία επιπλέον ουσιαστική παράμετρος είναι αυτή της τοξικότητας των εκλυόμενων μικροσωματιδίων. Στις μέρες μας οι καυστήρες βιομάζας στην ουσία υποκαθιστούν τους καυστήρες πετρελαίου. Και τα δύο είδη καυστήρων παράγουν μικροσωματίδια. Το μέγεθος όμως και η τοξικότητα των μικροσωματιδίων είναι αυτά που κάνουν τη διαφορά ανάμεσα σε αυτούς τους δύο καυστήρες. Στους καυστήρες πετρελαίου η πιο συνηθισμένη διάμετρος των παραγόμενων μικροσωματιδίων είναι από 0,005 έως 0,05 μm, ενώ στην περίπτωση της βιομάζας η διάμετρος των παραγόμενων μικροσωματιδίων είναι περίπου μεταξύ 0,05 και 10 μm. Όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των μικροσωματιδίων, τόσο πιο επικίνδυνα είναι, καθώς εισχωρούν πιο εύκολα στις κυψελίδες των πνευμόνων μας. Έχει αποδειχθεί ότι τα μικροσωματίδια πετρελαϊκής προέλευσης είναι τοξικά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με τα μικροσωματίδια που παράγονται από την καύση βιομάζας που γίνονται τοξικά σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συνεπώς, η χρήση σύγχρονων καυστήρων βιομάζας είναι ικανή να αποτρέψει την έκλυση μεγάλων συγκεντρώσεων και έτσι να περιορίσει τις όποιες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον (Cho et al., 2009).

3.11 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι βασικές αιτίες απώλειας της ενέργειας είναι οι κάτωθι:

- Η ατελής καύση
- Οι απώλειες λόγω της υγρασίας στο καύσιμο
- Οι απώλειες στα καυσαέρια
- Οι απώλειες λόγω ακτινοβολίας ή μεταφοράς (Loo and Korpejan, 2008; <http://www.nrcan.gc.ca/energy/publications/efficiency/industrial/cipec/6691>).

3.12 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Προκειμένου η ενέργεια να χρησιμοποιηθεί με ορθολογικό τρόπο, θα πρέπει η χρήση

των εγκαταστάσεων όπως είναι οι καυστήρες, οι λέβητες και οι φούρνοι να γίνεται αποδοτικότερη με όσο το δυνατόν σταθερό το φορτίο, ώστε ενεργοβόρες διακυμάνσεις του φορτίου να αποτρέπονται. Εξαιτίας των σχετικά μεγάλων φάσεων αναπροσαρμογής οι διακυμάνσεις φορτίου απαιτούν και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, οι οποίες όσο αυξάνει το μέγεθος της παραγωγικής μονάδος γίνονται ακόμα σημαντικότερες. Όταν ο αριθμός των καυστήρων είναι μεγάλος (αυτό συμβαίνει κυρίως σε λέβητες και κλιβάνους), εφαρμόζεται μια μερική παύση λειτουργίας ενός ή περισσοτέρων καυστήρων με βάση τις πραγματικές απαιτήσεις ώστε να πραγματοποιηθεί μια ορθολογικότερη και αποδοτικότερη εκμετάλλευση. Το είδος του καυσίμου παίζει σημαντικό ρόλο ως προς το χρόνο που απαιτείται για την προετοιμασία της καύσης. Για παράδειγμα το φυσικό αέριο είναι έτοιμο για επί τόπου καύση σε αντίθεση με το μαζούτ 3500 που χρειάζεται πρώτα προθέρμανση. Το ξύλο σαν καύσιμη ύλη υπάρχει μεγάλο ενδεχόμενο κατά την φύλαξή του, να έχει απορροφήσει υγρασία, οπότε σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η ξήρανσή του.

Μια σωστή και ασφαλής καύση θα πρέπει να ακολουθείται από την παροδική ή και συνεχή παρακολούθηση και μέτρηση κάποιων βασικών παραμέτρων λειτουργίας της μονάδας, όπως είναι οι μετρήσεις της θερμοκρασίας, η μέτρηση της περισσειας του αέρα κ.α. Η αύξηση του βαθμού απόδοσης του εξεταζόμενου συστήματος αποτελεί πρωταρχικό μέλημα προκειμένου να εξασφαλιστεί η εξοικονόμηση της ενέργειας. Σε αυτό συμβάλλει ουσιαστικά η μείωση ή ακόμη και η αποφυγή απωλειών στο σύστημα. Οι καλύτερες συνθήκες καύσης μπορούν να επιτευχθούν μέσω της περισσειας αέρα μέχρι κάποιο βαθμό σε σχέση με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα, διότι μια υπερβολική περισσεια αέρα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των απωλειών θερμότητας που αποτελεί και βασικό κριτήριο για τη θέρμανση των κατοικιών. Οι μελέτες έχουν δείξει ότι μια μείωση της περισσειας του αέρα κατά 15% θα βελτίωνε τον βαθμό απόδοσης της καύσης κατά 1,5% και γι' αυτόν ακριβώς το λόγο η περισσεια του αέρα καύσης θα πρέπει να περιορίζεται στα κατώτερα δυνατά επίπεδα, δηλαδή κοντά στο $\lambda=1$ (Nussbaumer, 2003).

Η ποιότητα της καύσης μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας των καυσαερίων που αποτελεί μια αρκετά καλή πηγή πληροφοριών. Υψηλές θερμοκρασίες των καυσαερίων έχουν σαν αποτέλεσμα και μεγάλες απώλειες. Με

άλλα λόγια, η ποσότητα της θερμότητας που προσφέρεται στο σύστημα διοχετεύεται στα καυσαέρια και στη συνέχεια χάνεται στο περιβάλλον, δίχως την αξιοποίησή της για τον εκάστοτε επιθυμητό σκοπό. Έχει αποδειχθεί ότι μια μείωση της θερμοκρασίας των καυσαερίων κατά 25 °C αυξάνει το βαθμό απόδοσης της καύσης του λέβητα κατά 1%. Ωστόσο όμως, δεν θα πρέπει σε καμία περίπτωση η θερμοκρασία των καυσαερίων να φτάσει κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο θερμοκρασίας (ανάλογα με το καύσιμο και την περιεκτικότητά του σε θείο), γιατί σε αντίθετη περίπτωση θα επέλθει υγροποίηση των συστατικών και δημιουργία οξέων με αποτέλεσμα την πρόκληση διαβρώσεων (Eskilsson et al., 2004).

Η διαδικασία συντήρησης περιλαμβάνεται στις ενέργειες για μια ορθολογική διαχείριση. Οι ρυθμίσεις του καυστήρα (βασικές και δευτερεύουσες) θα πρέπει να ελέγχονται και να ακολουθούνται σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή. Προκειμένου να είναι μια καύση όσο το δυνατόν περισσότερο αποδοτική θα πρέπει να αποφεύγονται απώλειες ή ροή δευτερεύοντα αέρα μέσα στα κυκλώματα και αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της στεγανότητας στους αγωγούς αέρα και στους αγωγούς των καυσαερίων καθώς επίσης και ο συνεχής και σχολαστικός τους έλεγχος. Η απαιτούμενη στεγανότητα εξασφαλίζεται με κατάλληλες και ασφαλείς θυρίδες επιθεώρησης, οι οποίες σε περίπτωση μη κάλυψής τους ή μη παροχής ασφάλειας θα πρέπει να αντικαθίστανται ή να επισκευάζονται άμεσα. Επιπλέον, τυχόν διαρροές σε διατάξεις στεγανοποίησης θα πρέπει επίσης να επισκευάζονται άμεσα, όπως επίσης ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στους εναλλάκτες θερμότητας για περίπτωση διαρροών.

Ανάλογα με τη φύση του καυσίμου έχουμε και εναπόθεση καταλοίπων στις εσωτερικές επιφάνειες του καυστήρα. Για τη διατήρηση του υψηλού βαθμού απόδοσης, θα συνέβαλλε ο συχνός καθαρισμός των εσωτερικών επιφανειών του καυστήρα και των ακροφυσίων. Ενδείξεις "θερμών εστιών" υποδηλώνουν την ύπαρξη τοπικών προβλημάτων και γι' αυτό το λόγο επιβάλλεται ένας εξωτερικός ενδεδειγμένος (οπτικός και μη) έλεγχος που θα εντόπιζε τα σημεία αυτά και θα αντιμετώπιζονταν ανάλογα. Για λόγους ασφάλειας των εργαζομένων, οι θερμοκρασίες στις εξωτερικές επιφάνειες δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τους 50 °C (Fiedler, 2004; Nussbaumer, 2010; Menghini et al., 2008).

3.13 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες θερμοχημικές μεθόδους αξιοποίησης της βιομάζας (αεριοποίηση και πυρόλυση), η καύση είναι η πιο αξιόπιστη μέθοδος στην παραγωγή θερμότητας αλλά και ηλεκτρισμού. Η πλειοψηφία των μονάδων που βρίσκονται σε λειτουργία στη σημερινή εποχή, χρησιμοποιούν την καύση ως μέσο αξιοποίησης της βιομάζας. Σε μία μονάδα καύσης βιομάζας οι εκπομπές των καυσαερίων προκαλούνται εξαιτίας δύο λόγων: α) λόγω της περιεκτικότητας της βιομάζας σε στοιχεία όπως Ca, Na, K, Cl, Mg, N, S και P που έχουν σαν αποτέλεσμα οι μονάδες καύσης βιομάζας να εκλύουν αρκετά μεγάλες ποσότητες NO_x και αιωρούμενων σωματιδίων (PM). Με την επαρκή ανάμειξη καύσιμης βιομάζας με αέρα καύσης, ώστε να εμποδίζεται η άνοδος της θερμοκρασίας της διεργασίας σε πολύ υψηλά επίπεδα που ευνοεί τους μηχανισμούς σχηματισμού NO_x, οι εκπομπές αυτές μπορούν να αποφευχθούν ή και να μειωθούν στο ελάχιστο. β) Λόγω της ανολοκλήρωτης καύσης που έχει σαν συνέπεια την εκπομπή άκαυστων συστατικών όπως είναι το CO, η αιθάλη και οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). Η βελτιστοποίηση στο σχεδιασμό του θαλάμου καύσης είναι δυνατή να μειώσει τις εκπομπές αυτής της κατηγορίας (Loo and Korpejan, 2008).

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. C. Boman, Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion, *ISBN 91-7305-871-8*, (2005).
2. J. Chaney, H. Liu, J. Li, An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach, *Energy Conversion and Management*, 63 (2012) 149-156.
3. S.-H. Cho, J.-I. Yoo, A. T. Turley, C. A. Miller, W. P. Linak, J. O.L. Wendt, F. E. Huggins, M. I. Gilmour, Relationships between composition and pulmonary toxicity of prototype particles from coal combustion and pyrolysis, *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 (2009) 2717-2725.
4. A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2004) 219-230.
5. D. Eskilsson, M. Ronnback, J. Samuelsson, C. Tullin, Optimisation of efficiency and emissions in pellet burners, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 541-546.

6. F. Fiedler, The state of the art of small-scale pellet-based heating systems and relevant regulations in Sweden, Austria and Germany, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8 (2004) 201-221.
7. R. Friberg, W. Blasiak, Measurements of mass flux and stoichiometry of conversion gas from three different wood fuels as function of volume flux of primary air in packed-bed combustion, *Biomass and Bioenergy*, 23 (2002) 189-208.
8. D. Menghini, T. Marchione, G. Martino, F. S. Marra, C. Allouis, F. Beretta, Numerical and experimental investigations to lower environmental impact of an open fireplace, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 31 (2007) 477-482.
9. D. Menghini, F.S. Marra, C. Allouis, F. Beretta, Effect of excess air on the optimization of heating appliances for biomass combustion, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32 (2008) 1371-1380.
10. T. Nussbaumer, Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter, *prepared for Swiss Federal Office for the Environment (FOEN), Zürich, (2010)*.
11. T. Nussbaumer, Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction, *Energy & Fuels*, 17 (2003) 1510-1521.
12. H. Oravainen, Testing methods and emission requirements for small boilers (<300 kW) in Europe, *Motiva's Publication B3/2000, (2000)*.
13. T. Persson, F. Fiedler, S. Nordlander, C. Bales, J. Paavilainen, Validation of a dynamic model for wood pellet boilers and stoves, *Applied Energy*, 86 (2009) 645-656.
14. T. Persson, S. Nordlander, M. Ronnelid, Electrical savings by use of wood pellet stoves and solar heating systems in electrically heated single-family houses, *Energy and Buildings*, 37 (2005) 920-929.
15. Sjaak van Loo and Jaap Koppejan, The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, *Earthscan, ISBN 978-1-84971-104-3, (2008)*.
16. D. A. Tillman, Wood Combustion Principles, Processes, and Economics, *ISBN: 978-0-12-691240-1, (1981)*.
17. V.K. Verma, S. Bram, G. Gauthier, J. De Ruyck, Evaluation of the performance of a multi-fuel domestic boiler with respect to the existing

- European standard and quality labels: Part-1, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 80-89.
18. V.K. Verma, S. Bram, J. De Ruyck, Small scale biomass heating systems: Standards, quality labelling and market driving factors -An EU outlook, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 1393-1402.
 19. V.K. Verma, S. Bram, I. Vandendael, P. Laha, A. Hubin, J. De Ruyck, Residential pellet boilers in Belgium: Standard laboratory and real life performance with respect to European standard and quality labels, *Applied Energy*, 88 (2011) 2628-2634.
 20. H. Wiinikka, R. Gebart, Experimental investigations of the influence from different operating conditions on the particle emissions from a small-scale pellets combustor, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 645-652.
 21. <http://energy.gov/energysaver/articles/wood-and-pellet-heating>
 22. <http://www.estianet.gr>
 23. <http://www.hydroscot-services.co.uk/drying-biomass/>
 24. <http://www.nrcan.gc.ca/energy/publications/efficiency/industrial/cipec/6691>
 25. Ενεργειακό Γραφείο Κυπρίων Πολιτών, Χρήσεις βιομάζας ξυλείας, Εφαρμογές στον οικιακό τομέα, <http://www.cea.org.cy/TOPICS/Renewable%20Energy/biomass%20final.pdf> (2010).
 26. Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ'αριθμ. 4241/796 (ΦΕΚ 239/Β/2000). «Ρύθμιση θεμάτων σχετικών με τη λειτουργία των σταθερών εστιών καύσης για τη θέρμανση κτιρίων και νερού», (2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (PM) ΚΑΙ PELLETS

4.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Μια από τις μεγαλύτερες οικολογικές καταστροφές θεωρείται η ρύπανση της ατμόσφαιρας και πιο συγκεκριμένα αυτή της ατμόσφαιρας που προέρχεται από την καύση του άνθρακα (συνήθως προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων και του ξύλου) και εκπέμπει μια πληθώρα αέριων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων, με πολύ αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο τόσο βραχυπρόθεσμες όσο και μακροπρόθεσμες. Για τους παραπάνω λόγους, η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτέλεσε τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης, καθιερώνοντας νομοθεσίες με τα επιτρεπτά όρια των τοξικών ενώσεων στο εσωτερικό αλλά και στο εξωτερικό περιβάλλον (Greenpeace, 2007; Οδηγία 2008/50/ΕΚ). Η καύση της βιομάζας παρόλο που είναι αποδεδειγμένα πιο οικονομική από τις άλλες μορφές καύσης προς θέρμανση, έχει σημειωθεί ως μια πηγή σημαντικών εκπομπών αερίων και σωματιδίων που συνεισφέρουν σημαντικά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας, κυρίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Σε μικρές κυρίως εφαρμογές, η καύση της βιομάζας ξυλείας με εκπομπές αερίων επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα μιας οικίας και για το λόγο αυτό θα πρέπει να δίνεται η δέουσα προσοχή και λύση του προβλήματος εξαιτίας των αρνητικών συνεπειών στον ανθρώπινο οργανισμό (Charles et al., 2011). Η χρήση του ξύλου ως καύσιμο αποτελεί κυρίαρχο θέμα της Ευρωπαϊκής Οικονομικής και Κοινωνικής Επιτροπής (E.O.K.E.) καθώς υποστηρίζει πως επιβάλλεται να εκμεταλλευτεί και να αξιοποιηθεί το δυναμικό της ανανεώσιμης ενέργειας στην Ευρώπη, να γίνει μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και να καταπολεμηθεί το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής. Απαραίτητη είναι η αύξηση της βιώσιμης χρήσης του ξύλου σε όλες τις χώρες και η εισαγωγή νέων τύπων καυσίμων από ξύλο, που είναι περιβαλλοντικά φιλικό όπως είναι οι μπριγκέτες, τα pellets, κ.α. Αυτό προϋποθέτει τα οικονομικά μέσα για την είσοδο νέων τεχνολογιών και πρακτικών στην οικιακή θέρμανση με βιομάζα ξυλείας. Η αύξηση της τιμής των καυσίμων, που σημειώνεται στις μέρες μας, οδήγησε τον άνθρωπο να κάνει μια στροφή προς τις εναλλακτικές μορφές θέρμανσης, όπως είναι η χρήση της βιομάζας ξυλείας. Η καύση όμως αυτού του ξύλου εκπέμπει αέριους

ρύπους, όπως είναι το CO, CO₂, NO_x, SO₂, άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και αιωρούμενα σωματίδια (PM), που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα και την ποιότητά της.

4.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

«Αιωρούμενα σωματίδια» (particulate matter, PM) ορίζονται τα στερεά ή υγρά σωματίδια που είναι διεσπαρμένα στον αέρα και έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων, αλλά μικρότερο των 500 μm. Οι πηγές από τις οποίες προέρχονται τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ποικίλες και διαθέτουν ένα μεγάλο και διαφορετικό εύρος μορφολογικών, φυσικών, χημικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών. Σε ατμοσφαιρικά επιβαρυνμένες περιοχές έχουν ανιχνευθεί στην ατμόσφαιρα, αιωρούμενα σωματίδια με συγκεντρώσεις ως προς την μάζα, από μερικά μg/m³ έως και εκατοντάδες μg/m³ (Seinfeld and Pandis, 2006).

Πολλές φορές οι όροι «αιωρούμενα σωματίδια» και «αερολύματα» χρησιμοποιούνται αδιάκριτα. Πιο συγκεκριμένα, ως αερολύματα ορίζονται τα κολλοειδή συστήματα στα οποία κάποια στερεή, αέρια ή υγρή ουσία κολλοειδών διαστάσεων βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Στην ατμόσφαιρα είναι δυνατή η περίπτωση διασποράς αερίου σε αέριο. Στην πραγματικότητα η ατμόσφαιρα θεωρείται ένα αερόλυμα, και μέσω της διαφοράς θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων, τα τμήματα αέρα μεγάλης πυκνότητας διασκορπίζονται μέσα στον αέρα σε κολλοειδείς διαστάσεις. Κατά συνέπεια, τα ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως ατμοσφαιρικά σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούμενα από στερεά ή υγρά σωματίδια, έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm. Ως επί το πλείστον, η συγκέντρωση των σωματιδίων αντιπροσωπεύεται από τον αριθμό σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αέρα αλλά είθισται να μετράται ως η μάζα των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αέρα.

4.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

4.3.1 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

Τα σωματίδια ανάλογα με την προέλευσή τους (πρωτογενείς πηγές, δευτερογενείς διαδικασίες), κατατάσσονται σε πρωτογενή και δευτερογενή.

• Πρωτογενή σωματίδια

Χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία εκπέμπονται κατευθείαν από τις πηγές. Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως ανάλογες με τις εκπεμπόμενες

ποσότητες. Στα πρωτογενή σωματίδια ανήκουν εκείνα που προέρχονται από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων αυτών από τον αέρα. Το μέγεθος της κύριας αυτής μάζας των πρωτογενών σωματιδίων είναι μεγέθους μεγαλύτερου από 1 μm όμως η κατ' αριθμό κατανομή τους παρουσιάζει μέγιστο στο εύρος 0,1-1 μm. Η συγκεκριμένη κατηγορία σωματιδίων υφίσταται τις λιγότερες διαδικασίες μετασχηματισμού μετά την εκπομπή τους. Εξαιτίας του σχετικά μεγάλου τους μεγέθους δε συσσωματώνονται μεταξύ τους εύκολα, αλλά αναμειγνύονται με άλλα ατμοσφαιρικά συστατικά με τη διαδικασία μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση. Άλλη κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων που είναι πολύ σημαντική είναι τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα που σχηματίζονται από τις διαδικασίες της καύσης. Στην αρχή το μέγεθός τους είναι 5-20 nm, αλλά στη συνέχεια συσσωματώνονται εύκολα και γρήγορα και σχηματίζουν μεγαλύτερες μάζες. Λόγω της επίδρασης των τριχοειδών δυνάμεων από τους ατμούς που συμπυκνώνονται επί των σωματιδίων αυτών, μεταπίπτουν σε πιο σύνθετες μορφές μεγέθους πολλών δεκάδων nm.

• Δευτερογενή σωματίδια

Χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα έπειτα από την μετατροπή των αερίων που εκπέμπονται άμεσα από τις πηγές. Οι βασικές πρώτες ενώσεις των δευτερογενών αυτών σωματιδίων είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία και τα οξείδια του αζώτου. Επιπλέον, πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) μπορούν να μετασχηματιστούν σε σωματίδια. Οι μετατροπές αυτές λαμβάνουν χώρα λόγω των έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση των δευτερογενών σωματιδίων, οι ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις δεν είναι υποχρεωτικό να είναι ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες των αρχικών ενώσεων, καθότι η μείωση της ταχύτητας σχηματισμού μπορεί να επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες εκτός της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ουσιών. Ένα παράδειγμα αποτελεί το δευτερογενές νιτρικό αμμώνιο που είναι μια ασταθής ένωση και η ισορροπία της με την αμμωνία και το νιτρικό οξύ επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Η σκόνη που επαναιωρείται από το έδαφος θεωρείται πρωτογενές σωματίδιο, ωστόσο συμβάλλει σημαντικά στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το νιτρικό αμμώνιο που περιέχεται στα λιπάσματα και εξατμίζεται σε αμμωνία και νιτρικό οξύ, συμβάλλοντας έτσι στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Ο σχηματισμός των δευτερογενών σωματιδίων γίνεται συνήθως μέσα σε λίγες ώρες και το εύρος του

μεγέθους τους είναι από 0,1 έως 1 μm (Chow, 1995).

Βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού

Οι βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση, η ομογενής πυρηνοποίηση και η ετερογενής πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση. Η συσσωμάτωση αποτελεί τη διαδικασία στην οποία τα σωματίδια συγκρούονται αναμεταξύ τους εξαιτίας της σχετικής κίνησης και σχηματίζουν μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Κατά τον μηχανισμό της ομογενούς πυρηνοποίησης λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αερίων και σχηματίζονται προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών τα οποία συμπυκνώνονται για να σχηματιστούν σωματίδια μέσω συμπλεγμάτων. Στην ετερογενή πυρηνοποίηση συμβαίνουν αντιδράσεις αερίων πάνω στις επιφάνειες των ήδη υπάρχοντων σωματιδίων και στη συνέχεια ακολουθεί η μετατροπή τους σε σωματιδιακή ύλη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα αέρια NO_2 και HNO_3 τα οποία αντιδρούν με τα σταγονίδια του θαλάσσιου αερολύματος και σχηματίζουν το σωματιδιακό NaNO_3 . Συνεπώς, ο τρόπος σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων τα κατατάσσει σε: σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, αιθάλη, σπρέι, ομίχλη και αχλύς. Τα τέσσερα πρώτα είναι στερεά και τα τελευταία τρία είναι υγρά αερολύματα (Natural Resources Defense Council, 1996b; Paterson, 1995).

- **Σκόνη:** Είναι μικρά στερεά σωματίδια προερχόμενα από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως η σύνθλιψη, η τριβή και η έκρηξη. Το μέγεθός τους είναι: 1 έως 10.000 μm .
- **Καπνός:** Είναι μικρά στερεά σωματίδια προερχόμενα από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως είναι το ξύλο, το κάρβουνο και ο καπνός. Το μέγεθός τους είναι: 0,5 έως 1 μm .
- **Ιπτάμενη τέφρα:** Είναι μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους κατά την καύση του κάρβουνου. Το μέγεθός τους είναι: 1 έως 1000 μm .
- **Αιθάλη:** Είναι μικρά, στερεά σωματίδια, προερχόμενα από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συνήθως οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του μολύβδου και του ψευδαργύρου) και στοιχειακό άνθρακα. Το μέγεθός τους είναι: 0,03 έως 0,3 μm .
- **Σπρέι:** Είναι υγρά σωματίδια μορφοποιούμενα από το ράντισμα των υγρών, όπως είναι τα παρασιτοκτόνα ή τα φυτοφάρμακα. Το μέγεθός τους είναι: 10 έως 1000 μm .
- **Ομίχλη (fog):** Είναι υγρά σωματίδια ή σταγονίδια προερχόμενα από τη

συμπύκνωση των ατμών. Το μέγεθός τους είναι: 0,1 έως 10 μm . Η ομίχλη υποδηλώνει την ύπαρξη νέφους σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους και με τέτοια πυκνότητα, ώστε να καθιστά την ορατότητα σε οριζόντια διεύθυνση μικρότερη από 1000 m.

- **Αχλός (haze):** Είναι το αερόλυμα το οποίο δημιουργείται υπό συνθήκες αυτών της ομίχλης, με τη διαφορά ότι η ορατότητα είναι μεγαλύτερη των 1000 m. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 2 έως 80 μm . Ακόμη υπάρχουν τα υγρά σωματίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα με μέγεθος μεγαλύτερο των 100 μm , με ελάχιστο χρόνο αιώρησης και ονομάζονται ως βροχή (άνω των 500 μm) ή ψιχάλα (drizzle) για μικρότερο μέγεθος (Οξενκιουν, 2010).

4.3.2 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ

Τα σωματίδια έχουν διαφορετικό μέγεθος καθώς τα σχήματά τους ποικίλλουν και πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (μάζα, όγκος, ταχύτητα εναπόθεσης). Η κατανομή κατά μέγεθος, γίνεται με κριτήριο το μέγεθος της “ισοδύναμης διαμέτρου” του σωματιδίου. Η έννοια του μεγέθους αυτού είναι συμβατική και γι’ αυτό υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί (EEA & WHO, 1999(a); EPA, 1996).

Η ισοδύναμη διάμετρος του σωματιδίου προσδιορίζεται:

- Γεωμετρικά (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία)
- Από την σκέδαση που προκαλεί στο φως
- Από τα χαρακτηριστικά του, όπως είναι η ταχύτητα εναπόθεσης, η αεροδυναμική του συμπεριφορά και η ηλεκτρική ευκινησία.

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSP)

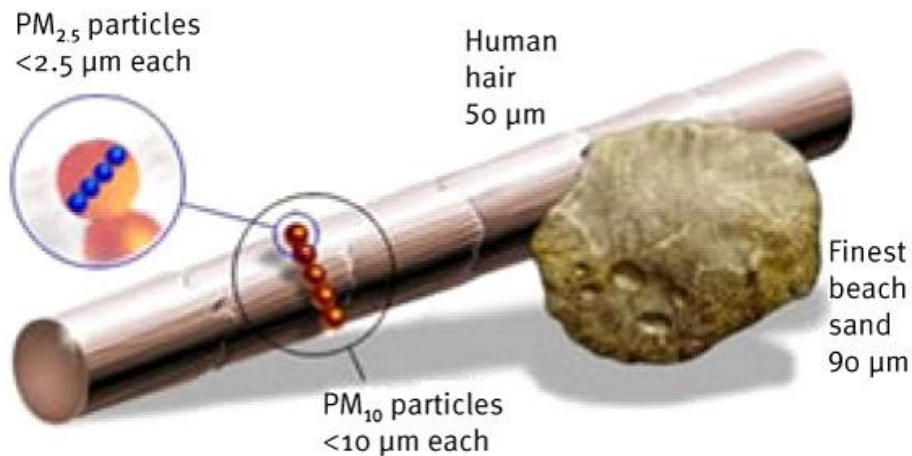
Ορίζεται το σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά ποικίλλουν σε μέγεθος από 0,01 μm έως και μερικές εκατοντάδες μm . Τα σωματίδια όμως με μέγεθος άνω των 50 μm έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε δύο είδη σωματιδίων, τα οποία στη συνέχεια ομαδοποιούνται σε επιμέρους κατηγορίες (EEA & WHO, 1999(a); EPA, 1996; Chow, 1995).

A) Τα λεπτόκοκκα (fine mode)

Ορίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως 2,5 μm . Ως επί το πλείστον τα σωματίδια αυτά παράγονται δευτερογενώς από αέριες ενώσεις.

B) Τα χονδρόκοκκα (coarse mode)

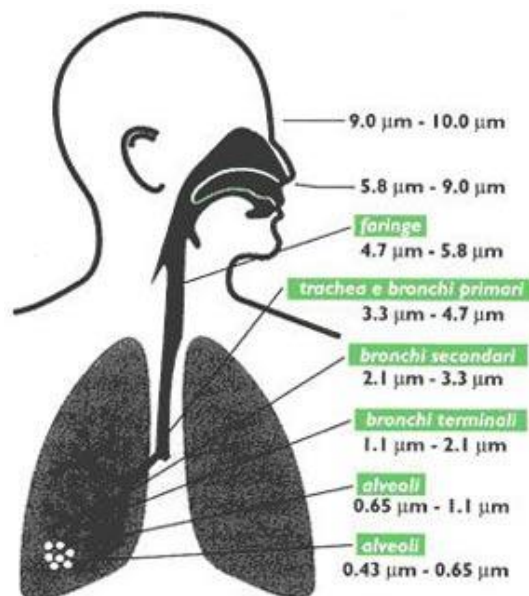
Ορίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου άνω των 2,5 μm . Η παραγωγή τους γίνεται κυρίως με μηχανικούς τρόπους.



Εικόνα 4.1: Σύγκριση του μεγέθους των PM με τη διάμετρο του κόκκου της άμμου και της τρίχας ανθρώπου.

4.3.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΗ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Οι επιστήμονες ασχολούνται και μελετούν έντονα τη συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό, δηλαδή στο αναπνευστικό σύστημα και στο στομάχι. Τα συμπεράσματα μέχρι στιγμής αναφέρονται στις εξής κάτωθι υποομάδες των συνολικά αιωρούμενων σωματιδίων (TSP):



Εικόνα 4.2: Διεισδυτικότητα αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.

A) Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

Είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού δηλαδή στον ρινοφάρυγγα. Τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο έως 10 μm , ενώ σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10 μm συνήθως κατακρατούνται στη ρινική και τη στοματική κοιλότητα.

B) Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

Είναι τα σωματίδια που αποτελούν το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων και που καταφέρνουν να διαπεράσουν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Το μέγεθός τους είναι συνήθως μικρότερο των 7 μm .

Γ) Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

Είναι τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερο από 2,5 μm και θεωρούνται τα πιο σημαντικά καθώς επιφέρουν τις μεγαλύτερες και σοβαρότερες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα σωματίδια αυτά διεισδύουν σχετικά εύκολα έως τα βάθη των πνευμόνων και γι'αυτό καλούνται αναπνεύσιμα (E.C. Technical Working Group on Particles, 1996; Natural Resources Defense Council, 1996b).

4.4 ΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Με βάση την κατάταξη των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα) και κατά κριτήριο διεισδυτικότητάς τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), ορίστηκαν οι δύο πιο βασικές κατηγορίες μετρούμενων σωματιδιακών κλασμάτων, τα PM_{10} και τα $\text{PM}_{2.5}$. Τα δύο αυτά κλάσματα συμπεριλαμβάνονται στους ρύπους που επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα του αέρα στην Ευρώπη αλλά και στις Η.Π.Α. και έχουν ορισθεί τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσής τους στην εξωτερική ατμόσφαιρα. Τα τελευταία χρόνια, ένα ακόμη μικρότερο σωματιδιακό κλάσμα έχει απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα και πρόκειται για τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (ultrafine particles, UFPs), που ορίζονται εκείνα τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1 μm . Το σωματιδιακό αυτό κλάσμα συμβάλλει ελάχιστα στην ολική κατά μάζα συγκέντρωση, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους του, παρόλ'αυτά όμως επικρατεί στην κατά αριθμό συγκέντρωση (Woo et al., 2001). Στα αστικά κυρίως κέντρα, όπου τα οχήματα αποτελούν τη βασική πηγή σωματιδίων, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια αποτελούν πάνω από το 90 % των συνολικών σωματιδίων της ατμόσφαιρας (Gramotnev and Ristovski, 2004).

4.5 ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι είτε πρωτογενείς (εκπέμπονται μέσα στην ατμόσφαιρα) είτε δευτερογενείς (σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από αέριες ενώσεις μέσω ομογενών ή ετερογενών χημικών αντιδράσεων). Λόγω αυτής της διαφορετικότητας των πηγών, τα σωματίδια έχουν διαφορετική σύσταση και κατανομή κατά μέγεθος. Αναφορικά με τα πρωτογενή σωματίδια, αυτά προέρχονται από την κίνηση των οχημάτων, τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αστικές και βιομηχανικές καύσεις, εμπρησμούς δασών, από λατομεία, οικοδομές, ορυχεία, από τα θαλάσσια αερολύματα, την επαναιώρηση των σωματιδίων από τον άνεμο και τέλος από τις εκπομπές των ηφαιστειών. Όσον αφορά τα δευτερογενή σωματίδια, αυτά παράγονται κυρίως από την έντονη κυκλοφοριακή κίνηση των οχημάτων και από τις βιομηχανικές διεργασίες, ωστόσο μπορούν να παραχθούν και από φυσικά αίτια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το διοξείδιο του θείου το οποίο σχηματίζεται από την οξείδωση του διμέθυλο-σουλφιδίου, το οποίο παράγεται από το φυτοπλαγκτόν στην θάλασσα, ενώ διοξείδιο του θείου εκπέμπεται και από τα ηφαίστεια. Τα δευτερογενή σωματίδια έχουν την ικανότητα να σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα ωρών ή ημερών. Η επικρατούσα πηγή αιωρούμενων σωματιδίων στις αστικές περιοχές είναι οι κινητήρες των οχημάτων και ο σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με χημικές αντιδράσεις από τα αέρια οξείδια του θείου και του αζώτου. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σαφώς μεγαλύτερες σε περιοχές με μεγαλύτερη πληθυσμιακή πυκνότητα, σε κοντινές βιομηχανικές περιοχές ή γεωργικές εκτάσεις ή όπου η τοπογραφία και οι μετεωρολογικές συνθήκες προκαλούν αναστροφές του στρώματος αέρα (EEA and WHO, 1999b; EC Technical Working Group on Particles, 1996).

4.5.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Οι φυσικές πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι κάτωθι:

Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος

Αυτή οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς, όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και στην υγρασία. Η σκόνη αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο. Η αρχική πηγή (πέτρα, ορυκτό) ορίζει και την κατανομή της ως προς το μέγεθος. Το μέγεθός της είναι ανάμεσα σε 5 - 50 μm. Η χημική σύσταση της σκόνης από χώμα είναι παρόμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής όπως για παράδειγμα ο

δολομίτης, ο γύψος, ο χαλαζίας και τα αργιλικά πετρώματα. Τα σωματίδια από τις επιφάνειες ξηρού χώματος μεταφέρονται με την επίδραση των ανέμων. Το ποσό της εκτιθέμενης ξηρής επιφάνειας από σωματίδια καθώς επίσης και η ταχύτητα του ανέμου είναι παράγοντες που εντείνουν το φαινόμενο αυτό. Το τελευταίο είναι κάτι που δύσκολα συναντάται στις πόλεις, καθώς εκτεθειμένες χωμάτινες επιφάνειες είναι αρκετά σπάνιες και κυρίως στις κεντρικές περιοχές. Παρόλ' αυτά όμως, υπάρχουν σεβαστές ποσότητες σκόνης πάνω στους δρόμους και στα πεζοδρόμια. Η σκόνη αυτή προέρχεται από:

- τη σκόνη που καθιζάνει από την ατμόσφαιρα,
- τη σκόνη που μεταφέρεται πάνω στα ελαστικά των οχημάτων,
- τη φθορά της επιφάνειας του δρόμου και
- τη σταδιακή αποσάθρωση τμημάτων του οχήματος και ιδιαίτερα των ελαστικών.

Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Καλιφόρνια για το έτος 1995, έδειξε ότι ο ρυθμός εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} από την επαναιώρηση σκόνης από τους δρόμους ήταν 12,9 ton/ημέρα για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και 21,0 ton/ημέρα για μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους. Η αντίστοιχη τιμή για την αερομεταφερόμενη σκόνη ήταν 7,6 ton/ημέρα (Magliano et al., 1999).

Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις

Έχει υπολογιστεί ότι τα αέρια ρεύματα που παρασύρουν αιωρούμενα σωματίδια από την έρημο της Σαχάρας, μεταφέρουν 150 εκ. τόνους σκόνης το χρόνο προς το βόρειο ημισφαίριο. Το ίδιο εκτιμάται ότι μεταφέρονται 3,9 εκ. τόνοι σκόνης το χρόνο από την έρημο της Σαχάρας προς τη βορειοδυτική περιοχή της Μεσογείου, παρουσιαζόμενη ως κόκκινη βροχή. Ο μεγαλύτερος όγκος των σωματιδίων από τη Σαχάρα μεταφέρεται στην περιοχή της Μεσογείου, ωστόσο όμως σωματίδια μεταφέρονται και προς τη βόρεια Ευρώπη, αλλά και σε άλλες περιοχές, όπως την Αμερικανική Ήπειρο. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα λόγω των ανεμοθυελλών που συμβαίνουν στις ερήμους, κυρίως κατά τη διάρκεια περιόδων με ισχυρούς ανέμους. Το ίδιο συμβαίνει και σε άλλες περιοχές της υψηλίου. Η αύξηση της υγρασίας του εδάφους και η μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από βλάστηση, είναι παράγοντες που μειώνουν την ένταση του φαινομένου. Έχει υπολογιστεί ότι, κάθε χρόνο, η συνολική συνεισφορά του φαινομένου στην σωματιδιακή μάζα του βόρειου ημισφαιρίου είναι 300 εκ. τόνοι. Τα σωματίδια που μεταφέρονται από την Σαχάρα είναι ως επί το πλείστον χονδρόκοκκα. Η σύστασή τους απαρτίζεται από υψηλή

περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, κάποιες ποσότητες γύψου, αργιλικά υλικά και μέταλλα.

Υδρόλυμα Θαλάσσης

Πολλά μικρά σταγονίδια δημιουργούνται από τη θραύση των κυμάτων στη θάλασσα από θαλασσινό νερό, τα οποία στη συνέχεια ξηραίνονται με την εξάτμιση, και δημιουργούν αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσινό αλάτι. Υπάρχει όμως και η περίπτωση εκπομπής σωματιδίων με άμεσο τρόπο, μέσω του σπασίματος των αέριων φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι από 1 έως 20 μm . Τα περισσότερα σωματίδια είναι χονδρόκοκκα, ωστόσο ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος πολύ μικρό με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και 3 ημέρες. Το αιωρούμενο θαλασσινό αλάτι μοιάζει πολύ στη χημική του σύσταση με αυτό του θαλασσινού αλατιού, περιέχοντας θειικά ανιόντα, ανιόντα χλωρίου, κατιόντα μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου. Σε περιοχές που υπάρχουν λιμενικές εγκαταστάσεις, έχουν ανιχνευθεί και μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως μόλυβδος, κάδμιο, ψευδάργυρος και βανάδιο. Το περιεχόμενο αυτό σε μέταλλα προέρχεται από τις φυσαλίδες του νερού που έρχονται σε επαφή με μεταλλικά αντικείμενα πριν να διαρραγούν.

Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις

Ηφαιστειακές δραστηριότητες συμβαίνουν σε κάποιες νησιωτικές περιοχές της Ευρώπης, όπως είναι η Σικελία και οι Κανάριοι Νήσοι. Από τα ηφαιστεια εκπέμπεται η ιπτάμενη τέφρα που αποτελεί μια πολύ σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ηφαιστειο στο βουνό Αίτνα που έχει εκτιμηθεί ότι εκπέμπει κατά μέσο όρο 4.000 τόνους διοξειδίου του θείου την ημέρα. Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συνολική πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και πιο συγκεκριμένα των σωματιδίων. Για παράδειγμα η έκρηξη του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης το 1980 εξέπεμψε έναν όγκο σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που ισούται με 4 km^3 . Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από το συνολικό ποσό των εκπεμπόμενων σωματιδίων που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες το χρόνο στη Βόρεια Αμερική. Το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων κυμάνθηκε από στερεά σώματα που είναι ορατά με γυμνό μάτι, έως και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια με διάμετρο 0,001 μm .

Οι ηφαιστειακές εκρήξεις φέρουν τέτοια ενέργεια που μπορούν να μεταφέρουν τα αέρια και τα σωματίδια, μέσω των χαμηλών στρωμάτων της ατμόσφαιρας στην

στρατόσφαιρα, όπου εκεί οι φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσής τους είναι πολύ βραδείες (EC Technical Working Group on Particles, 1996).

4.5.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

Εκπομπές από τα οχήματα

Οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα προέρχονται από τα καυσαέρια των οχημάτων και τη φθορά από την χρήση των ελαστικών και των φρένων (Natural Resources Defense Council, 1996a). Οι κινητήρες ντίζελ εκπέμπουν πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων σε σχέση με αυτές των βενζινοκινητήρων, ακολουθώντας την γενική αρχή που λέει ότι όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή σωματιδίων. Παρόλ'αυτά οι βενζινοκινητήρες, και ιδιαίτερα εκείνοι από μη καταλυτικά οχήματα εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων. Οι εκπομπές των μηχανών ντίζελ περιέχουν ως επί το πλείστον αιθάλη που είναι σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις και θειικά εξαιτίας του θείου που περιέχει το καύσιμο. Οι οργανικές ενώσεις και τα θειικά που εκπέμπονται από την εξάτμιση του οχήματος στο περιβάλλον, συμπυκνώνονται πάνω στα σωματίδια άνθρακα που βρίσκονται και αυτά μέσα στα ίδια καυσαέρια. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών κυμαίνεται από 0,01 έως 2,5 μm. Οι καταλύτες, όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες, συνιστούν μια καλή λύση προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές των σωματιδίων, ωστόσο παρουσιάζουν κάποια σημαντικά προβλήματα. Επίσης, η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί και την επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου. Η φθορά των φρένων και των ελαστικών κατά την χρήση τους εκπέμπουν επίσης σωματίδια, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 3-30 μm.

Βιομηχανικές εκπομπές

Οι αστικές περιοχές επιβαρύνονται με αιωρούμενα σωματίδια από τις βιομηχανικές εκπομπές, ανάλογα και με την απόσταση της βιομηχανίας από την αστική περιοχή αλλά και την τεχνολογία που εφαρμόζουν. Το μέγεθος των σωματιδίων προερχόμενα από βιομηχανικές εκπομπές κυμαίνονται από 0,5 έως 100 μm, ανάλογα και με τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε πηγής. Οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας αποτελούν σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Εκπομπές σωματιδίων αιθάλης

προέρχονται από την ατελή καύση ανθρακούχων ορυκτών. Σε περιπτώσεις όμως όπου η εισαγωγή του κάρβουνου στις καμίνους γίνεται σε κονιορτοποιημένη μορφή, εκεί η καύση του είναι σχεδόν πλήρης και τα παραγόμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα.

Η χρήση του πετρελαίου ως καύσιμο και το είδος του επηρεάζουν αντίστοιχα και τις σωματιδιακές εκπομπές. Τα βαρύτερα κλάσματα παράγουν πολύ περισσότερα σωματίδια σε σχέση με τα ελαφρύτερα. Αυτό συμβαίνει συνήθως γιατί στα βαρύτερα κλάσματα τα σωματίδια εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Το ακατέργαστο πετρέλαιο που έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και το πετρέλαιο που έχει υποστεί διαδικασίες αποθείωσης περιέχουν χαμηλότερα ποσοστά ασφαλτενίων και τέφρας, έχουν μικρότερο ιξώδες, κατά συνέπεια παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης. Αναφορικά με την καύση βιομάζας, οι σωματιδιακές της εκπομπές είναι πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τα άλλα είδη καυσίμου. Έχει εκτιμηθεί ότι η καύση άχυρου παράγει 4 φορές λιγότερα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών. Κατά τη διάρκεια καύσης του ξύλου, το 80-95 % των ανόργανων συστατικών του μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Το 10-30 % των παραγόμενων σωματιδίων ανήκει στην κατηγορία των PM₁₀. Στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει θαλασσινό αλάτι όπως για παράδειγμα οι κορμοί δέντρων που μεταφέρονται πάνω στο νερό, τότε οι εκπομπές σωματιδίων είναι σημαντικά μεγαλύτερες (Olhstrom et al., 2000). Όσον αφορά την καύση των pellets, εκπέμπονται PM₁₀ σωματίδια στην μάζα των οποίων συναντώνται βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές), τα οποία είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις για τον άνθρωπο. Επιπλέον απελευθερώνονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) όπως: Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz[a]anthracene, Chrysene, κ.α. και πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs) που είναι σημαντικά τοξικές.

Η μέθοδος της αποτέφρωσης χρησιμοποιείται σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες ως ένας τρόπος διάθεσης αποβλήτων. Τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται, συνίστανται κυρίως από άκαυστη ανόργανη ύλη που μεταφέρεται από το αέριο που εξέρχεται μέσω της καπνοδόχου. Το εύρος του μεγέθους τους είναι 1-50 μm. Οι εκπομπές βαρέων μετάλλων, και πιο συγκεκριμένα του αρσενικού, του καδμίου, του νικελίου, του μόλυβδου, του ψευδαργύρου και του υδράργυρου, είναι εξίσου πολύ

σημαντικές και εμφανίζονται υπό την μορφή οξειδίων και χλωριδίων τους. Οι παραπάνω ενώσεις παράγονται εξαιτίας της παρουσίας στα απορρίμματα υλικών όπως είναι οι μπαταρίες, τα πλαστικά και τα μεταλλικά κράματα. Μερικές από τις παραπάνω ενώσεις έχουν σημεία ζέσεως χαμηλότερα από 1000 °C, μια θερμοκρασία στην οποία λειτουργούν τα συστήματα αποτέφρωσης, και συνεπώς ατμοποιούνται στο αέριο εξόδου. Με τη μείωση της θερμοκρασίας, συμπυκνώνονται και προσροφώνται στα λεπτόκοκκα σωματίδια του καυσαερίου, με μέγεθος από 0,2 έως 0,7 μm. Κάποιες οργανικές ενώσεις που παράγονται κατά την διαδικασία παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Πιο πτητικά μέταλλα, όπως είναι ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, είναι πιθανόν να παραμείνουν στην αέρια φάση. Η εναπόθεση βαρέων μετάλλων στα σωματίδια υπό διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών εξαρτάται από το μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων καθώς επίσης και την θερμοκρασία του καυσαερίου. Το είδος της βιομηχανίας και τα είδη των διεργασιών που εφαρμόζονται επηρεάζουν τις εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων και αντίστοιχα τα χαρακτηριστικά τους. Το εύρος του μεγέθους τους είναι 0,5 έως 100 μm.

Δασικές και γεωργικές πυρκαγιές

Οι δασικές και γεωργικές φωτιές συμβάλλουν προσωρινά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας από τον καπνό της φωτιάς. Εάν όμως οι δασικές πυρκαγιές είναι μεγάλες και διαρκείς, τότε η ρύπανση θα είναι και μεγαλύτερη. Οι άμεσες εκπομπές αλλά και η επαναιώρηση σωματιδίων από την καμένη γη αποτελούν σημαντικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων. Το πυρογενές υλικό απαρτίζεται από στοιχειακό άνθρακα, οργανική ύλη και ανόργανα υλικά. Το μέγεθός του είναι κάτω από 10 μm και έτσι του επιτρέπει να επαναιωρηθεί λόγω του ανέμου. Έχει εκτιμηθεί ότι οι δασικές και γεωργικές πυρκαγιές στις τροπικές ζώνες είναι υπαίτιες για την εκπομπή στην ατμόσφαιρα 2,2 Gtn/έτος στοιχειακού άνθρακα, 1 Mtn/έτος χαλκού και 3 Mtn/έτος ψευδαργύρου. Οι παραπάνω τιμές αντιπροσωπεύουν κατά μέσο όρο, το 12 %, 2 % και 3 % αντίστοιχα του παγκόσμιου συνόλου εκπομπών αυτών των χημικών ειδών (Yamasoe et al., 2000).

Οικιακές πηγές

Πολλά χρόνια πριν, στα σπίτια χρησιμοποιούσαν κυρίως το κάρβουνο κατά τη διάρκεια του χειμώνα που αποτελούσε μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Στις μέρες μας, κάποιες μόνο βόρειες ευρωπαϊκές πόλεις εξακολουθούν

να χρησιμοποιούν στα σπίτια τους το κάρβουνο. Η καύση ξύλων για τη θέρμανση των οικιών αποτελεί παράγοντα σωματιδιακής ρύπανσης και γι' αυτό το λόγο στις ανεπτυγμένες κυρίως χώρες στρέφεται η προσοχή αλλά και η μελέτη αυτής (Jones, 1999). Η καύση πετρελαίου αποτελεί την πιο δημοφιλή μέθοδο οικιακής θέρμανσης, η οποία όμως είναι καθοριστική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Στην Ελλάδα συγκεκριμένα η χρήση του πετρελαίου θέρμανσης επιβαρύνει πολύ περισσότερο το περιβάλλον, διότι το πετρέλαιο θέρμανσης περιέχει 4 φορές περισσότερο θείο και 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά από το κοινό ντίζελ κίνησης.

Η οικονομική και ενεργειακή κρίση που βιώνει η Ελλάδα τα τελευταία χρόνια, έχει οδηγήσει τους καταναλωτές να αναζητούν εναλλακτικούς, οικονομικούς και αποδοτικούς τρόπους θέρμανσης για να μπορέσουν να μειώσουν το κόστος με την παραδοσιακή θέρμανση, μη σκεπτόμενοι πολλές φορές το θέμα της υγείας αλλά και του περιβάλλοντος. Η οικονομική κρίση σε συνδυασμό με την αύξηση της τιμής του πετρελαίου οδήγησε στην αύξηση χρήσης βιομάζας ή ακατάλληλης ξυλείας για οικιακή θέρμανση. Αυτό συνετέλεσε στις αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα.

Τους τελευταίους τρεις χειμώνες, οι κάτοικοι της πρωτεύουσας αλλά και των αστικών κέντρων της ελληνικής περιφέρειας βρέθηκαν αντιμέτωποι με μια σοβαρή απειλή για τη Δημόσια Υγεία, την αιθαλομίχλη. Η αιθαλομίχλη έκανε την εμφάνισή της εξαιτίας της μαζικής στροφής του πληθυσμού στην καύση ξύλων για να καλύψουν τις ανάγκες τους σε θέρμανση. Η καύση των ξύλων θεωρείται σχεδόν αποκλειστικά υπεύθυνη για τις υψηλές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων ξεπερνώντας το 90% και ιδίως κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Η αιθαλομίχλη συνίσταται από ένα πυκνό νέφος αιωρούμενων σωματιδίων στην κατώτερη ατμόσφαιρα και το οποίο αποτελείται κυρίως από σωματίδια που προέρχονται από καύση άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις αυτών των αιωρούμενων σωματιδίων διατηρούνται στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας κατά τις χαμηλότερες θερμοκρασίες του 24ωρου, συνεπώς αυτών των νυχτερινών ωρών. Η αιθαλομίχλη εμφανίζεται κυρίως σε συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής, φαινόμενα που συμβαίνουν αρκετά συχνά στην Αθήνα.

Έρευνα που έχει διεξάγει το Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, έχει δείξει ότι οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων τις νύχτες με χαμηλή θερμοκρασία και άπνοια φτάνουν σε πολύ υψηλά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις

καταγράφονται από τις 7 το βράδυ μέχρι τις 3 το πρωί, με τη μέγιστη τιμή να σημειώνεται λίγο πριν τα μεσάνυχτα.

Η αιθαλομίχλη αποτελεί προϊόν της καύσης της βιομάζας και της χημικά επεξεργασμένης ξυλείας, και επιδρά αρνητικά στην ήδη επιβαρημένη ατμόσφαιρα των πόλεων με άμεσες και μακροχρόνιες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπινου πληθυσμού. Ο συνεχής πολλαπλασιασμός των αέριων ρύπων, αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου και επιβάλλει άμεσα και αποτελεσματικά μέτρα για την αντιμετώπισή του.

4.6 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ερευνητικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί έχουν δείξει ότι η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από τις κάτωθι βασικές κατηγορίες συστατικών (Harrison and Yin, 2000): τα νιτρικά, τα θειικά, τα αμμωνιακά, τα χλωριόντα, τον οργανικό άνθρακα, τον στοιχειακό άνθρακα, τα γεωλογικά υλικά, τα βιολογικά υλικά, τα μέταλλα και τα ισχυρά οξέα. Το υγρό H₂O επίσης αποτελεί ένα ακόμα βασικό συστατικό στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια. Όταν η σχετική υγρασία φτάνει πάνω από το 70%, τότε το H₂O προσροφάται στα σωματίδια. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν από τη μέτρηση (Ohta et al., 1998). Στη συνέχεια αναλύονται οι χημικές ενώσεις και ομάδες που συνθέτουν την μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων. Να σημειωθεί εδώ ότι η χημική σύσταση των σωματιδίων από την καύση των pellets αποτελείται από θεικές, νιτρικές, φωσφορικές και χλωριούχες ενώσεις. Ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην χημική σύσταση των σωματιδίων των pellets και τέλος μια σειρά από μέταλλα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες εμφανίζεται στα σωματίδια αυτά.

Θειικά

Τα θειικά σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO₂) στην ατμόσφαιρα και συνήθως συναντώνται υπό την μορφή θειικού αμμωνίου. Είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις και βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα PM_{2.5}. Θειικό νάτριο ανιχνεύεται κυρίως σε παραλιακές περιοχές, όπου το θειικό οξύ εξουδετερώνεται από το χλωριούχο νάτριο του θαλάσσιου αλατιού (Harrison and Yin, 2000).

Νιτρικά

Τα νιτρικά σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) στην ατμόσφαιρα. Το νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) συναντάται πιο συχνά στην ατμόσφαιρα και βρίσκεται σε ισορροπία με τις πρόδρομες αέριες ουσίες του, που είναι η αμμωνία (NH_3) και οι ατμοί νιτρικού οξέος (HNO_3) (Seinfeld and Pandis, 2006). Κάποιες φορές το νιτρικό νάτριο (NaNO_3) κυριαρχεί. Η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θεικών λόγω της ταχύτητας οξείδωσης του NO_2 που είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το SO_2 , όπως επίσης και της ευαισθησίας του NH_4NO_3 στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της NH_3 , οι οποίες επηρεάζουν την διάσπασή του (Harrison and Yin, 2000).

Αμμωνιακά

Στην αρχή του σχηματισμού των θεικών και νιτρικών ιόντων στην ατμόσφαιρα, αυτά βρίσκονται υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων. Στη συνέχεια, η ατμοσφαιρική αμμωνία εξουδετερώνει τα οξέα αυτά σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στην πλειοψηφία των αστικών περιοχών, το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) υπερέχει του ιόντος του υδρογόνου (H^+), το οποίο στη συνέχεια αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Οι αμμωνιακές ενώσεις ως επί το πλείστον ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια συνίστανται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία (Harrison and Yin, 2000).

Χλωριόντα

Το υδρόλυμα θαλάσσης είναι η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου, ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά από την ακτή. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συμβάλλουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο (NaCl). Τα σωματίδια αυτά ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική έδειξε ότι εξαιτίας της έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, πάνω από το 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl , και η κατά μάζα κατανομή μεγέθους παρουσιάζει μέγιστο για σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου ίση με 3 μm (Veli-Matti et al., 2000). Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η ρίψη αλατιού στους δρόμους για την αντιμετώπιση του πάγου, αποτελεί μια επιπλέον πηγή χλωριόντων. Χλωριούχες ενώσεις βρίσκονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα μέσω δευτερογενών διαδικασιών, όπως είναι η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής

αμμωνίας από τους ατμούς υδροχλωρικού οξέος (HCl), το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας και οι αποτεφρωτήρες. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα και αποτελούνται κυρίως από χλωριούχο αμμώνιο.

Οργανικός άνθρακας

Ο οργανικός άνθρακας εκπέμπεται τόσο από πρωτογενείς πηγές εκπομπής όσο και από δευτερογενείς πηγές (σημαντικές ποσότητες) μέσω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, τα οποία παράγουν οργανικές ενώσεις με χαμηλή πτητικότητα. Ερευνητικές μελέτες έχουν δείξει ότι ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων σχετίζεται με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακού άνθρακα. Τιμές του λόγου πάνω από 2 υποδεικνύουν δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα (Kavouras et al., 1999). Οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα υδρογονανθράκων.

Πέραν των αλειφατικών υδρογονανθράκων, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων συναντώνται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, **PAHs**), οι οποίοι παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Junker et al., 2000). Η διαδικασία σχηματισμού των ΠΑΥ είναι η πυροσύνθεση. Σύμφωνα με αυτήν, στους 500 °C, διαρρηγνύονται οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων με χαμηλό μοριακό βάρος, και σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες. Στη συνέχεια, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται, ενώνονται χημικά, και σχηματίζουν δομές που αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους, που είναι ανθεκτικοί σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των μικρορύπων που είναι τοξικά οργανικοί και σε αυτούς ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες, τα φουράνια και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), που είναι ομάδες ενώσεων που έγιναν πρόσφατα γνωστά και σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια. Επιπροσθέτως, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων ανήκουν τα ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), τα οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και οι αλκαλικές ενώσεις όπως είναι η ακριδίνη.

Πρόκειται λοιπόν για μια πολύ μεγάλη ποικιλία ενώσεων η οποία αντιπροσωπεύεται από πολλές τάξεις οργανικών ενώσεων όπως είναι τα κανονικά αλκάνια, τα μη αρωματικά οξέα, τα αρωματικά οξέα, οι βενζαλδεΐδες, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι οξυγονωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα τριτερπάνια και τα στεράνια. Στην κορυφή των οργανικών σωματιδίων βρίσκονται οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες. Ο πιο γνωστός πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας θεωρείται το βενζο(α)πυρένιο. Η ένωση αυτή μεταβολίζεται από τον ανθρώπινο οργανισμό και θεωρείται καρκινογόνος και γι' αυτό έχει οριστεί σαν ανώτατο επιτρεπτό όριο στην ατμόσφαιρα το 1 ng/m^3 σύμφωνα με την Οδηγία 2004/107/EK. Κάτω υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου οι ΠΑΥ συντίθενται από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Στοιχειακός άνθρακας

Κατά τη διάρκεια της καύσης, και κυρίως εξαιτίας της κυκλοφορίας των οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα σε μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (ή καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως είναι η πίσσα ή το κωκ). Πάνω στην επιφάνεια του πυρήνα συνήθως υπάρχει επικάλυψη από ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες από τα αέρια της καύσης συμπυκνώνονται. Επιπλέον παρατηρούνται και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες όπως είναι οι υδροξυλικές, οι φαινολικές, οι καρβονυλικές, οι καρβοξυλικές κ.α. Ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί καλό δείκτη της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθότι οι χημικές μεταβολές του, χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων, είναι γενικά περιορισμένες (Offenberg and Baker, 2000).

Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία

Στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων συναντώνται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα εξής μέταλλα: ασβέστιο, νάτριο, κάλιο, και μαγνήσιο. Τα προαναφερθέντα μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, καθώς προέρχονται από την επιφανειακή σκόνη και τα θαλάσσια αερολύματα. Έχει αποδειχθεί ότι ορισμένα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το νικέλιο, το βηρύλλιο, το βανάδιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές), είναι ιδιαίτερος τοξικά σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Η έκθεση σε μεταλλικά ιχνοστοιχεία κυρίως στις αστικές περιοχές

μέσω της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων δεν είναι επαρκής ώστε να έχει τοξική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Παρόλ'αυτά, έχει αποδειχθεί ότι κάποια στοιχεία μετάπτωσης, όπως είναι ο σίδηρος, είναι δυνατόν να προκαλέσουν αρνητικές συνέπειες μέσω μη συνήθων μηχανισμών, όπως είναι η συμβολή στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης Fenton (Harrison and Yin, 2000).

Ισχυρά Οξέα

Μέσω της οξείδωσης των SO₂ και NO₂, γίνεται ο σχηματισμός των θεικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα, υπό την μορφή των ισχυρών τους οξέων H₂SO₄ και HNO₃. Το νιτρικό οξύ έχει μεγάλη πτητικότητα και είναι δυνατόν να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω απώλειας της οξύτητάς του, που γίνεται είτε μέσω αντίδρασης με υδροχλωρικό οξύ είτε μέσω εξουδετέρωσης από την αμμωνία. Από την άλλη πλευρά, το θειικό οξύ είναι μη πτητικό και μόλις σχηματιστεί ενσωματώνεται απευθείας στα σωματίδια, όπου στη συνέχεια είναι δυνατόν να εξουδετερωθεί από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Έτσι λοιπόν, σε περιβάλλοντα που η ατμοσφαιρική αμμωνία βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα αιωρούμενα σωματίδια φέρουν ένα σημαντικό ποσοστό ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή και μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Σε κάποιες παλιές μελέτες ισχυρίζεται ότι η παρουσία ισχυρού οξέος είναι υπεύθυνη για την τοξική δράση των σωματιδίων (Harrison and Yin, 2000).

4.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές και τη χημική σύσταση της σωματιδιακής ύλης των καυσαερίων από καύση βιομάζας είναι η ψύξη και αραίωση του καυσαερίου, ο σχεδιασμός και η λειτουργία του καυστήρα καθώς επίσης και το είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου. Το καυσαέριο, εκτός από τα σωματίδια, περιέχει και ποσότητες πτητικών οργανικών και ανόργανων αερίων. Όταν το καυσαέριο ρέει, ελαττώνεται η θερμοκρασία του μέχρι μία συγκεκριμένη κρίσιμη τιμή, όπου ο λόγος κορεσμού των πτητικών συστατικών υπερβαίνεται. Συνεπώς, τα πτητικά συστατικά οδηγούνται σε πυρήνωση και δημιουργία νέων υγρών σωματιδίων ή ακόμη συμπυκνώνονται σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια. Οι παραπάνω διεργασίες αυξάνουν τη συγκέντρωση μάζας, ελαττώνουν τη συγκέντρωση αριθμού των

σωματιδίων περιοχής πυρήνωσης και διαφοροποιούν τη χημική σύσταση των σωματιδίων στο καυσαέριο (Ning et al., 2004). Σε αντίθεση με την ψύξη του καυσαερίου, η αραίωση δεν επηρεάζει τη συνολική μάζα και τη χημική σύσταση διότι οι διεργασίες που ακολουθούν επιδρούν μόνο στο μέγεθος των σωματιδίων.

Ως δείκτης των σωματιδίων χρησιμοποιείται η συγκέντρωση μάζας ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), η οποία όμως δεν αποτελεί και την καλύτερη και πιο ενδεδειγμένη ένδειξη για όλους τους πιθανούς μηχανισμούς επίδρασης των σωματιδίων στην υγεία. Χαρακτηριστικά των σωματιδίων όπως είναι η χημική σύσταση, το μέγεθος και η ενεργή επιφάνεια, καθώς επίσης και η συγκέντρωση του αριθμού τους στο καυσαέριο, είναι πιθανόν να περιγράφουν καλύτερα τα σχετικά φαινόμενα και για αυτόν κυρίως το λόγο τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε τρόπους περιορισμού του αριθμού των εκπεμπόμενων σωματιδίων.

Η σκόνη έχει την ικανότητα να προκαλεί βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό και σε αυτό παίζει ρόλο τόσο η θέση εναπόθεσης των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα, όσο και το είδος των τοξικών ουσιών που μεταφέρουν τα σωματίδια αυτά (νιτρικά άλατα, βαρέα μέταλλα, βενζόλιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κλπ.)

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας δηλώνει ότι δεν υπάρχει για τα μεγάλα αστικά κέντρα, οριακή τιμή έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση που να μπορεί να θεωρηθεί ασφαλής. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ορίσει ως όρια για τις συγκεντρώσεις των PM_{10} τα $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σαν ετήσιο μέσο όρο για την προστασία της υγείας και τα $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σαν ημερήσιο όριο, και το οποίο δεν θα πρέπει να ξεπερνιέται πάνω από 35 ημέρες ετησίως.

Στις μεγάλες πόλεις της Ελλάδας όπως η Αθήνα, Θεσσαλονίκη και Πάτρα διαπιστώνεται μη συμμόρφωση στις διεθνείς οδηγίες. Κυρίως στην Αθήνα, όπου το κλίμα, η τοπογραφία και η πυκνή δόμηση καλλιεργούν τη συσσώρευση ατμοσφαιρικών ρύπων, το πρόβλημα της σωματιδιακής ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει διερευνηθεί εκτενώς επιδημιολογικά σε σχέση με τις επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων.

Την περασμένη χρονιά (2015) τα PM_{10} έφτασαν μέχρι και τα $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κέντρο της Αθήνας, ενώ σε Πάτρα, Ιωάννινα και Θεσσαλονίκη ξεπέρασαν τα $200\text{-}250 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Φέτος, πολλές νύχτες ξεπέρασαν τα 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ συχνά καταγράφονται μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις από 70 - 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (www.iatroi-ergasias.gr).

Στην Αθήνα για πολλά χρόνια σαν κύρια πηγή αιωρούμενων σωματιδίων θεωρούνταν οι εκπομπές από την κυκλοφορία των οχημάτων παλιάς τεχνολογίας καθώς επίσης και η βιομηχανική δραστηριότητα.

Η ανεξέλεγκτη καύση μπριγκετών και pellets, σε συνδυασμό με την καύση αμφίβολης ποιότητας ξύλου για θέρμανση, χωρίς να έχει προηγηθεί ανάλογη μελέτη για τις επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα όσον αφορά τις εκπομπές των σωματιδίων, συνιστά ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα.

Σημαντική πηγή σωματιδιακής ρύπανσης αποτελεί η καύση του ξύλου που από πρόσφατες μελέτες έχουν προκύψει ενδείξεις ότι οι επιδράσεις από την έκθεση αυτή δεν είναι λιγότερο σοβαρές και επικίνδυνες από αυτές που προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια που προέρχονται από άλλες πηγές.

Σε μεγάλες πόλεις διεθνώς όπως στο Σιάτλ, το Πεκίνο, την Πράγα, το Ελσίνκι, κ.α. έχει εκτιμηθεί ότι η καύση ξύλων και βιομάζας είναι υπεύθυνη για το 10 - 40% των σωματιδίων με διάμετρο < $\text{PM}_{2.5}$. Η καύση και η χρήση επεξεργασμένου ξύλου και κυρίως βαμμένου ή πλαστικοποιημένου, όπως επίσης και η καύση χρωματισμένου χαρτιού, πλαστικών, φακέλων μαζί με τα ξύλα, είναι πολύ επικίνδυνη διότι απελευθερώνονται τοξικές ουσίες όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) που έχουν συσχετιστεί με μεταλλάξεις και καρκινογένεση.

Δεν είναι λίγες οι φορές όπου στα υπολείμματα καύσης περιέχονται διάφορα βαρέα μέταλλα όπως είναι το κάδμιο και το μεταλλοειδές αρσενικό, στοιχεία που έχει μεταβολίσει το φυτό και ενσωμάτωσε στη διάρκεια της ζωής του.

Για την προστασία της υγείας των κατοίκων των αστικών κέντρων, θα πρέπει να αντιμετωπιστεί αυτό το ιδιαίτερα σοβαρό φαινόμενο επιβάλλοντας μέτρα που θα έχουν άμεση απόδοση, αλλά και μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση. Κάποια από αυτά που θα βοηθούσαν αποτελεσματικά αναφέρονται παρακάτω:

Να δοθούν κίνητρα στους κατοίκους ώστε να στραφούν σε θερμαντικά μέσα που έχουν μικρές εκπομπές σε αέρια σωματίδια.

Να εκσυγχρονιστούν ενεργειακά οι κατοικίες, ειδικότερα αυτές που είναι παλιάς κατασκευής, και να δοθεί οικονομική βοήθεια για την ανάπτυξη αποδοτικών συστημάτων καύσης βιομάζας.

Η χρήση καυσόξυλων στα μεγάλα αστικά κέντρα θα πρέπει να

επανεξεταστεί. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε πόλεις και περιοχές της Ευρώπης δεν επιτρέπεται η καύση ξυλείας ή η χρήση τζακιών, προκειμένου να αποφευχθεί η βαριά ρύπανση.

□ Στην περίπτωση χρησιμοποίησης εστιών καύσης ξύλου, θα πρέπει να χρησιμοποιείται προς καύση αποκλειστικά καθαρό ξύλο και να αποφεύγεται αυστηρά η καύση βαμμένης και επεξεργασμένης ξυλείας, νοβοπάν, κόλλας, πλαστικού, φορμάικας, κ.λπ. Όλα τα παραπάνω υλικά θεωρούνται πολύ επικίνδυνα και τοξικά για τον εσωτερικό χώρο μιας οικίας αλλά και για το εξωτερικό περιβάλλον.

□ Στην περίπτωση τζακιών ως το μόνο μέσο θέρμανσης μιας οικίας, προτείνεται η μετατροπή τους σε ενεργειακά τζάκια αυξημένης ενεργειακής απόδοσης.

□ Άτομα που αντιμετωπίζουν σοβαρά προβλήματα υγείας και ιδίως εκείνοι που ανήκουν στις λεγόμενες ευπαθείς ομάδες, θα πρέπει να ακολουθούν τις οδηγίες των υπηρεσιών Υγείας, και σε περιόδους όπου η σωματιδιακή ρύπανση είναι ιδιαίτερος αυξημένη, να αποφεύγουν την κυκλοφορία σε εξωτερικούς χώρους, καθώς οι ρύποι αυτοί ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

□ Όσον αφορά τις ομάδες εργαζομένων που εκτίθενται σε ατμοσφαιρικούς ρύπους, προτείνεται ένας προληπτικός έλεγχος.

□ Εργαζόμενοι που ανήκουν στις ευπαθείς ομάδες και αναγκάζονται λόγω της εργασίας τους να εκτίθενται σε ατμοσφαιρικούς ρύπους, προτείνεται η μετακίνησή τους σε άλλη θέση εργασίας.

□ Τις ημέρες που οι ατμοσφαιρικοί ρύποι ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, θα πρέπει να αποφεύγεται η εργασία σε υπαίθριους χώρους.

4.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

4.8.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Συμπτώματα της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια

Μια πληθώρα επιδημιολογικών μελετών έχει συνδέσει την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀ και PM_{2,5} με σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Pope and Dockery, 2006; Von Klot et al., 2002). Τα συμπτώματα που εμφανίζει ο άνθρωπος είναι πολλά. Μερικά από τα προβλήματα που προκαλεί η έκθεση στη σωματιδιακή ρύπανση είναι προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος, καρδιαγγειακές ασθένειες, επιδράσεις στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογένεσις και πρόωρο θάνατο.

Επιπλέον, παρουσιάζονται και κάποιες λιγότερο επικίνδυνες όπως είναι ο επίμονος βήχας, οι ζαλάδες, τα φλέγματα και η αδιαθεσία. Τοξικολογικές έρευνες συνεχίζουν να διεξάγονται προκειμένου να βρεθούν οι αιτίες και οι μηχανισμοί δράσης των αιωρούμενων σωματιδίων που προκαλούν αυτού του είδους τα προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό (Godleski et al., 2000). Έχει διαπιστωθεί, ότι όταν ο άνθρωπος εκτίθεται για μακροχρόνιο διάστημα σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατόν να μειώνεται η διάρκεια της ζωής του από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, αναφέρει ότι η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια είναι η αιτία περίπου 3.000.000 θανάτων το χρόνο, σε παγκόσμιο επίπεδο. Επιπλέον, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι τα σωματίδια δρουν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία ακόμη και όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι κατά πολύ μικρότερες από τα καθορισμένα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας δηλώνει ότι τα δεδομένα που έχουν συγκεντρωθεί σχετικά με τη βραχυχρόνια και μακροχρόνια έκθεση του πληθυσμού σε σωματίδια PM_{10} και $PM_{2.5}$ δεν είναι επαρκή ώστε να καθοριστούν συγκεκριμένες οριακές τιμές συγκέντρωσης, κάτω από τις οποίες η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση δεν θα επιφέρει καμία επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία (WHO, 2000). Διεθνώς υπάρχει μια έντονη ανησυχία σχετικά με τη βραχυχρόνια έκθεση σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και τις επιπτώσεις της στην υγεία. Αρκετές μελέτες έχουν καταλήξει στο ότι η έκθεση μικρής διάρκειας αλλά με υψηλά επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης επιφέρει σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως είναι η δυσλειτουργία του πνεύμονα, τα αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα και οι καρδιαγγειακές παθήσεις (Nemmar et al., 2004). Τα προβλήματα αυτά είναι δυνατόν να είναι για πολλά χρόνια εφόσον η έκθεση σε υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι επαναλαμβανόμενη βραχυχρόνια (Schwartz, 2000). Σύμφωνα με μια επιδημιολογική έρευνα που αναρτήθηκε στην ηλεκτρονική έκδοση του περιοδικού Lancet στα τέλη του 2011, κύριος παράγοντας ενός εμφράγματος του μυοκαρδίου αποτελεί η ατμοσφαιρική ρύπανση. Η μελέτη αυτή παροτρύνει να στραφεί η προσοχή στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, προκειμένου να μειωθεί και ο αριθμός των εμφραγμάτων. Έχει εκτιμηθεί στις μεγάλες πόλεις της Ευρώπης και των ΗΠΑ ότι εάν μειωθεί η ρύπανση κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} , θα ελαττώνονταν και ο αριθμός των εμφραγμάτων κατά 1,6%. Εάν σε ευρωπαϊκές πόλεις με υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης PM_{10} , η μείωση της συγκέντρωσής τους ήταν κατά $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τότε η αντίστοιχη μείωση των εμφραγμάτων θα ήταν 4,8%. Στις ευπαθείς ομάδες ενός

πληθυσμού ως προς την έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση ανήκουν τα πολύ νεαρά και ηλικιωμένα άτομα, όπως επίσης και εκείνοι που αντιμετωπίζουν αναπνευστικές και καρδιακές παθήσεις. Την τελευταία δεκαετία, οι επιστήμονες ερευνούν ιδιαίτερα τις επιπτώσεις που προκαλεί η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια στα παιδιά προεφηβικής ηλικίας.

Έχει βρεθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{10} , $PM_{2.5}$ καθώς και μαύρου καπνού σχετίζονται με αναπνευστικά συμπτώματα στα νεαρά άτομα, απουσίες από το σχολείο και αυξημένη χρήση φαρμακευτικής αγωγής για τα παιδιά που πάσχουν από άσθμα. Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην πόλη του Μεξικού (Romieu et al., 1996), έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} κατά $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έχει συνδεθεί με 8% αύξηση σε ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος σε ασθματικά παιδιά. Σε επόμενη μελέτη, που διεξήχθη από τον Hoek et al. (1998) υπολόγισαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} στην ατμόσφαιρα κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση κατά 10% του μέγιστου ρυθμού εκπνοής. Στην Νότια Καλιφόρνια, σε μια 10ετή επιδημιολογική μελέτη που διεξήχθη, κατέληξαν στο ότι η έκθεση σε υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων επιφέρει ελλιπή ανάπτυξη της λειτουργίας των πνευμόνων των παιδιών (Wu et al., 2005). Σε άλλες ερευνητικές μελέτες έχουν συμπεράνει ότι παιδιά που κατοικούν ή κινούνται σε περιοχές με έντονη κυκλοφορία, παρουσιάζουν αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα (English et al., 1999). Οι επιπτώσεις που επιφέρει η ατμοσφαιρική ρύπανση κυρίως στα παιδιά οφείλεται στο γεγονός ότι το φυσιολογικό και ανοσοποιητικό τους σύστημα είναι ακόμη υπό ανάπτυξη (Farhat et al., 2005). Υπάρχει επίσης το ενδεχόμενο τα παιδιά να λαμβάνουν αυξημένη δόση σωματιδιακής μάζας στους πνεύμονές τους, σε σχέση με αυτή των ενηλίκων. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των πνευμόνων τους είναι ακόμη μικρό και έχει σαν συνέπεια να επικάθεται υψηλότερο ποσοστό αιωρούμενων σωματιδίων με κάθε αναπνοή (Gauderman et al., 2000).

Επιδημιολογικές και βιολογικές έρευνες για τη σχέση νοσηρότητας και θνησιμότητας σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση έχουν γίνει σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες. Στην Ελλάδα τις πιο σημαντικές έρευνες έχει ολοκληρώσει το Εργαστήριο Υγιεινής και Επιδημιολογίας της Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό τη καθοδήγηση του γνωστού επιδημιολόγου καθ. Δ. Τριχόπουλου. Σημαντική ήταν και η συμβολή της καθηγήτριας Κλέας Κατσουγιάννη και του Δρ. Σ. Κυρτόπουλου (Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών) με τα προγράμματα APHEA (Air Pollution and Health: A European Approach, που διεξήχθη σε 29 Ευρωπαϊκές πόλεις) και AULIS project (biomarkers of

genotoxicity of air pollution), με τα οποία μελετήθηκε ο συσχετισμός της αυξημένης νοσηρότητας και θνησιμότητας σε σχέση με τα αιωρούμενα σωματίδια και τους άλλους αέριους ρύπους στην περιοχή της Αθήνας, καθώς και οι βιοδείκτες της γονοτοξικότητας των ρύπων της ατμόσφαιρας.

Συμπερασματικά, από τις έρευνες αυτές προκύπτει ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση, ιδιαίτερα τα εισπνεόμενα αιωρούμενα σωματίδια, συμβάλλει στην αύξηση του κινδύνου για καρδιοπνευμονικά νοσήματα και καρκίνο του πνεύμονα. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ένα μίγμα αρκετών τοξικών και καρκινογόνων χημικών ουσιών που δρουν μεμονωμένα αλλά και με συνεργική ή/και προσθετική δράση στο πνευμονικό επιθηλιακό ιστό και τις κυψελίδες. Επίσης, τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος, επαυξάνουν την τοξική τους δράση με την ταυτόχρονη έκθεση σε όζον, διοξείδιο του θείου και οξείδια του αζώτου. Τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνεργούν και επαυξάνουν την καρκινογόνο δράση τους με τον καπνό του τσιγάρου.

Εάν συγκρίνουμε, σύμφωνα με τις μέχρι σήμερα έρευνες, την αύξηση του κινδύνου για καρκίνο του πνεύμονα από τους σημαντικότερους εξωγενείς παράγοντες: η ατμοσφαιρική ρύπανση φαίνεται ότι συμβάλλει στο 1-2 % της θνησιμότητας από καρκίνο του πνεύμονα, το παθητικό κάπνισμα, περίπου, 3-4 %, οι επαγγελματικές εκθέσεις (ανάλογα με το είδος των εργασιακών χώρων και των υλικών που χρησιμοποιούνται) στο 6-8 % και το ενεργό κάπνισμα στο 85-90 %. Φυσικά σε όλες αυτές τις εκτιμήσεις δεν πρέπει να υποτιμηθεί η συνεργική δράση και άλλων παραγόντων, όπως η διατροφή, η ηλικία και η κληρονομική προδιάθεση (Katsouyanni et al., 1997; Kyrtopoulos et al., 2001; Trichopoulos et al., 1981).

Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια και τα προβλήματα υγείας που προκαλεί, δεν έχουν μόνο τοξική δράση διεισδύοντας στο αναπνευστικό σύστημα, αλλά δρουν και δευτερογενώς, με την εξασθένηση του οργανισμού. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, αλλοιώσεις στη λειτουργία των πνευμόνων και φλεγμονές σε αυτούς, καθώς επίσης και αλλοιώσεις στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού τους. Σε άτομα με καρδιακές παθήσεις, τα προαναφερθέντα συμπτώματα προκαλούν την αυξημένη ευαισθησία του οργανισμού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ευκολία συμπύκνωσης του υγρού μέσα στους πνεύμονες. Επιπλέον, η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια είναι ικανή να

επιφέρει την αύξηση της ευαισθησίας των πνευμόνων σε μολύνσεις από ιούς και βακτήρια. Συνεπώς τα άτομα που ανήκουν στις ευπαθείς ομάδες είναι πολύ πιθανό να υποστούν πνευμονικά επεισόδια (Natural Resources Defense Council, 1996(a)).

4.8.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Επιπτώσεις στην ορατότητα

Η αντίληψή μας για τα χρώματα αντικειμένων που βρίσκονται μέσα στην ατμόσφαιρα αλλά και για τα χρώματα της ίδιας της ατμόσφαιρας μπορεί να αλλοιωθεί λόγω της αέριας σωματιδιακής ρύπανσης. Η ορατότητα μπορεί να ελαττωθεί εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm και της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα PM_{2,5} αποτελούν ένα είδος φίλτρου ως προς την ηλιακή ακτινοβολία, και με αυτό τον τρόπο μόνο ένα ποσοστό από αυτή καταφέρνει να τα διαπεράσει, ενώ η υπόλοιπη διαχέεται, απορροφάται από τα σωματίδια ή ακόμη ανακλάται. Η μειωμένη ορατότητα προκαλείται από τη μειωμένη και αλλοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Έχει υπολογιστεί ότι η συγκέντρωση των σωματιδίων περίπου στα 150 μg/m³ έχει ως συνέπεια την μέγιστη δυνατή ορατότητα στα 8 χιλιόμετρα. Ένα ακόμη αποτέλεσμα της μειωμένης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω της επίδρασης των σωματιδίων είναι η μείωση της γεωργικής παραγωγής στις αγροτικές περιοχές.

Επιπτώσεις στο κλίμα

Το κλίμα επίσης επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο χώρος και ο χρόνος επηρεάζει τον βαθμό επίδρασής τους, όπως επίσης εξαρτάται και από τις ισχυρά τοπικές εκπομπές σε σωματίδια, τον σχετικά μικρό χρόνο ζωής και τον τρόπο αλληλεπίδρασης των σωματιδίων αυτών με την ηλιακή ακτινοβολία. Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθός τους και τον βαθμό ανάκλασής τους, έχουν την ικανότητα να ανακλούν την μικρού μήκους κύματος υπεριώδη ακτινοβολία εισερχόμενη προς τη γη ή τη μεγάλου μήκους κύματος υπέρυθρη ακτινοβολία εξερχόμενη από τη γη. Στην πρώτη περίπτωση υφίσταται ψύξη, ενώ στη δεύτερη θέρμανση της ατμόσφαιρας, το λεγόμενο «φαινόμενο του θερμοκηπίου». Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων, λαμβάνει χώρα και με έμμεσο τρόπο στο παγκόσμιο κλίμα. Η έμμεση αυτή επίδραση σχετίζεται με τον τρόπο που επιδρούν τα σωματίδια στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων των νεφών. Η μείωση αυτή συμβαίνει διότι τα σωματίδια

ενεργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης, επιφέροντας τον σχηματισμό σταγόνων και στερώντας έτσι από τα σύννεφα τα ογκωδέστερα σταγονίδια τους. Άλλες αρνητικές επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η αύξηση της ζωής των σύννεφων και η χημική ρύπανση των σταγόνων, η γνωστή ως «όξινη βροχή».

Επιφανειακές αλλοιώσεις

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν την ιδιότητα να προκαλούν επιφανειακές αλλοιώσεις σε επιφάνειες του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Τις αλλοιώσεις αυτές υφίστανται τα δένδρα, τα φυτά, τα υφάσματα, οι μεταλλικές επιφάνειες, οι χρωματισμένες επιφάνειες, τα ηλεκτρονικά κυκλώματα κ.α.

4.9 ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Σε διάφορες χώρες και οργανισμούς έχουν θεσπιστεί πρότυπα ποιότητας του αέρα προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και να αποτραπούν οι αρνητικές επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον άνθρωπο, στα φυτά, στα ζώα και στο υλικό περιβάλλον. Τα πρότυπα ποιότητας είναι νομικά θεσμοθετημένες τιμές συγκεντρώσεων ρύπων για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους. Εκφράζονται και ως οριακές τιμές ή κατευθυντήριες τιμές. Οι οριακές σημαίνει οι ανώτερες (οριακές) επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (π.χ μια ώρα, μια ημέρα, ένα έτος, κ.α). Τα όρια καθορίζονται προκειμένου να προστατευθεί η υγεία του ανθρώπου. Από την άλλη, οι κατευθυντήριες τιμές σημαίνει την επιθυμητή ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα όπως αυτή ορίζεται από συγκεκριμένους σκοπούς. Οι τιμές αυτές όπως και οι οριακές, ισχύουν για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους, και σκοπό έχουν να συμβάλλουν στη μακροπρόθεσμη πρόληψη σε θέματα υγείας και προστασίας του περιβάλλοντος, αλλά και στη θέσπιση ειδικών καθεστώτων σε διάφορες περιοχές (π.χ. αρχαιολογικούς χώρους, ζώνες προστασίας, κ.α.).

Η θεσμοθέτηση των προτύπων ποιότητας του αέρα είναι μια διαδικασία αρκετά σύνθετη και δεν είναι ίδια για όλες τις χώρες. Τα κριτήρια ποιότητας του αέρα είναι αυτά που καθορίζουν και την πορεία της διαδικασίας. Τα κριτήρια αυτά περιλαμβάνουν τις τιμές των συγκεντρώσεων ρύπων και τους χρόνους έκθεσης σ' αυτούς, στοιχεία που συνδέονται με τις επιδράσεις στον άνθρωπο, στα φυτά, στα ζώα και γενικά στο περιβάλλον. Σε συνδυασμό με τα παραπάνω, καθορίζονται και οι στόχοι αναφορικά με την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Ο στόχος για τις

κατοικημένες περιοχές είναι η ποιότητα του αέρα να είναι όμοια με εκείνη των μη ρυπασμένων περιοχών. Συνεπώς, με βάση τα κριτήρια ποιότητας του αέρα καθορίζονται και τα πρότυπα ποιότητας του αέρα. Υπάρχουν όμως και άλλες παράμετροι για την τελική διαμόρφωση των προτύπων που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως είναι η ατμοσφαιρική διασπορά κάθε τύπου, οι ατμοσφαιρικές χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται και τέλος οι οικονομικές, πολιτικές, και τεχνικές παράμετροι. Γι' αυτό το λόγο υπάρχει μια πληθώρα ορίων από χώρα σε χώρα. Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, ισχύουν τα όρια που έχουν θεσπιστεί ή προταθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τα κράτη μέλη με βάση τα αποτελέσματα ανάλογων μελετών του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας ή και άλλων αναγνωρισμένων ερευνητικών κέντρων (Οξενκιουν, 2010).

Η Ευρωπαϊκή θυγατρική οδηγία - πλαίσιο

Διεθνείς και εθνικές πολιτικές και νόμοι υπαγορεύουν τον έλεγχο των πηγών και των επιπέδων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η Ευρωπαϊκή Ένωση καθορίζει οδηγίες - πλαίσιο, τις οποίες θα πρέπει τα κράτη μέλη της να προσαρμόζουν στην εθνική τους νομοθεσία. Η οδηγία - πλαίσιο της Ε.Ε. προβλέπει την έκδοση θυγατρικών οδηγιών. Κάθε μια από αυτές αναφέρεται σε ένα ρύπο ή πιο γενικά σε μια κατηγορία ρύπων. Το 1983, η θυγατρική οδηγία της Ε.Ε. που είχε εκδοθεί για τα αιωρούμενα σωματίδια, αναφερόταν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) και είχε προτείνει τις εξής τιμές: ετήσια τιμή (μέσος όρος 24ωρων μετρήσεων): $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τιμή χειμερινής περιόδου (μέσος όρος 24ωρων μετρήσεων): $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και 98° εκατοστημόριο των 24ωρων μετρήσεων του έτους: $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Στη συνέχεια στις 24 Μαρτίου 1999, η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε, μια νέα θυγατρική οδηγία για τον έλεγχο της ποιότητας της ατμόσφαιρας, που αναφέρεται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} . Σύμφωνα με την οδηγία αυτή τα κράτη μέλη θα πρέπει να λάβουν κάποια αναγκαία μέτρα, ώστε οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{10} στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην ξεπερνούν τις οριακές τιμές και μάλιστα πριν από τις αναφερόμενες στην οδηγία ημερομηνίες. Επίσης, τα κράτη μέλη θα πρέπει να εγκαταστήσουν και λειτουργήσουν σταθμούς μέτρησης προκειμένου να πραγματοποιηθεί συλλογή στοιχείων σχετικών με τις συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$. Πέραν των παραπάνω, τα κράτη μέλη οφείλουν να ενημερώνουν την Επιτροπή κάθε χρόνο, και όχι αργότερα από εννέα μήνες μετά το τέλος κάθε έτους, δίνοντάς τους τον αριθμητικό μέσο, το διάμεσο, το 98° εκατοστημόριο και τη μέγιστη συγκέντρωση, όπως αυτά έχουν

υπολογιστεί έπειτα από 24ωρες μετρήσεις των $PM_{2,5}$ μέσα στο έτος. Ο λόγος της παρακολούθησης των επιπέδων συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2,5}$ ήταν η συλλογή στοιχείων προκειμένου να θεσπιστούν οριακές τιμές και για το κλάσμα αυτό (Οδηγία 1999/30/EC). Η τελική έκθεση της ομάδας εργασίας C.A.F.E (Clean Air For Europe) που συστάθηκε από την Ε.Ε. σχετικά με την αιωρούμενη σωματιδιακή ρύπανση εκδόθηκε το Δεκέμβριο του 2004 και στόχο έχει να:

- θέσει τις βάσεις για τον μελλοντικό σχεδιασμό της πολιτικής ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης,
- αναθεωρήσει και τροποποιήσει τα ισχύοντα πρότυπα ποιότητας αέρα και
- βελτιώσει τα συστήματα συλλογής δεδομένων και πρόβλεψης των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η ομάδα εργασίας C.A.F.E. έπειτα από την εξέταση των υπαρχόντων στοιχείων από μετρήσεις των επιπέδων συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην Ευρώπη και από σχετικές επιδημιολογικές μελέτες, προτείνει ότι η οριακή τιμή των $PM_{2,5}$ δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ετησίως, ενώ αναφέρει και την 24ωρη οριακή τιμή ίση με $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (η τιμή αυτή δεν θα πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από το 10 % των ημερών μέσα στο έτος). Επίσης, αναφέρει ότι οι οριακές τιμές για τα σωματίδια PM_{10} έχουν ορισθεί στο στάδιο 2 της θυγατρικής οδηγίας 1999/30/EC, καθώς είναι απαραίτητος και ο έλεγχος των χονδρόκοκκων σωματιδίων $PM_{2,5-10}$ (CAFE, 2004). Η Ε.Ε. με γνώμονα τις διαπιστώσεις και τις προτάσεις που συμπεριλαμβάνονται στην τελική έκθεση της ομάδας C.A.F.E., θέσπισε την ετήσια οριακή τιμή για τα σωματίδια $PM_{2,5}$ (Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 2005).

Οδηγία 2008/50/EK

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της 21^{ης} Μαΐου 2008, εξέδωσε τη νέα οδηγία 2008/50/EK που τέθηκε σε ισχύ από τις 11 Ιουνίου 2008 αναφορικά με την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και τον καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη. Οι οδηγίες που ακολουθούν αναθεωρούνται και ενσωματώνονται στην οδηγία 2008/50/EK, προκειμένου να συμπεριλάβουν τις πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της υγείας και της επιστήμης: η οδηγία 96/62/EK για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας αέρα του περιβάλλοντος, η οδηγία 1999/30/EK αναφορικά με τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, διοξειδίου του αζώτου και οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου στον αέρα του περιβάλλοντος, η οδηγία 2002/3/EK

σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα, η οδηγία 2000/69/EK για οριακές τιμές βενζολίου και μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα του περιβάλλοντος και η οδηγία 2004/107/EK σχετικά με τα όρια για το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι οδηγίες αυτές ισχύουν από την ημερομηνία που οι Εθνικές Νομοθεσίες έχουν εναρμονισθεί με τις αντίστοιχες κοινοτικές.

Πρότυπα ποιότητας κατά US-EPA

Ο Αμερικάνικος Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος (U.S Environmental Protection Agency, EPA), σύμφωνα με το εθνικό σχέδιο δράσης των ΗΠΑ (US Clean Air Act 1970,1977,1990), καθορίζει και θέτει σε ισχύ τα εθνικά πρότυπα ποιότητας αέρα της χώρας (National Ambient Air Quality Standards - NAAQS). Τα όρια αυτά είναι αυστηρά προκειμένου να προστατεύεται η υγεία και των πιο ευαίσθητων ομάδων του πληθυσμού. Για την EPA τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται ένας από τους πιο βασικούς ρύπους. Κατά την EPA ρύποι ονομάζονται οι ρύποι εκείνοι που είναι απαραίτητοι για τον προσδιορισμό και την καταπολέμηση της αέριας ρύπανσης. Συνεπώς, τα εθνικά πρότυπα ποιότητας των Η.Π.Α. αναφέρονται στους αέριους ρύπους του μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του αζώτου, διοξειδίου του θείου, όζοντος, σωματιδιακού μολύβδου και αιωρούμενων σωματιδίων. Ο Αμερικάνικος Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος θα επανεξετάζει κάθε πέντε χρόνια τη θέσπιση των εθνικών προτύπων ποιότητας ώστε να ανταποκρίνονται στην πρόσφατη επιστημονική γνώση. Το πρώτο εθνικό αμερικάνικο πρότυπο ποιότητας αέρα (NAAQS) για τα PM_{10} θεσπίστηκε το 1987. Το πρότυπο αυτό δεν επέτρεπε οι συγκεντρώσεις στο περιβάλλον να υπερβαίνουν τα $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση ετήσια τιμή) και τα $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση 24ωρη τιμή). Από τότε η EPA επανεξέταζε τα αμερικάνικα πρότυπα ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια και τα αναθεωρούσε ώστε να ανταποκρίνονται στην τότε τρέχουσα επιστημονική γνώση. Το έτος 2006 η EPA αναθεώρησε τα πρότυπα ποιότητας του αέρα για τα αιωρούμενα σωματίδια και όρισε σαν 24ωρη επιτρεπτή τιμή για τα $PM_{2.5}$ τα $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ από τα $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που ίσχυαν, ενώ η ετήσια τιμή παρέμεινε στα $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η 24ωρη επιτρεπτή τιμή για τα PM_{10} παρέμεινε στα $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και δεν θα πρέπει αυτή η οριακή τιμή να υπερβαίνεται περισσότερες από 3 φορές σε 3 συνεχόμενα έτη, ενώ η ετήσια τιμή παρέμεινε στα $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και δεν θα πρέπει αυτή η οριακή τιμή να υπερβαίνεται πάνω από 1 φορά σε 3 συνεχόμενα έτη (www3.epa.gov, 2006).

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. CAFE Working Group on Particulate Matter, *Second Position Paper on Particulate Matter*, (2004).
2. J.C. Chow, Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45 (1995) 320-382.
3. E.C. Technical Working Group on Particles, *Ambient Air Pollution by Particulate Matter - Draft Position Paper, Version 4.0*, (1996).
4. P. English, R. Neutra, R. Scalf, M. Sullivan, L. Waller, L. Zhu, Examining Association between Childhood Asthma and Traffic Flow using a Geographic Information System, *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999) 761-767.
5. Environmental Protection Agency's (EPA) Office of Research and Development (ORD), Air Quality Criteria for Particulate Matter, (*EPA/600/P-95/001aF-cF*), *Federal Register* 61(89): 20522, (1996).
6. European Environment Agency & World Health Organization, Air and Health-Some Common Air Pollutants, <http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/AirHealth/air%20pollutants.htm>, (1999(a)).
7. European Environment Agency & World Health Organization, Air and Health-Sources of Air Pollution, <http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/AirHealth/sources.htm>, (1999(b)).
8. S.C.L. Farhat, R.L.P. Paulo, T.M. Shimoda, G.M.S. Conceicao, C.A. Lin, A.L.F. Braga, M.P.N. Warth, P.H.N. Saldiva, Effect of Air Pollution on Pediatric Respiratory Emergency Room Visits and Hospital Admissions, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 38 (2005) 227-235.
9. W.J. Gauderman, R. McConnell, F. Gilliland, S. London, D. Thomas, E. Avol, H. Vora, K. Berhane, E.B. Rappaport, F. Lurmann, H.G. Margolis, J. Peters, Association Between Air Pollution and lung Function Growth in Southern California Children, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 162 (2000) 1383-1390.
10. J.J. Godleski, R.L. Verrier, P. Koutrakis, P. Catalano, Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles, *Research Report 91*, Cambridge, MA, *Health Effects Institute*, (2000).

11. G. Gramotnev, Z. Ristovski, Experimental Investigation of Ultrafine Particle Size Distribution near a Busy Road, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1767-1776.
12. Greenpeace, Προτεινόμενες προδιαγραφές για εκπομπές ρύπων από λέβητες και εστίες καύσης βιομάζας, Retrieved April 15, 2012, from http://www.greenpeace.org/greece/Global/greece/report/2007/10/Suggested_biomass_standards_Oct07.pdf, (2007).
13. R.M. Harrison, J. Yin, Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particles Properties are Responsible for its Effects on Health, *Science of the Total Environment*, 249 (2000) 85-101.
14. G. Hoek, D.W. Dockery, A. Pope, L. Neas, W. Roemer, B. Brunekreef, Association between PM₁₀ and Decrements in Peak Expiratory Flow Rates in Children, Reanalysis of Data from Five Panel Studies, *European Respirator Journal*, 11 (1998) 1307-1311.
15. A.P. Jones, Indoor Air Quality and Health, *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 4535-4564.
16. M. Junker, M. Kasper, M. Roosli, M. Camenzind, N. Kunzli, C. Monn, G. Theis, C. Braun-Fahrlander, Airborne Particle Number Profiles, Particle Mass, Distributions and Particle - Bound PAH Concentrations within the City Environment of Basel, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 3171-3181.
17. K. Katsouyanni, G. Touloumi, C. Spix, J. Schwartz, F. Balducci, S. Medina, G. Rossi, B. Wojtyniak, J. Sunyer, L. Bacharova, J. P. Schouten, A. Ponka, H. R. Anderson, Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *Air Pollution and Health: a European Approach*, [*British Medical Journal*](#), 314 (1997) 1658-1663.
18. I.G. Kavouras, L. Joy, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, P. Oyola, Measurement of Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Santiago de Chile: Source Reconciliation and Evaluation of Sampling Artifacts, *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 4977-4986.
19. [S.A. Kyrtopoulos](#), [P. Georgiadis](#), [H. Autrup](#), N. Demopoulos, P. Farmer, [A. Haugen](#), K. Katsouyanni, B. Lambert, S. Ovrebo, R. Sram, [G. Stefanou](#), J. Topinka, Biomarkers of genotoxicity of urban air pollution: Overview and descriptive data from a molecular epidemiology study on populations exposed

- to moderate-to-low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons: the AULIS project, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 496 (2001) 207-228.
20. K.M. Magliano, V.M. Hugues, L. Chinkin, D.L. Coe, T.L. Haste, N. Kumar, F.W. Lurmann, Spatial and Temporal Variations in PM₁₀ and PM_{2.5} Source Contributions and Comparison to Emissions during the 1995 Integrated Monitoring Study, *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 4757-4773.
 21. Natural Resources Defense Council, Air Pollution FAQ, Natural Resources Defense Council, <http://mail.igc.apc.org/nrdc/faqs/aibrefaq.html>, (1996(a)).
 22. Natural Resources Defense Council, Danger in the Air: Thousands of Early Deaths could be averted with Cleaner Air Standard, *Natural Resources Defense Council*, <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>, (1996(b)).
 23. A. Nemmar, M.F. Hoylaerts, P.H.M. Hoet, B. Nemery, Possible Mechanisms of the Cardiovascular Effects of Inhaled Particles: Systematic Translocation and Prothrombotic Effects, *Toxicology Letters*, 149 (2004) 243-253.
 24. Z. Ning, C. Cheung, S. Liu, Experimental investigation of the effect of exhaust gas cooling on diesel particulate, *Aerosol Science* 35 (2004) 333-345.
 25. J.H. Offenberg, J.E. Baker, Aerosol Size Distributions of Elemental and Organic Carbon in Urban and Over Water Atmospheres, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 1509-1517.
 26. S. Ohta, M. Hori, S. Yamagata, N. Murao, Chemical Characterization of Atmospheric Fine Particles in Sapporo with Determination of Water Content, *Atmospheric Environment*, 32 (1998) 1121-1125.
 27. M.O. Olhstrom, K. Lehtinen, M. Moisio, J.K. Jokiniemi, Fine Particle Emissions of Energy Production in Finland, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 3701- 3711.
 28. K. Paterson, CE352 Air Particulate Laboratory: Analysis of Second Hand Smoke, Types of Air Particulate, Representative Sizes of Air Particulate, http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public_html/classes/cd352/labs/particulates.html, *First Prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series*, (1995).
 29. C.A. Pope, D.W. Dockery, Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56 (2006) 709-742.

30. I. Romieu, F. Meneses, S. Ruiz-Velazco, J.J. Sierra-Monge, J. Huerta, M.C. White, R. Etzel, Effects of Air Pollution on the Respiratory Health of Asthmatic Children Living in Mexico City, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 154 (1996) 300-307.
31. J. Schwartz, Is There Harvesting in the Association of Airborne Particles with Daily Deaths and Hospital Admissions?, *Epidemiology*, 12 (2000) 55-61.
32. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2006).
33. D. Trichopoulos, A. Kalandidi, L. Sparros, B. Macmahon, Lung cancer and passive smoking, *International Journal of Cancer*, 27 (1981) 1-4.
34. K. Veli-Matti, T. Kimmo, H. Risto, Chemistry of the Sea-Salt Particles in the Summer Antarctic Atmosphere, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 2817-2825.
35. S. Von Klot, G. Wolke, T. Tuch, J. Heinrich, D.W. Dockery, J. Schwartz, W.G. Kreyling, H.E. Wichmann, A. Peters, Increased Asthma Medication Use in Association with Ambient Fine and Ultrafine Particles, *European Respiratory Journal*, 20 (2002) 691-702.
36. WHO, Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition, World Health Organization, Copenhagen, (2000).
37. K.S. Woo, D.R. Chen, D.Y.H. Pui, P.H. McMurry, Measurement of Atlanta Aerosol Size Distribution: Observations of Ultrafine Particle Events, *Aerosol Science and Technology*, 34 (2001) 75-87.
38. C.F. Wu, R.J. Delfino, J.N. Floro, P.J.E. Quintana, B.S. Samimi, M.T. Kleinman, R.W. Allen, L.J.S. Liu, Exposure Assessment and Modeling of Particulate Matter for Asthmatic Children Using Personal Nephelometers, *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 3457-3469.
39. M.A. Yamasoe, P. Artaxo, A.H. Miguel, A.G. Allen, Chemical Composition of Aerosol Particles from Direct Emissions from Vegetation Fires in the Amazon Basin: Water Soluble Species and Trace Elements, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 1641-1653.
40. Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, Πρόταση Οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την Ποιότητα του Ατμοσφαιρικού

Αέρα και Καθαρότερου Αέρα για την Ευρώπη, *COM (2005) 447 τελικό 2005/0183 (COD) SEC(2005) 1133, (2005)*.

41. Οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 21ης Μαΐου 2008 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερου αέρα για την Ευρώπη.
42. Οδηγία 1999/30/ΕΚ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0030&from=EL>.
43. Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Περιβάλλον-Ατμοσφαιρική Ρύπανση, *Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2010)*.
44. <http://iatroi-ergasias.gr/wp-content/uploads/2014/03/%CE%91%CE%99%CE%98%CE%91%CE%9B%CE%9F%CE%9C%CE%99%CE%A7%CE%9B%CE%97.pdf>
45. <https://www3.epa.gov/airquality/particlepollution/2012/decfsstandards.pdf>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM₁₀

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ στο περιβάλλον από την καύση της βιομάζας έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Γι' αυτό το λόγο, για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους χρησιμοποιούνται αναλυτικές τεχνικές υψηλής ευαισθησίας. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αυτών και οι οποίες είναι οι φασματομετρίες AAS, ICP-OES και ICP-MS, οι χρωματογραφικές IC και GC-MS, οι θερμικές TOC και elemental analyzer και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.

5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

5.2.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού κ.α. Είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης, μεμονωμένων στοιχείων, κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα. Τα στοιχεία πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε άτομα στην αέρια κατάσταση ή στα αντίστοιχα ιόντα τους, διεργασία η οποία ονομάζεται ατομοποίηση. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα του προς ανάλυση συστατικού στη θεμελιώδη κατάσταση (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012).

5.2.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ AAS

Η επεξεργασία του δείγματος εξαρτάται από το στοιχείο που προσδιορίζεται, το υλικό (μήτρα) στο οποίο βρίσκεται και τη μέθοδο ατομοποίησης.

Στην ατομοποίηση με φλόγα τα δείγματα πρέπει προηγουμένως να διαλυτοποιηθούν στον κατάλληλο διαλύτη. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως οξέα, όπως υδροχλωρικό οξύ, νιτρικό και θειικό τα οποία όμως πρέπει να έχουν καθαρότητα αναλυτικού αντιδραστηρίου για να μην περιέχουν μέταλλα που προέρχονται από την παρασκευή τους. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια μιας καμπύλης αναφοράς. Η όλη διαδικασία της ανάλυσης μέχρι την απόδοση των

αποτελεσμάτων γίνεται με ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Η ατομική απορρόφηση ακολουθεί το νόμο του Beer, όπου η ένδειξη δίνεται σε απορρόφηση $A = \lg(I_0/I)$ ή εκατοστιαία διαπερατότητα % T.

5.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ AAS

Με την AAS μπορούν να προσδιοριστούν 70 περίπου στοιχεία, με όριο ανίχνευσης 0,01-10 ppm. Υπάρχει δυνατότητα να προκύψουν και καλύτερα όρια ανίχνευσης για μερικά στοιχεία με τη χρήση οργανικού διαλύτη, που χρησιμοποιείται κατευθείαν στη φλόγα. Πυκνά διαλύματα με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 5 % πρέπει πρώτα να αραιώνονται. Με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης επιτυγχάνεται επαναληψιμότητα των μετρήσεων της τάξης του 0,5-2 %. Η AAS χρησιμοποιείται για αναλύσεις: νερών, υγρών αποβλήτων, υγρών επιμεταλλώσεως, εδαφών, μεταλλουργικών προϊόντων, πολύτιμων μετάλλων, πρώτων υλών, φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών και για τον έλεγχο περιβάλλοντος (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012).

5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΠΗΓΗ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-OES)

5.3.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής, βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας σε μορφή φασματικών γραμμών ορισμένου μήκους κύματος και διαφορετικής έντασης, οι οποίες είναι χρήσιμες για ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Η διέγερση των ατόμων σε ένα δείγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορες πηγές: με φλόγα, με ηλεκτρικό τόξο, σπινθήρα, πλάσμα, ή με συσκευή εκκένωσης λάμπης και με την πρόσληψη αυτής της ενέργειας μεταπηδούν ένα ή περισσότερα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες, απ' όπου επανέρχονται μετά από ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα περίπου 10^{-8} s στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση, αποδίδοντας την προσληφθείσα ενέργεια σε μορφή φωτονίων, συγκεκριμένης συχνότητας. Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος επιτυγχάνει καλύτερη ατομοποίηση των στοιχείων στο δείγμα σε σχέση με τις υπόλοιπες πηγές. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ταχύτερη ανάλυση των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όρια ανίχνευσης 1-100 ppb και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης έως και 48 στοιχείων (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012).

5.3.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ICP-OES

Για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται σάρωση της φασματικής περιοχής από 175-780 nm και τα μήκη κύματος όπου λαμβάνονται παλμοί εντάσεως τουλάχιστον τριπλάσιας του υποστρώματος συγκρίνονται με τις φασματικές γραμμές που βρίσκονται αποθηκευμένες στην βιβλιοθήκη του λογισμικού, ώστε να ταυτοποιηθούν τα στοιχεία. Για την ποσοτική ανάλυση ενός στοιχείου γίνεται εμβαδομέτρηση της καμπύλης που προκύπτει από την ανάλυση και προσδιορίζεται η συγκέντρωση χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς της έντασης της ακτινοβολίας έναντι της συγκέντρωσης του στοιχείου σε πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης όπως και το δείγμα.

5.3.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Όπως σε όλες τις αναλυτικές τεχνικές έτσι και στην ICP-OES υπάρχουν παρεμβολές οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά τον αναλυτικό προσδιορισμό και να ανακτηθούν λανθασμένα αποτελέσματα. Πολλές προσπάθειες γίνονται για την αποφυγή ή και την μείωση αυτών των παρεμβολών εστιάζοντας στην βελτιστοποιημένη κατασκευή και την εξειδίκευση των επί μέρους οργάνων της ICP-OES αλλά και στην βελτιστοποίηση των παραπάνω παραμέτρων. Χημικές παρεμβολές δεν υφίστανται στην ICP-OES διότι η υψηλή θερμοκρασία δεν επιτρέπει την διατήρηση οποιονδήποτε διατομικών δεσμών. Στην ICP-OES αυτές οι παρεμβολές διακρίνονται κυρίως στις :

1. Φασματικές παρεμβολές (spectral interferences)
2. Παρεμβολές του υποστρώματος (background interferences)
3. Παρεμβολές μητρών (matrix interferences) (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012).

5.3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ICP-OES

Η ICP-OES αποτελεί αξιόπιστη λύση σε πολυστοιχειακές αναλύσεις ρουτίνας σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων είτε αυτά πρόκειται για διαλύματα είτε για στερεά, καλύπτοντας περίπου 70 στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η ICP-OES αποτελεί εξαιρετική επιλογή για αναλύσεις γεωλογικών δειγμάτων, περιβαλλοντικές αναλύσεις, αναλύσεις τροφίμων, αναλύσεις μετάλλων, αναλύσεις νερού, αναλύσεις

στοιχείων σε βιολογικά δείγματα, μεταλλουργικές αναλύσεις και στις πιστοποιήσεις υλικών αναφοράς.

5.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΠΗΓΗ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-MS)

5.4.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική φασματομετρίας ατομικών μαζών ή ανόργανης φασματομετρίας μάζας, όπου η διέγερση του διαλελυμένου δείγματος γίνεται με πλάσμα αργού (ICP), παρόμοια με την τεχνική ICP-OES, αλλά ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα, γίνεται με φασματόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z), σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ppb, μια τεχνική που εφαρμόζεται με επιτυχία στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας και όλο και περισσότερες έρευνες δημοσιεύονται πάνω σε νέες και βελτιστοποιημένες αναλύσεις της.

5.4.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ICP-MS

Η ποιοτική ανάλυση ενός αγνώστου δείγματος επιτυγχάνεται με τη σάρωση του φάσματος του δείγματος όπου η παραλαβή ολόκληρου του φάσματος διαρκεί 5 λεπτά με κατανάλωση μόνο 5 mL και στην οθόνη του οργάνου ή του καταγραφικού εμφανίζεται μια πρώτη εικόνα για τη σύσταση του αγνώστου δείγματος. Η ποσοτική ανάλυση με ICP-MS γίνεται με βάση την καμπύλη αναφοράς με γνωστής συγκέντρωσης πρότυπα ή με τη μέθοδο προσθήκης εσωτερικού προτύπου. Υπάρχει δυνατότητα ταυτόχρονης ποσοτικής ανάλυσης έως και 36 στοιχείων με ακρίβεια $\pm 1-2\%$. Η ακρίβεια της ICP-MS βελτιώνεται ακόμα περισσότερο με την τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης. Αυτή βασίζεται στον προσδιορισμό της απόκλισης από τη φυσική αναλογία τους, δύο ισοτόπων του ίδιου στοιχείου. Όταν το προς ανάλυση δείγμα «εμπλουτιστεί» με διάλυμα γνωστής ποσότητας ισοτόπου μετριέται η μεταβολή του λόγου των κορυφών των δυο ισοτόπων πριν και μετά την αραίωση και γίνεται ο ακριβέστερος υπολογισμός του στοιχείου. Με αυτήν την τεχνική προσδιορίζονται ποσοτικά με μεγάλη ακρίβεια (0,5-1%) στοιχεία τα οποία έχουν

περισσότερα του ενός σταθερά ισότοπα (80% των στοιχείων του Περιοδικού Συστήματος) και δεν χρειάζονται δείγματα αναφοράς (Οξενκιουν, 2012).

5.4.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΤΗΣ ICP-MS

Στα φάσματα που λαμβάνονται με την ICP-MS υπάρχουν διάφορες παρεμβολές και εμφανίζονται από την ίδια μάζα/φορτίο ενός ισότοπου, από άλλα στοιχεία από το δείγμα, από το διαλύτη, από το αργό του πλάσματος κ.λπ., έτσι ώστε λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις για ένα ισότοπο ενός στοιχείου και επομένως λανθασμένα αποτελέσματα ως προς την πραγματική συγκέντρωση του στοιχείου. Οι παρεμβολές αυτές είναι οι κάτωθι:

- 1) παρεμβολές υποστρώματος (background spectral interferences)
- 2) παρεμβολές από ισοβαρή (isobaric spectral interferences)
- 3) παρεμβολές από ιονισμένα μόρια (molecular ions interferences)
- 4) παρεμβολές μητρών (matrix effect)

Παρεμβολές υποστρώματος. Εμφανίζονται σε μικρές μάζες, μέχρι $amu=82$ και οφείλονται κυρίως στις κορυφές του αργού του πλάσματος ($amu=40,41,80$), του νερού που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των διαλυμάτων ($amu=16-19$) και των διαφόρων οξέων που χρησιμοποιούνται για τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων.

Παρεμβολές από ισοβαρή. Προκύπτουν από ισότοπα διαφορετικών στοιχείων που έχουν όμως την ίδια μάζα/φορτίο. Οι παρεμβολές αυτές μπορούν να αναιρεθούν με την επιλογή ενός άλλου ισότοπου για την ποσοτική ανάλυσή του ή με τον υπολογισμό του ποσοστού συμμετοχής κάθε ισότοπου στην τελική ένταση μιας κορυφής με τη βοήθεια ειδικών προγραμμάτων H/Y.

Παρεμβολές από ιονισμένα μόρια και δισθενή ιόντα. Μερικά στοιχεία όπως: Ti, Mo, U, Th, Ba και ορισμένες σπάνιες γαίες Ce, La, Pr σχηματίζουν στο πλάσμα εκτός από ιόντα απλού φορτίου επιπλέον οξειδία Mo^+ , MOH^+ και ιόντα διπλού φορτίου M^{2+} , τα οποία παρόλο που σχηματίζονται σε μικρές ποσότητες μπορούν να προξενήσουν σοβαρές παρεμβολές για άλλα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται σε ιχνοποσότητες μέσα στο δείγμα. Ο σχηματισμός των ιονισμένων μορίων αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας του αργού για το σχηματισμό του πλάσματος.

Παρεμβολές μητρών. Προκύπτουν από τα κύρια στοιχεία του δείγματος τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κατά την ανάλυση των ιχνοστοιχείων του δείγματος

ισοβαρείς επικαλύψεις, επικαλύψεις από οξείδια του κύριου στοιχείου, σχηματισμός ενώσεων αργού-ανιόντων του δείγματος κ.λπ. Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε άλατα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,2 %. Η ελαχιστοποίηση των παρεμβολών αυτών επιτυγχάνεται με τη χρήση εσωτερικού προτύπου, όπου αξιολογείται ο λόγος της έντασης της κορυφής του δείγματος ως προς την ένταση της κορυφής του εσωτερικού προτύπου (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2012).

5.4.4 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ICP-MS

Η ICP-MS είναι μια ταχύτατη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό περισσοτέρων από 75 στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όρια ανίχνευσης 0,01-0,1 ng/mL (ppb) για απλά υδατικά διαλύματα και 1 ng/mL για σύνθετα δείγματα. Επιτυγχάνει άμεσο προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σ'ένα διάλυμα χωρίς προηγούμενη προσυγκέντρωσή του. Με την ICP-MS επιτυγχάνονται ταχύτατες αναλύσεις πολλαπλών στοιχείων (18-20 στοιχεία/min) και η σάρωση του φάσματος μάζας από 3-300 amu ολοκληρώνεται σε 5 λεπτά με κατανάλωση μόνο 5 mL του δείγματος και δίνοντας τη δυνατότητα ημιποσοτικής εκτίμησης της σύστασης του δείγματος με κατάλληλους αλγορίθμους, που υπάρχουν στο λογισμικό του οργάνου. Μειονέκτημα της μεθόδου ICP-MS είναι το μεγάλο αρχικό κόστος αγοράς του οργάνου, που είναι της τάξης των 300000 US\$ και το λειτουργικό κόστος, λόγω της κατανάλωσης αργού για το ICP (~5000 US\$ ετησίως).

Οι κυριότερες εφαρμογές της ICP-MS είναι στους τομείς του περιβάλλοντος (προσδιορισμός τοξικών μετάλλων σε πόσιμα νερά και απόβλητα), της γεωχημείας (προσδιορισμός σπανίων γαιών και ιχνών ευγενών μετάλλων), της πετροχημείας (προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε πετρέλαια και ορυκτέλαια), των ημιαγωγών-υπεραγωγών (έλεγχος της καθαρότητας των πρώτων υλών και των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή τους), της βιοιατρικής έρευνας (χρήση σταθερών ισοτόπων ως ιχνηθέτες), της γεωργίας (προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε φυτά και εδάφη) και της μεταλλουργίας (έλεγχος παραγωγής αλουμινίου και άλλων κραμάτων).

5.5 ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (IC)

5.5.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η ιοντική χρωματογραφία (IC) από τα μέσα της δεκαετίας του '70, έχει

χρησιμοποιηθεί ευρέως ως αναλυτική τεχνική στον προσδιορισμό πολικών και ιοντικών ειδών. Είναι μια υψηλής απόδοσης έκδοση της χρωματογραφίας ιονεναλλαγής, με μια βασική τροποποίηση σύμφωνα με την οποία μειώνεται η αγωγιμότητα υποβάθρου, προτού αρχίσει η ανίχνευση των ιόντων του αναλυτή. Η τεχνική της αγωγιμομετρίας καθιστά την ιοντική χρωματογραφία κατάλληλη στην ανίχνευση ανιόντων, κατιόντων, δεδομένου ότι άλλες μέθοδοι κατά τη διάρκεια της εξέλιξής της δεν είχαν την ίδια ευαισθησία και ήταν χρονοβόρες (Small, 1989).

5.5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ IC

Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει η IC στην ανάλυση δειγμάτων ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ατμοσφαιρικά αερολύματα, που συλλέχθηκαν με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου και σε φίλτρα υαλονημάτων, έχουν εκχυλιστεί με ύδωρ και προσδιορίστηκαν τα NO_3^- και SO_4^{2-} . Επίσης, η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των SO_3^{2-} και SO_4^{2-} στα απαέρια καύσεως άνθρακα στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, μετά το στάδιο αποθείωσης των απαερίων. Γνώρισε μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση ρυπασμένων υδάτων, φυσικών υδάτων και σε άλλα υδατικά βιομηχανικά διαλύματα για τον προσδιορισμό, κυρίως, ποικιλίας ανιόντων. Ποικιλία εφαρμογών έχει αναπτυχθεί στην κλινική χημεία για τον προσδιορισμό ανιόντων (CH_3COO^- , Cl^- , PO_4^{2-}), γαλακτικών στα ούρα, εκχυλισμάτων ιστών, εγκεφαλονωτιαίου υγρού και ορού αίματος.

Συμπερασματικά, μπορεί να λεχθεί ότι η IC είναι μια δυναμική μέθοδος, άμεση, χωρίς στάδια προκατεργασίας των δειγμάτων, εκτός από την αραίωση, για το διαχωρισμό και προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων παρόμοιας χημικής μορφής. Η έμφαση έχει δοθεί στους προσδιορισμούς των ανιόντων. Σήμερα μπορούν να προσδιοριστούν περισσότερα από 60 ανιόντα και 30 κατιόντα, αναμένεται δε οι εφαρμογές να επεκταθούν και σε άλλα ιόντα (Σίσκος και Νικολέλης, 1991).

5.6 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)

5.6.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μαζών έχει γίνει ένα από τα χρησιμότερα εργαλεία, για την ανάλυση πολύπλοκων οργανικών και βιολογικών μιγμάτων. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Αρκετοί κατασκευαστές

οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματομέτρα μαζών (MS) ταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους. Ο αναλυτής μαζών μπορεί να προγραμματιστεί ώστε να αναλύει ταχύτατα διαδοχικές τιμές m/z , από έναν πίνακα τιμών που έχει ορίσει ο χρήστης. Για κάθε νέα τιμή m/z , ο υπολογιστής καταχωρεί το αντίστοιχο σήμα από τον ανιχνευτή, το οποίο αντιστοιχεί σε δεδομένο χρόνο ανάκτησης. Γενικά, τα φάσματα που προκύπτουν συλλέγονται και αποθηκεύονται σε ένα υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία.

5.6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ GC-MS

Γενικά, η τεχνική GC-MS κερδίζει συνεχώς έδαφος στον προσδιορισμό οργανικών ρύπων στο περιβάλλον, δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα συγκεντρώσεων ζιζανιοκτόνων σε περιβαλλοντικά μέσα με χαμηλό κόστος. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η εφαρμογή της τεχνικής στην κοσμοχημεία καθώς αρκετά συστήματα GC-MS έχουν ταξιδέψει ως τους πλανήτες Άρη, Αφροδίτη καθώς και το μεγαλύτερο φεγγάρι του Κρόνου, τον Τιτάνα. Επίσης, η δυνατότητα προσδιορισμού σταθερών ισοτόπων που παρέχει η τεχνική αυτή, παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον στην ανίχνευση πηγών, βιογεωχημικών και διαγενετικών διεργασιών σε ποικίλα γεωλογικά υλικά. Έως σήμερα η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί στη μελέτη υδρογονανθράκων, λιπαρών οξέων, υδατανθράκων και αμινοξέων.

Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid phase extraction, SPE)

Η εκχύλιση στερεάς φάσης αποτελεί μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη σύγχρονη τεχνική προετοιμασίας του προς μέτρηση (δοκιμή ή ανάλυση) δείγματος. Η SPE αντικαθιστά αποτελεσματικά την εκχύλιση υγρού με υγρό και χρησιμοποιείται κυρίως για τις ακόλουθες αναλυτικές διαδικασίες:

- Προσυγκέντρωση (pre-concentration)
- Καθαρισμός δείγματος.

Αναφορικά με τα προσροφητικά εκχύλισης στερεάς φάσης, από τις κυριότερες στατικές φάσεις που χρησιμοποιούνται είναι η πυριτία SiO_2 (silica), στην επιφάνεια της οποίας έχουν προσδεθεί ομάδες. Ανάλογα με τη φύση της στατικής φάσης

χαρακτηρίζονται ως:

- "κανονικής φάσης".
- "αντίστροφης φάσης".

SPE αντίστροφης φάσης: Μη πολικές ή ελάχιστα πολικές ενώσεις διαλυμένες σε πολικό διαλύτη (μήτρα δείγματος) κατακρατούνται από τη στατική φάση, η οποία περιέχει μη πολικές ομάδες. Εκκλύονται από αυτήν με χρήση μη πολικών διαλυτών. Οι διαχωρισμοί αυτοί χαρακτηρίζονται ως "αντίστροφης φάσης".

• **SPE κανονικής φάσης:** πολικές ή μετρίως πολικές ενώσεις διαλυμένες σε μη πολικό διαλύτη (μήτρα δείγματος) κατακρατούνται από στατική φάση που περιέχει πολικές ομάδες. Εκκλύονται από αυτήν με χρήση πολικών διαλυτών. Οι διαχωρισμοί αυτοί χαρακτηρίζονται ως "κανονικής φάσης".

Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης στερεάς φάσης συνοψίζονται στα κάτωθι:

- Η δυνατότητα συνύπαρξης δύο και περισσότερων μηχανισμών στη διαδικασία εκχύλισης.
- Η δυνατότητα πραγματοποίησης πολλαπλών εκχυλίσεων του δείγματος.
- Η δυνατότητα αυτοματοποίησης, μεγάλη ταχύτητα.
- Η απλότητα και η ευκολία στους χειρισμούς και η χρήση απλών και φθηνών διατάξεων.
- Δεν απαιτείται χρόνος για πλύση γυάλινων σκευών, επειδή οι στήλες είναι μιας χρήσης.
- Εκχυλίζονται ίχνη των ουσιών που ενδιαφέρουν από μεγάλους όγκους χωρίς εξάτμιση.
- Τα αποτελέσματα είναι επαναλήψιμα.
- Η εκλεκτικότητα της εκχύλισης.
- Εξασφαλίζει υψηλές ανακτήσεις και υψηλή καθαρότητα, για τις προς ανάλυση ενώσεις.

5.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC)

5.7.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα στηρίζεται στην καύση του δείγματος από το διερχόμενο θερμό ρεύμα O_2 και την παραγωγή οξειδίων (αέρια καύσης) τα οποία οδηγούνται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα όπου διασπώνται και μετατρέπονται σε άτομα που διαχωρίζονται στη συνέχεια μέσα σε μία

χρωματογραφική στήλη, η οποία στο τέλος της συνδέεται με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

5.7.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί τις τελευταίες δεκαετίες ποικίλες μέθοδοι προσδιορισμού των ανθρακούχων συστατικών στα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Η ανάλυση άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με εμπορικά διαθέσιμες θερμικές, θερμικές-MnO₂ ή θερμο-οπτικές μεθόδους. Οι θερμικές μέθοδοι που κυρίως χρησιμοποιούνται αφορούν τις θερμοκρασίες καύσης του ολικού άνθρακα και των επιμέρους συστατικών του. Τα διάφορα είδη καίγονται σε οξειδωτική/αδρανή ατμόσφαιρα σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών, καθώς η θερμοκρασία καύσης εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η βασική παραδοχή των παραπάνω μεθόδων είναι ότι ο οργανικός άνθρακας εξατμίζεται από ένα δείγμα όταν θερμαίνεται απουσία οξυγόνου. Συνήθως η μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου αερίου CO₂ (π.χ. με μη διασπείροντα φασματόμετρα IR, με φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier κ.ά.) οδηγεί στην ποσοτικοποίηση του εκάστοτε συστατικού. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να γίνεται μετατροπή του CO₂ σε CH₄ και να προσδιορίζεται η ποσότητα μεθανίου (π.χ. με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας) (Turpin et al., 2000).

Γενικά ισχύει ότι κατά την καύση μερικών οργανικών ουσιών δημιουργούνται φαινόμενα εξανθράκωσης προσδίδοντας ένα πιο σκούρο χρώμα από αυτό που ήδη οφείλεται στον μαύρο άνθρακα. Αυτό το μαύρισμα μπορεί να θεωρηθεί ως μαύρος άνθρακας αν δε ληφθεί υπόψη ο τρόπος δημιουργίας του. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται θερμο-οπτικές τεχνικές, όπου η απορρόφηση ακτίνας laser χρησιμοποιείται για τη διόρθωση των μετρήσεων των εξανθρακωμάτων.

Τα πρωτόκολλα NIOSH και IMPROVE για τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων είναι ευρέως διαδεδομένα (Bolbou et al., 2010; Turpin et al., 2000; Sciare et al., 2003).

Μέθοδος προσδιορισμού ολικού άνθρακα (TC)

Η ολική ποσότητα άνθρακα προσδιορίζεται με μια θερμική μέθοδο καύσης του δείγματος σε φούρνο στους 1000 °C και ανίχνευσης του παραγόμενου CO₂ από μη διασπείροντα ανιχνευτή IR (NDIR).

Μέθοδοι προσδιορισμού στοιχειακού άνθρακα (EC)

Ο EC έχει δομή παρόμοια με το μη καθαρό γραφίτη και μπορεί εύκολα να μειώσει την ορατότητα εξαιτίας της ικανότητάς του να απορροφά το φως. Η ικανότητά του αυτή μπορεί να θεωρηθεί και ως δείκτης τοξικότητας από οργανικό αεροζόλ. Επίσης, επηρεάζει σημαντικά και το κλίμα. Επιπλέον, παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αεροζόλ στην ατμόσφαιρα. Ο EC θεωρείται πρωτογενής ρύπος διότι δεν υφίσταται καμία μετατροπή στην ατμόσφαιρα. Εκλύεται κατά την ατελή καύση φυσικών καυσίμων και την πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά την καύση. Τέλος, θεωρείται ως κατάλληλος δείκτης της επίδρασης του ανθρώπινου παράγοντα στην ποιότητα της ατμόσφαιρας. Ο EC αποτελεί προϊόν της ατελούς καύσης φυσικών καυσίμων και της πυρόλυσης βιολογικού υλικού κατά τη διάρκεια καύσης του. Άλλες πηγές του EC αποτελούν τα καύσιμα από τα μέσα μεταφοράς, η καύση του πετρελαίου και του ξύλου και οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Ο EC δεν αποικοδομείται κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες και έτσι η υγρή και ξηρή απόθεση αποτελούν τις μόνες πηγές του. Η διάρκεια ζωής του EC στην ατμόσφαιρα είναι από αρκετές μέρες μέχρι και αρκετές βδομάδες και αυτό εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Για τον προσδιορισμό του στοιχειακού άνθρακα, οι ερευνητές έχουν στηριχτεί στις θερμικές και οπτικές του ιδιότητες και έχουν δοκιμάσει διάφορες μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές μπορεί να είναι θερμικές, οπτικές ή θερμο-οπτικές. Στις θερμικές μεθόδους τα δείγματα υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία / καύση σε διάφορες θερμοκρασίες και υπό διάφορες συνθήκες. Οι οπτικές μέθοδοι στηρίζονται στα χαρακτηριστικά απορρόφησης φωτός κυρίως λόγω της παρουσίας στοιχειακού άνθρακα και στο πλαίσιο αυτό χρησιμοποιούνται όργανα μέτρησης των οπτικών ιδιοτήτων. Στις θερμο-οπτικές μεθόδους ακολουθούνται, όπως και στις θερμικές, ορισμένα θερμοκρασιακά προγράμματα και, επιπλέον χρησιμοποιούνται συγχρόνως διορθωτικά οπτικά στοιχεία.

Τρεις διαφορετικοί μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του στοιχειακού ή μαύρου άνθρακα.

1) Θερμική μέθοδος ή μέθοδος 'Cachier'. Κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα προθερμαίνεται σε φούρνο στους 360 °C για 2 h, ώστε να οξειδωθούν τα οργανικά συστατικά και έπειτα καίγεται στους 1000 °C με μέτρηση του εκλυόμενου CO₂ με

ανιχνευτή NDIR (Jankowski et al., 2008; Reisinger et al., 2008; Schmid et al., 2001; Brinka et al., 2004).

2) Θερμο-οπτική μέθοδος ή μέθοδος θερμο-οπτικής μετάδοσης. Κατά τη θερμο-οπτική αυτή αυτοσχέδια μέθοδο το δείγμα εισάγεται σε φούρνο καύσης και ταυτόχρονα διαπερνάται από ακτίνα laser, ελέγχοντας την οπτική μετάδοση του φίλτρου. Το δείγμα θερμαίνεται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 800 °C με ρυθμό 20 °C/min, σύμφωνα με θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται ότι καίγεται στο εύρος 350-500 °C. Η ποσοτικοποίηση του στοιχειακού άνθρακα γίνεται με μέτρηση του CO₂ από ανιχνευτή σε συνδυασμό με την καταγραφή της οπτικής μετάδοσης. Στο χρωματογράφημα του NDIR ανιχνευτή φαίνεται η κορυφή που σχηματίζεται από την καύση του στοιχειακού άνθρακα και στο διάγραμμα της μετάδοσης της ακτίνας παρατηρείται μια απότομη μεταβολή που αποδίδεται στην καύση του στοιχειακού άνθρακα. Στο ίδιο χρωματογράφημα NDIR φαίνονται επίσης και οι κορυφές που προέρχονται από την καύση των υπόλοιπων ανθρακούχων ειδών. Η ποσοτικοποίηση του στοιχειακού άνθρακα με αυτή τη μέθοδο προϋποθέτει να έχει προσδιοριστεί η ποσότητα ολικού άνθρακα, καθώς μετράει τις συγκεντρώσεις των ειδών ως ποσοστά του ολικού άνθρακα (Jankowski et al., 2008; Reisinger et al., 2008; Schmid et al., 2001; Brinka et al., 2004).

3) Οπτική μέθοδος με χρήση φωτομέτρου (αιθαλομέτρου). Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται ο μαύρος άνθρακας, καθώς η μέθοδος στηρίζεται στην υπόθεση πως ο στοιχειακός άνθρακας είναι η μόνη ουσία που απορροφά φως. Ωστόσο, η υπόθεση αυτή δεν ευσταθεί πλήρως καθώς στα αερολύματα (ειδικά σε αερολύματα που προέρχονται από καύση ξύλου) περιέχονται και οργανικές ενώσεις (π.χ. καφέ άνθρακας) με οπτικές ιδιότητες, γεγονός που οδηγεί σε υπερεκτίμηση της ποσότητας του μαύρου άνθρακα (Jankowski et al., 2008; Wonaschütz et al., 2009).

Μέθοδοι προσδιορισμού οργανικού άνθρακα (OC)

Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να εκπεμφθεί απευθείας στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπος ή να σχηματισθεί ως δευτερογενές αεροζόλ. Ο OC μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία, έχοντας μεταλλακτικές και καρκινογόνες ιδιότητες. Επίσης, ο OC βρίσκεται ενωμένος κυρίως στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5μm, τα οποία είναι ικανά να διεισδύσουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.

Πηγές πρωτογενούς οργανικού άνθρακα είναι η ατελής καύση οργανικού υλικού και αποικοδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα όπως είναι τα λάστιχα των αυτοκινήτων και η βλάστηση. Η αποικοδόμηση οποιοδήποτε υλικού είναι πιθανό να επιφέρει σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος από ότι θα προέκυπταν από διαδικασία καύσης. Δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται από συμπύκνωση ή προσρόφηση σε άλλα σωματίδια οργανικών αερίων. Πηγές οργανικού άνθρακα μπορεί να είναι η καύση οργανικού υλικού, εξάτμιση καυσίμων, ή η φυσική εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων από την βλάστηση, η γύρη, καθώς και η βιογενής δραστηριότητα των φυτών που εκλύουν ισοπρένιο.

Οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16-36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι κι η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons-PAH's) οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους.

Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται με δύο τρόπους:

1) Με έμμεσο τρόπο από τη θερμική μέθοδο. Υπολογίζεται αφού και εφόσον έχουν προσδιοριστεί οι ποσότητες του ολικού, στοιχειακού και ανόργανου άνθρακα (Jankowski et al., 2008; Reisinger et al., 2008; Schmid et al., 2001; Brinka et al., 2004).

2) Με τη Θερμο-οπτική μέθοδο ή μέθοδο θερμο-οπτικής μετάδοσης. Με παρόμοιο τρόπο με τον προσδιορισμό του στοιχειακού άνθρακα, ο οργανικός άνθρακας πτητικός ή μη πτητικός καίγεται σε μικρότερες θερμοκρασίες από τον στοιχειακό άνθρακα (μέχρι 250-300 °C). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η καταγραφή της μετάδοσης της ακτίνας laser δείχνει έμμεσα την εμφάνιση εξανθρακωμάτων που δημιουργούνται από την καύση των οργανικών συστατικών (Jankowski et al., 2008;

Reisinger et al., 2008; Schmid et al., 2001; Brinka et al., 2004; Wonaschütz et al., 2009).

Μέθοδοι προσδιορισμού ανόργανου άνθρακα (CC)

Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα περιέχονται στο δείγμα. Προκύπτει από την αποκαρβοξυλίωση των ανθρακικών και θεωρείται στα σωματίδια αμελητέος.

Ο ανόργανος άνθρακας προσδιορίζεται επίσης με δύο τρόπους:

1) Θερμική μέθοδος. Παρόμοια με τη μέθοδο 'Cachier' που αναφέρεται παραπάνω το δείγμα υφίσταται προθέρμανση σε φούρνο στους 480 °C για 2 h, ώστε θεωρείται ότι απομακρύνονται τα οργανικά και ο στοιχειακός άνθρακας. Έπειτα το υλικό που έχει παραμείνει στο δείγμα καίγεται στους 1000 °C με μέτρηση του εκλυόμενου CO₂ με ανιχνευτή NDIR.

2) Θερμο-οπτική μέθοδος ή μέθοδος θερμο-οπτικής μετάδοσης. Ο ανόργανος άνθρακας είναι το τελευταίο κατά σειρά καύσης ανθρακούχο συστατικό. Σύμφωνα με έρευνες φαίνεται να καίγεται μετά τους 500-550 °C. Η ποσοτικοποίησή του γίνεται όπως και με τα άλλα είδη με βάση την κορυφή που σχηματίζεται στο χρωματογράφημα του NDIR ανιχνευτή (Jankowski et al., 2008; Reisinger et al., 2008).

5.8 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους με πολλαπλές χρήσεις αφού προσφέρει τη δυνατότητα για τη τοπογραφική και μορφολογική μελέτη καθώς και τον προσδιορισμό της σύστασης της μικροδομής. Συνδυάζει μεγάλη μεγέθυνση και μεγάλο βάθος πεδίου, παράγοντες πολύ περιορισμένους στην οπτική μικροσκοπία. Η εικόνα σχηματίζεται από ηλεκτρικό σήμα χωρίς τη χρήση μεγεθυντικών φακών, και έτσι αποφεύγονται τα σφάλματα των φακών. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το καθιστούν ένα απαραίτητο όργανο έρευνας (<http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>).

5.8.1 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η αρχή λειτουργίας της μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται στη χρήση ενός

διερευνητή-αισθητήρα ο οποίος καλείται με κάποια φυσική διεργασία να διεγείρει την κατάλληλη πληροφορία από κάθε στοιχείο της επιφάνειας και ακολούθως ο αρμόδιος ανιχνευτής - καταγραφέας να τη συλλέξει (Λιούτας, 2009). Στην περίπτωση της Σαρωτικής Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy, SEM) ο διερευνητής - αισθητήρας είναι μια δέσμη ηλεκτρονίων και ο ανιχνευτής συλλέγει τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης της δέσμης με την επιφάνεια (Λιούτας, 2009). Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Ακόμη, εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (<http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/SEM.pdf> 24 Απρ. 2010).

5.8.2 EDX ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ανάλυση EDX βασίζεται στην ανάλυση της ενεργειακής κατανομής των ακτίνων X που εκπέμπονται κατά την αλληλεπίδραση ενός δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης ενός δείγματος, ή μιας περιοχής που ενδιαφερόμαστε σε ένα δείγμα. Ένα σύστημα ανάλυσης EDX λειτουργεί σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και αποτελούν μαζί ένα ολοκληρωμένο σύστημα για ανάλυση υλικών. Τα όρια της ανίχνευσης μιας ανάλυσης EDX δεν είναι σταθερή αλλά τυπικά βρίσκεται στην περιοχή των 0,02-0,05%. Παράλληλα, υπάρχει λογισμικό που επιτρέπει την ορατότητα στην έξοδο του φάσματος ενεργείας, ενώ επιτρέπεται και σάρωση/χαρτογράφηση περιοχής. Με σύγχρονο λογισμικό, είναι δυνατόν να συλλεχθεί μια σειρά από φάσματα για κάθε σημείο του δείγματος (pixel). Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με σάρωση της δέσμης ηλεκτρονίων, καθώς αυτή ψάχνει κατά μήκος την επιφάνεια του δείγματος. Αν αναλυθεί μόνο ένα σημείο, είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων κάτω από αυτό το σημείο. Έτσι λοιπόν, αυτό το σημείο είναι γνωστό και ως σημείο ανάλυσης. Ωστόσο εάν αναλυθεί μια γραμμή από σημεία, μπορεί να εκτελεστεί μια ανάλυση εγκάρσιας γραμμής που μπορεί να δείξει αποκλίσεις στην κατανομή των στοιχείων κατά μήκος της γραμμής. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως σάρωση γραμμής. Τελικά, το κάθε pixel θα είναι μια εικόνα η οποία θα μπορεί να αναλυθεί και να πληροφορήσει για την κατανομή ενός συγκεκριμένου στοιχείου κατά μήκος της γραμμής. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως dot-mapping των στοιχείων και μπορεί να πάρει αρκετό χρόνο, καθώς το

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που διερευνά το δείγμα πρέπει να παραμένει σε κάθε σημείο για έναν προκαθορισμένο χρόνο, έτσι ώστε να έχει αρκετά στοιχεία για την ανάλυση. Σε πολλές εφαρμογές αυτής της τεχνικής, αυτό γίνεται κανονικά σε συνδυασμό με την εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, όπου κάθε σημείο της εικόνας έχει ένα αντίστοιχο σημείο σε καθέναν από τους χάρτες ανάλυσης στοιχείων. Οι χάρτες ανάλυσης των στοιχείων συγκεντρώνονται ταυτόχρονα με την ανάλυση SEM. Ένας ακόμα λόγος που επιλέγεται ο συγκεκριμένος τύπος αποτύπωσης των εικόνων είναι ότι μία αποτελεσματική ανάλυση ακτινών X απαιτεί μια επίπεδη, γυαλισμένη επιφάνεια. Χρησιμοποιώντας αυτό το ισχυρό εργαλείο, μπορούμε να αποκτήσουμε λεπτομερείς πληροφορίες όσον αφορά την στοιχειομετρία των υλικών.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. A. [Bolbou](#), H. [Bauer](#), M. [Ochsenkühn-Petropoulou](#), H. [Puxbaum](#), Contribution of carbonaceous and ionic components of PM_{2,5} aerosols in the urban area of Athens, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 1404-1413.
2. H. Brinka, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, T. Gnauk, G. Spindler, A. Even, X. Chi, H. Bauer, H. Puxbaum, J-P. Putaud, J. Tursic, A. Berner, INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 6507-6519.
3. N. Jankowski, C. Schmidl, I. L. Marr, H. Bauer, H. Puxbaum, Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples, *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 8055-8064.
4. P. Reisinger, A. Wonaschütz, R. Hitzenberger, A. Petzold, H. Bauer, N. Jankowski, H. Puxbaum, X. Chi, W. Maenhaut, Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion, *Environmental Science and Technology*, 42 (2008) 884-889.
5. H. Schmid, L. Laskus, HJ. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H.M. Brink, K-P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin, W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J P. Putaub, D. Toom-Saunty, H. Puxbaum, Results of the carbon conference international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 2111-2121.
6. J. Sciare, H. Cachier, K. Oikonomou, P. Ausset, R. Sarda-Esteve, N. Mihalopoulos, Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS

campaign in Crete, July- August 2001: a multi-analytical approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 (2003) 1743-1757.

7. H. Small, Ion Chromatography, Gives examples and illustrations of apparatus, and provides in depth conductometric detection principles using the ion chromatograph for inorganic anions, *New York* (1989).

8. B. J. Turpin, P. Saxena, E. Andrews, 'Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects', *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 2983-3013.

9. A. Wonaschütz, R. Hityenberger, H. Bauer, P. Pouresmaeil, B. Klatzer, A. Caseiro, H. Puxbaum, Application of the Integrating Sphere Method to Separate the Contributions of Brown and Black Carbon in Atmospheric Aerosols, *Environmental Science and Technology*, 43 (2009) 1141-1146.

10. <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>, (2010).

11. <http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/SEM.pdf>, (2010).

12. Χρ. Λιούτας, Σημειώσεις για την Εισαγωγή στις Τεχνικές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας-Μικροσκοπίες Σαρώσεως, *Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Θεσσαλονίκη* (2009).

13. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές Μέθοδοι, *Εκδόσεις Συμμετρία, Έκδοση Γ', Αθήνα* (2012).

14. Π. Σίσκος, Δ.Νικολέλης, «Αναλυτικές Μέθοδοι Διαχωρισμού», *Ε.Κ.Π.Α, Αθήνα* (1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΡΕΥΝΑ ΣΕ ΕΥΡΩΠΗ ΚΑΙ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

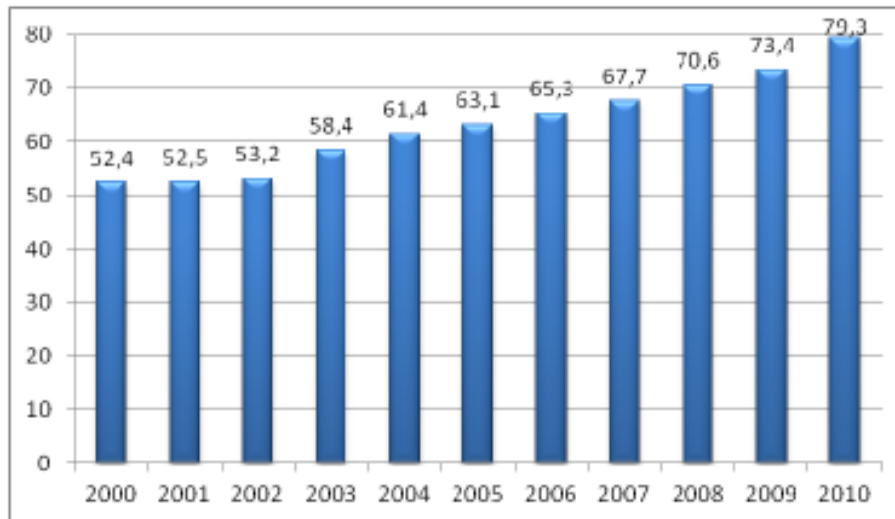
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην Ευρώπη αλλά και στην Ελλάδα. Η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η διαθεσιμότητά της, οι ευρωπαϊκοί και εθνικοί στόχοι αναμένεται να στρέψουν το ενδιαφέρον προς αυτή την κατεύθυνση. Επιπλέον, προς αυτή την κατεύθυνση ωθεί και η εξέλιξη της τεχνολογίας, η οποία φαντάζει όλο και πιο ώριμη να εφαρμοστεί παρά το προς το παρόν υψηλό κόστος της. Είναι δεδομένο πως με την πάροδο του χρόνου και με τη μεγαλύτερη διείσδυση της βιομάζας στην ηλεκτροπαραγωγή, θα αποκτηθεί και θα αναπτυχθεί η απαιτούμενη τεχνογνωσία και τα εμπόδια θα υπερκεράζονται.

6.2 ΒΙΟΜΑΖΑ – PELLETS - ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Το 2010 η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεά βιομάζα αυξήθηκε σημαντικά, γεγονός που επισημαίνει τη πολιτική βούληση της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας από τα κράτη-μέλη.

Η ετήσια παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεή βιομάζα ανήλθε σε 79,3 Mt το 2010, ποσότητα μεγαλύτερη κατά 8% από την αντίστοιχη του 2009. Η αύξηση αυτή (2009-2010) είναι μεγαλύτερη από εκείνη που παρουσιάστηκε κατά τη διετία 2008-2009 (4%).



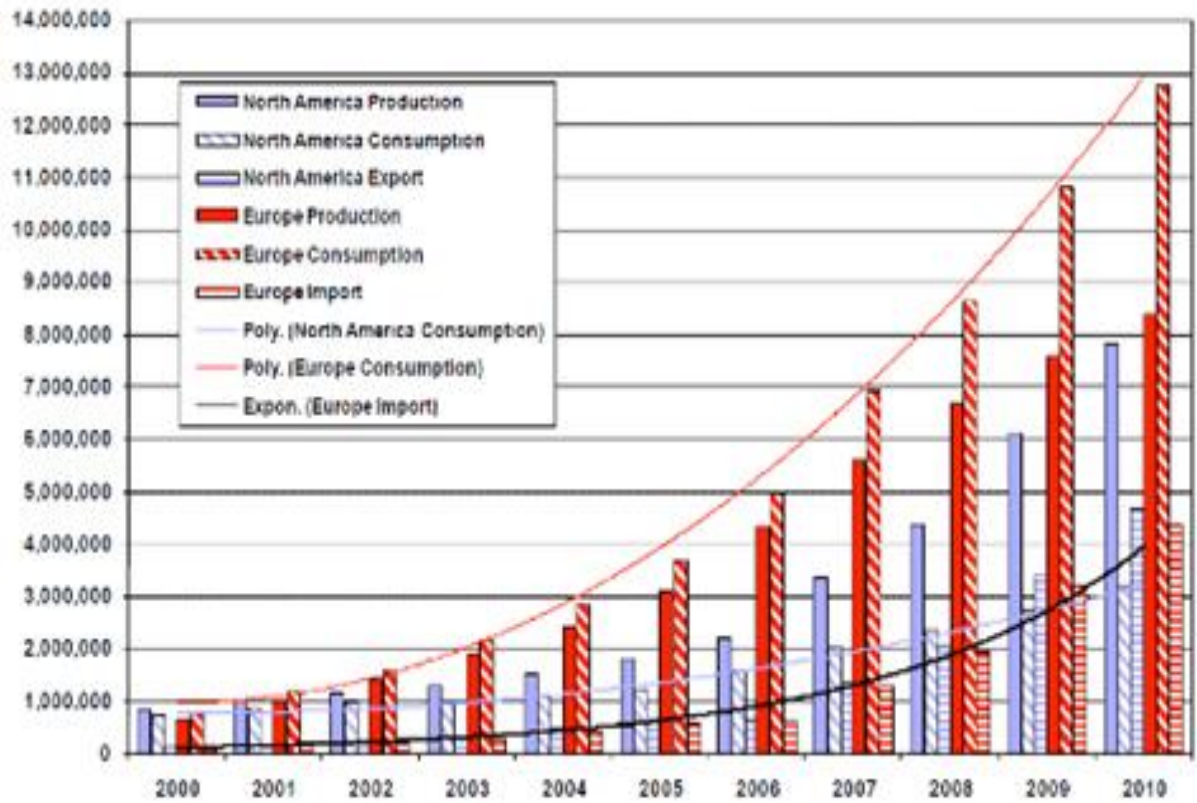
Σχήμα 6.1: Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας από στερεή βιομάζα στην ΕΕ από το 2000 έως το 2010 (σε Mt) (www.georhythmiki.gr)

Η αύξηση της ενεργειακής αξιοποίησης της στερεής βιομάζας για το 2010 συνιστά τη δεύτερη μεγαλύτερη αύξηση της δεκαετίας πίσω από αυτό του 2003 (9,8%), ενώ αντιστοιχεί, όμως, σε πολύ υψηλότερες ποσότητες παραγωγής ενέργειας. Αυτή η απότομη άνοδος μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στο ότι το 2010 παρουσιάστηκαν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες στην Ευρώπη, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση απαιτήσεων θέρμανσης.

Ωστόσο, ο σκληρότερος χειμώνας δεν ήταν αποκλειστικά υπεύθυνος για την αύξηση της χρήσης στερεάς βιομάζας. Άλλοι παράγοντες, όπως η αύξηση τιμών των άλλων καυσίμων, οι φόροι που επιβλήθηκαν, η αύξηση των υποδομών παραγωγής ενέργειας από βιομάζα (νέοι λέβητες στερεής βιομάζας, νέες μονάδες συμπαραγωγής θέρμανσης, κλπ) και η καλύτερη οργάνωση της αλυσίδας, διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο.

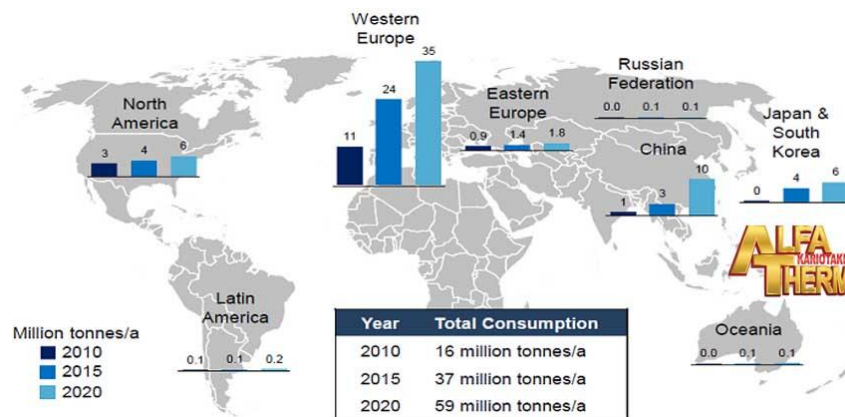
Η Γερμανία, η Γαλλία και η Σουηδία είναι τα κράτη με τη μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας από στερεή [βιομάζα](#). Η Ελλάδα για το 2010 βρισκόταν στις τελευταίες θέσεις της σχετικής λίστας (www.biomassenergy.gr).

Ο κλάδος των pellets στην Ευρώπη και στον κόσμο γενικότερα, παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα αντικατοπτρίζοντας εύγλωττα την αλματώδη του ανάπτυξη.



Σχήμα 6.2: Παραγωγή, κατανάλωση και εμπόριο pellets στον κόσμο σήμερα σε τόννους (AEBIOM, 2010)

6.3 ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ PELLETS ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΤΟ 2020



Σχήμα 6.2 (α): Κατανάλωση pellets στην Ευρώπη σε τόννους (AEBIOM, 2010)

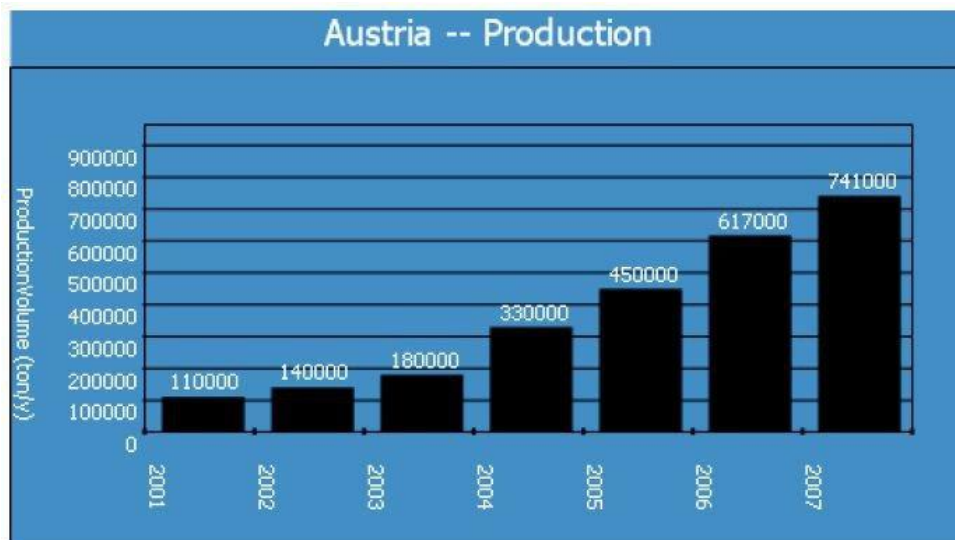
Η Ευρωπαϊκή Ένωση δημοσίευσε πρόσφατα την ετήσια έκθεσή της για τα βιοκαύσιμα για το 2013 σύμφωνα με το Παγκόσμιο Δίκτυο Πληροφοριών Γεωργικών Προϊόντων USDA. Η έκθεση αποκαλύπτει ότι η ΕΕ είναι η μεγαλύτερη αγορά pellets ξύλου στον κόσμο, με κατανάλωση περίπου 14,3 εκατομμυρίων Mt το 2012. Καθοδηγούμενη από τις εντολές της ΕΚ και των κρατών μελών και δίνοντας κίνητρα, η ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω σε περίπου 17 εκ. Mt το 2014.

Προβλέψεις για την κατανάλωση το 2020 κυμαίνονται από 35 εκ Mt για τη Δυτική Ευρώπη σε 50-80 εκ. Mt για το σύνολο της ΕΕ. Η μελλοντική κατανάλωση, ωστόσο, θα εξαρτηθεί από μια σειρά παραγόντων της αγοράς και της πολιτικής πάνω στις ΑΠΕ (www.aebiom.org).

Η Γερμανία και η Σουηδία είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί pellets στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Το 2011, η σουηδική παραγωγή μειώθηκε κατά περίπου 300.000 μετρικούς τόνους. Η μείωση της παραγωγής έχει αντικατασταθεί εν μέρει από τις ανταγωνιστικές εισαγωγές από την περιοχή της Βαλτικής και της Ρωσίας. Κατά τη διάρκεια του 2010, 2011 και 2012, οι σουηδικές εισαγωγές είχαν αυξηθεί με ταχείς ρυθμούς, κυρίως στους μεγάλους - χρήστες κλίμακας.

Σε άλλους μεγάλους παραγωγούς κράτη μέλη της ΕΕ, η παραγωγή αναμένεται να παραμείνει στάσιμη ή οριακά να αυξηθεί. Το ασθενές επενδυτικό κλίμα και η περιορισμένη διαθεσιμότητα των αποθεμάτων πρώτης ύλης περιορίζουν ακόμη περισσότερο την ικανότητα και την ανάπτυξη της παραγωγής. Η κύρια πρώτη ύλη για pellets έχει παραδοσιακά πριονίδι και τα υποπροϊόντα από πριονιστήρια.

Στη συνέχεια δίνεται ως παράδειγμα η Αυστρία, μία χώρα περίπου με τα μεγέθη της Ελλάδας, η οποία την τελευταία δεκαετία έχει κάνει θαύματα με τα pellets ως καύσιμο (www.aebiom.org).



Σχήμα 6.3: Εξέλιξη της παραγωγής pellets στην Αυστρία

(www.prasinienergeiaoikonomia.gr)

6.4 PELLETS ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑ

Πέραν όμως των πλεονεκτημάτων που φέρει η βιομάζα και συγκεκριμένα τα pellets για τα οποία γίνεται λόγος στην παρούσα έρευνα, έχει αποδειχθεί ό,τι είναι υπεύθυνα για μια σειρά ατμοσφαιρικών ρύπων που έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα, όπως είναι: το υψηλό επίπεδο των αιωρούμενων σωματιδίων (PM), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), ο στοιχειακός άνθρακας (EC) και ο οργανικός άνθρακας (OC), αλλά και οι εκπομπές βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων που είναι προσροφημένα στα αιωρούμενα σωματίδια.

Η ουδετερότητα των pellets ως προς τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) δεν προκύπτει από το γεγονός ότι δεν εκλύουν κατά την καύση τους το συγκεκριμένο αέριο καθώς κάτι τέτοιο είναι αδύνατο για οποιαδήποτε καύση ένωσης που περιέχει άνθρακα. Η φιλικότητα των pellets για το περιβάλλον απορρέει από το γεγονός ότι για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται φυσικές πρώτες ύλες (π.χ. υπολείμματα υλοτομίας, πριονίδι, ειδικές καλλιέργειες) που για την ανάπτυξή τους απορροφούν περίπου ίση ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα όση με εκείνη που εκλύουν κατά την καύση τους. Κατά συνέπεια, το συνολικό ισοζύγιο μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι, κατά προσέγγιση, μηδενικό. Βέβαια, υπάρχουν διάφοροι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν για έναν αυστηρότερο υπολογισμό του ισοζυγίου άνθρακα, όπως η απόδοση του συστήματος καύσης των

pellets ή η ενεργειακή κατανάλωση των μονάδων παραγωγής αυτών των βιοκαυσίμων.

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί πανευρωπαϊκά την τελευταία δεκαετία για να αποσαφηνιστεί το ερώτημα αν όντως τα pellets αποτελούν φιλικότερο καύσιμο προς το περιβάλλον σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Σε σχετική μελέτη του κρατικού Τμήματος Εμπορίας και Βιομηχανίας της Μ. Βρετανίας (2003) όπου εξετάζονταν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από διάφορα καύσιμα, σε όλο το φάσμα του κύκλου ζωής τους, διαπιστώθηκε ότι ανά μεγαβατώρα (MWh), τα pellets παράγουν λιγότερο του 5% των αντίστοιχων εκπομπών από πετρέλαιο. Σε σύγκριση, δε, με το φυσικό αέριο (το οποίο «διαφημίζεται» για καθαρό καύσιμο) οι ίδιοι επιστήμονες εκτίμησαν ότι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τα pellets αντιστοιχούν μόλις στο 5,5%. Σε κάθε περίπτωση, τόσο το πετρέλαιο όσο και το φυσικό αέριο αποτελούν, εξ ορισμού, μη ανανεώσιμα καύσιμα, σε αντίθεση με την βιομάζα που, επίσης εξ ορισμού, είναι ανανεώσιμο καύσιμο.

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S.EPA) αναφέρεται στα pellets ξύλου ως ανανεώσιμο καύσιμο που παράγεται από συμπιεσμένο και ξηρό ξύλο ή άλλες πηγές βιομάζας. Προσθέτει ότι οι σόμπες που χρησιμοποιούν pellets βιομάζας μολύνουν τόσο λίγο ώστε να μην είναι αναγκαία η πιστοποίησή τους από την U.S.EPA. (όπως γίνεται με τις συμβατικές σόμπες ξύλου).

Ειδικό Αυστριακό Ινστιτούτο για την Αστικοποίηση και την Κατοικία (Salzburger Institute for Urbanization and Housing) ανέφερε ως αποτέλεσμα έρευνας ότι ένα μέσο νοικοκυριό στην Αυστρία που χρησιμοποιεί pellets αντί για πετρέλαιο για τη θέρμανση συμβάλει στην προστασία του περιβάλλοντος μειώνοντας κατά 10 τόνους την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που εκλύει ετησίως.

Η απευθείας σύνδεση που υπάρχει μεταξύ της χρήσης των pellets και της προστασίας του περιβάλλοντος αποδεικνύεται, στην πράξη, και από το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες καταναλώσεις pellets εμφανίζονται σε χώρες και οικονομικά προηγμένες και περιβαλλοντικά ευαίσθητες. Προεξέχουσα αυτών, η Σουηδία, η χώρα με την μεγαλύτερη κατανάλωση pellets βιομάζας στην Ευρώπη, η οποία, μάλιστα, χρησιμοποίησε περισσότερη βιομάζα από πετρέλαιο το 2009 για να καλύψει τις ενεργειακές της ανάγκες.

Τα παγκόσμια παραδείγματα από επίσημους, αξιόπιστους φορείς και μελέτες που αποδεικνύουν την συνεισφορά των pellets βιομάζας στην μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου είναι πάρα πολλά. Το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι,

όμως, το μόνο αέριο προϊόν της καύσης που απασχολεί. Μεταξύ της περιόδου 1980-2000 υπήρξε κατακόρυφη πτώση των εκπεμπόμενων ποσοτήτων μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από συστήματα οικιακής καύσης pellets γεγονός που αποδίδεται στην τεχνολογική εξέλιξη των συστημάτων αυτών. Ομοίως τα αιωρούμενα σωματίδια (PM₁₀) αποτελούν έναν εξίσου σημαντικό ρύπο κατά την καύση στερεών καυσίμων. Αντίστοιχα με την περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα, είναι τόσο ραγδαία η εξέλιξη της τεχνολογίας των συστημάτων καύσης pellets ώστε να έχει επιτευχθεί σημαντική μείωση στα εκπεμπόμενα σωματίδια την τελευταία εικοσαετία. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εκπομπές των PM₁₀ από την καύση pellets είναι λιγότερες από το 5% εκείνων που εκλύονται από συμβατικά τζάκια με καυσόξυλα (www.biomassenergy.gr).

Έχουν γίνει μελέτες παγκοσμίως για τα αιωρούμενα σωματίδια (PM₁₀) που εκπέμπονται από την καύση των pellets σε διάφορες τεχνολογίες καύσης αλλά και σε διαφορετικές συνθήκες καύσης ώστε να εξεταστεί πέραν της ποιότητας των pellets, οι επιτρεπτές συσκευές καύσης και οι σωστές συνθήκες καύσης. Συγκεκριμένα από τις δειγματοληψίες που έχουν διεξαχθεί, αναλύθηκαν τα PM₁₀ που έχουν συλλεχθεί στα εκάστοτε φίλτρα ως προς την σύστασή τους σε βαρέα μέταλλα, ιόντα, μορφές άνθρακα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κ.α. Ωστόσο μέχρι σήμερα δεν έχουν θεσπιστεί όρια εκπομπών στα παραπάνω στοιχεία, γεγονός απαραίτητο προκειμένου να συμπληρωθεί και ολοκληρωθεί η πλήρης εικόνα των pellets και των συστημάτων καύσης τους. Στις μέρες μας ολοένα και περισσότερες έρευνες έχουν ως θέμα τους τα pellets και το κατά πόσον τελικά είναι φιλικά στο περιβάλλον και κατ'επέκταση στην ανθρώπινη υγεία. Τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών θα απαντήσουν στο παραπάνω ερώτημα και θα οδηγήσουν στην θεσμοθέτηση των αναγκαίων ορίων εκπομπών. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες μελέτες οι οποίες έχουν άμεση σχέση με το θέμα που εξετάζει η παρούσα εργασία. Οι αναφορές αυτές μπορούν στη συνέχεια να αξιοποιηθούν στην εξαγωγή ορισμένων συμπερασμάτων.

Μια έρευνα που διεξήχθη στις Βρυξέλλες αναφορικά με τις εκπομπές σωματιδίων από την καύση της βιομάζας, καταλήγει στο ότι οι συσκευές καύσης, οι συνθήκες καύσης αλλά και το καύσιμο καθεαυτό, επηρεάζουν το μέγεθος και τον αριθμό της συγκέντρωσης των σωματιδίων καθώς επίσης και τη χημική τους σύσταση (Obaidullah et al., 2012).

Στο Βουκουρέστι, αναλύθηκαν οι εκπομπές από καύση pellets, μπρικετών και ξύλων

σε οικιακούς λέβητες. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι εξής εκπομπές: CO, CO₂, O₂, TOC, NO_x, PAHs και VOC και η έρευνα κατέληξε στο ότι η τεχνολογία (παλιά/νέα) του εκάστοτε λέβητα παίζει ουσιαστικό ρόλο στις παραπάνω εκπομπές (Dinca et al., 2009).

Στη Γερμανία μελετήθηκαν οι εκπομπές που προέρχονται από πυρκαγιές δασών, σαβάνας και γρασιδιού και κατέληξαν πως οι εκπομπές προερχόμενες από τα δάση είναι υψηλότερες σε σχέση με των άλλων δύο ειδών πυρκαγιές (Janhall et al., 2010).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής μελετήθηκαν διάφορα είδη βιομάζας (φύλλα καρύδας, άχυρα ρυζιού, κλαδιά, μπρικέτες) προερχόμενα από τη Νότια Ασία ως προς τις εκπομπές σωματιδίων, όπου μελετήθηκαν τόσο οι μορφές άνθρακα όσο και οι εκπομπές μετάλλων, όπου εντοπίστηκαν διαφορές ανάμεσα στα είδη (Sheesley and Schauer, 2003). Οι φυσικές ιδιότητες των pellets καθορίζουν την ποιότητά τους, συνεπώς και τις εκπομπές τους κατά την καύση τους σύμφωνα με άλλη μελέτη που διεξήχθη στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Το μέγεθος και η υγρασία είναι παράγοντες που επηρεάζουν την πυκνότητα, την ανθεκτικότητα και τη διάρκεια καύσης των pellets (Theeraratnanon et al., 2011). Έξι διαφορετικά είδη ξύλου αναπτυγμένα στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής μελετήθηκαν ως προς τις εκπομπές τους κατά την καύση τους σε τζάκι και πιο συγκεκριμένα την χημική σύνθεση αυτών (μέταλλα, ιόντα, άνθρακες, PAHs). Σημειώθηκαν κάποιες διαφορές μεταξύ των ειδών και κυρίως όσον αφορά τους άνθρακες (Fine et al., 2001).

Σχετική έρευνα διεξήχθη στην Αυστρία για τον χημικό χαρακτηρισμό των PM₁₀ σωματιδίων από την καύση σε μια οικιακή σόμπα διαφόρων ειδών βιομάζας προερχόμενα από τη χώρα αυτή. Εξετάστηκαν τόσο οι εκπομπές των μετάλλων, των ιόντων και των μορφών άνθρακα όσο και των ανυδροσακχάρων. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών, σημειώθηκε όμως το γεγονός ότι τα αποτελέσματα θα ήταν σίγουρα διαφορετικά με ένα άλλο μέσο καύσης, όπως ένα παραδοσιακό τζάκι (Schmidl et al., 2008). Η καύση φύλλων και οι εκπομπές των σωματιδίων τους αποτέλεσε ερευνητικό ενδιαφέρον για την Αυστρία όπου σε ανοιχτό χώρο καύσης χρησιμοποιήθηκαν διάφορων ειδών προέλευσης φύλλα και μελετήθηκαν ως προς τα ανιόντα, κατιόντα, μέταλλα, άνθρακες, οργανικές ενώσεις και κατέληξαν στο ότι οι εκπομπές από την καύση των φύλλων διαφέρει σε μεγάλο βαθμό με αυτές της καύσης του ξύλου, όπως επίσης και το γεγονός ότι οι εκπομπές είναι διαφορετικές σε μια σύγχρονη σόμπα καύσης (Schmidl et al., 2008).

Τα PM_{2,5} σωματίδια μελετήθηκαν εκτός των άλλων σε μια έρευνα στη Σουηδία από

την καύση pellets σε έξι διαφορετικά οικιακά συστήματα καύσης των pellets. Το σημείο ενδιαφέροντος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν τα διαφορετικά στάδια καύσης (αρχή καύσης, κατά τη διάρκεια καύσης, τέλος καύσης) και η επίδραση που έχουν αυτά στα σωματίδια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αρχή και το τέλος της καύσης είναι υπεύθυνα για την υψηλή συγκέντρωση των σωματιδίων και του ολικού οργανικού άνθρακα κατ'επέκταση (Win et al., 2012). Η συσκευή καύσης στα χαρακτηριστικά των εκπομπών από την καύση pellets παίζει ουσιαστικό ρόλο σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη στη Σουηδία. Επτά λέβητες χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικής ηλικίας, λειτουργικότητας, σχεδιασμού και τύπου καυσίμου και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές μεταξύ παλιών και σύγχρονων συσκευών λεβήτων. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση στα είδη καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να παρατηρηθούν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους (Johansson et al., 2004). Στη Σουηδία μια ακόμη έρευνα που διεξήχθη αποκάλυψε τον καταλυτικό ρόλο που παίζουν οι συσκευές καύσης στα σωματίδια που εκπέμπονται από την καύση ξύλου και pellets. Η μελέτη κατέληξε στο ότι παλιές συσκευές καύσης είναι υπεύθυνες για υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων σε αντίθεση με τις σύγχρονες που κυκλοφορούν τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, καταλήξανε στο ότι μια αποτελεσματική-πλήρης καύση φέρει στα εκπεμπόμενα σωματίδια της ανόργανα στοιχεία σε σχέση με μια ατελή καύση που έχει περισσότερα οργανικά στοιχεία (Bafver et al., 2011).

Στη Φιλανδία δύο διαφορετικής κλίμακας λέβητες χρησιμοποιήθηκαν για την καύση καυσίμων λαδιού και καυσίμων ξύλου, όπου και διαπιστώθηκε ότι η καύση του ξύλου επέφερε λιγότερες εκπομπές και λιγότερες τοξικές επιδράσεις από αυτές του καυσίμου λαδιού (Kaivosoja et al., 2013).

Στην Κίνα μελέτησαν τα PAHs στα σωματίδια από την καύση βιομάζας και συγκεκριμένα άχυρου σε ένα οικιακό σύστημα καύσης πραγματοποιώντας ποσοτικό προσδιορισμό και σημειώνοντας τους σημαντικότερους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που σημειώθηκαν (Li et al., 2009). Στην Κίνα ασχολήθηκαν με τις εκπομπές των μετάλλων από την καύση ακατέργαστων και μη ειδών βιομάζας σε οικιακή σόμπα και λέβητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υγρασία, οι πτητικές ουσίες και η αποτελεσματικότητα της καύσης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις εκπομπές μετάλλων (Zhang et al., 2014).

Τα PAHs μελετήθηκαν στην Ινδία στην ατμόσφαιρα, όπου αποδείχθηκε ότι η καύση της βιομάζας αύξησε κατά πολύ τις συγκεντρώσεις των PAHs με υψηλό κίνδυνο για

την ανθρώπινη υγεία (Bhargava et al., 2004).

Θερμοβαρμετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε έρευνα που διεξήχθη στη Νορβηγία σε διάφορα είδη βιομάζας και συμπέραναν ότι κάθε είδος έχει τα δικά του μοναδικά χαρακτηριστικά καύσης, ποσοτικά και ποιοτικά, ανάλογα με τα συστατικά που φέρει (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη) (Skreiberg et al., 2011).

Δύο διαφορετικά είδη βιομάζας υπέστησαν θερμική ανάλυση σε έρευνα στην Πολωνία προκειμένου να χαρακτηριστεί η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας. Η θερμοβαρμετρική ανάλυση είναι μια γρήγορη και αποτελεσματική τεχνική για να αξιολογηθεί το προφίλ καύσης του καυσίμου. Στη μελέτη αυτή με τη συγκεκριμένη ανάλυση αξιολογήθηκε η τιμή του καυσίμου, οι θερμοκρασίες στις οποίες η καύση αρχίζει και τελειώνει, καθώς επίσης και άλλα χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία μέγιστης απώλειας βάρους και ο ολικός χρόνος καύσης (Magdziarz and Wilk, 2013).

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ενδιαφέρον ερευνητικά όσον αφορά τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα (βιοέλαιο, βιοαέριο, κ.α.) μέσω της τεχνολογίας της πυρόλυσης. Στην Αυστραλία σχετική έρευνα που έγινε έδειξε ότι υπάρχουν ακόμα πολλά προβλήματα ως προς την υπάρχουσα τεχνολογία στην εφαρμογή της (Jahirul et al., 2012).

Τα σωματίδια από την καύση διαφόρων ειδών βιομάζας μελετήθηκαν στον Καναδά σε συσκευές καύσης (λέβητες) αφού πρώτα προηγήθηκε η στοιχειακή τους ανάλυση. Συμπερασματικά η μελέτη αυτή κατέληξε στο ότι τόσο η χημική σύσταση της βιομάζας, όσο και οι συνθήκες καύσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις εκπομπές σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα μια ατελής καύση επιφέρει υψηλές συγκεντρώσεις εκπομπών σε σύγκριση με μια πλήρη καύση (Ghafghazi, et al., 2011).

Όσον αφορά την Ελλάδα ισχύει το ίδιο και με τον υπόλοιπο κόσμο, όπου υπάρχουν μόνον όρια εκπομπών ως προς τα PM_{10} , και όχι ως προς τη σύσταση αυτών και ότι αυτή συνεπάγεται. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια πολύ σημαντική έρευνα από πολλούς φορείς και πανεπιστήμια ως προς αυτήν την κατεύθυνση, δηλαδή την συλλογή δεδομένων ως προς τις εκπομπές των pellets. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες μελέτες που έχουν γίνει στην Ελλάδα οι οποίες έχουν ασχοληθεί με την καύση της βιομάζας και ό,τι αυτή συνεπάγεται.

Στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης διεξήχθη μια οικονομοτεχνική μελέτη για τα εργοστάσια παραγωγής των pellets η οποία έδειξε ότι ένα εργοστάσιο παραγωγής pellet θα αποτελούσε μία συμφέρουσα επένδυση, λαμβάνοντας υπόψη τις εκτιμήσεις για την ραγδαία αύξηση κατανάλωσης των

pellets. Τέλος οι θέσεις εργασίας όσο και το περιβαλλοντικό-οικολογικό όφελος είναι αναμφισβήτητα παράγοντες που ενισχύουν μια τέτοιου είδους επένδυση (Μαραβέλιας, 2014). Στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων μελετήθηκαν οι τεχνολογίες συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας με καύση βιομάζας και η έρευνα αυτή έδειξε ότι η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα έχει σημαντικές δυνατότητες και στην Κρήτη ακόμα περισσότερες. Στη μελέτη αυτή προτείνεται η εφαρμογή ενός καινοτόμου συστήματος συμπαραγωγής ενέργειας με καύσιμο βιομάζας το πυρηνόξυλο που έχει αποδειχθεί ότι είναι αποδοτικό αλλά έχει περιθώρια βελτιστοποίησης και εξέλιξης (Μαύρου, 2006).

Το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών και το τμήμα Αγροτικής Οικονομίας και Ανάπτυξης πραγματοποίησε επίσης μια οικονομική αξιολόγηση της επένδυσης σε ένα εργοστάσιο παραγωγής pellets στην Κεντρική Ελλάδα και κατέληξαν και εκείνη από τη μεριά τους ότι είναι μια κερδοφόρα επένδυση με πολλά πλεονεκτήματα (Τριτάκη, 2015).

Το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και το τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών διεξήγαγε μια τεχνοοικονομική μελέτη ενεργειακών καλλιεργειών για την παραγωγή και εκμετάλλευση της βιομάζας και συγκεκριμένα αυτή της καλλιέργειας της αγριαγκινάρας. Η έρευνα κατέληξε στο ότι η αγριαγκινάρα αναμένεται να δώσει μελλοντικά σημαντική ώθηση στον τομέα των βιοκαυσίμων, συμβάλλοντας σημαντικά στην κάλυψη του εθνικού στόχου και κυρίως στην παραγωγή βιοντίζελ, χάρη στην πλούσια περιεκτικότητά της σε έλαια. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιομάζας που προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας μέσω καύσης ή άλλων διεργασιών βιομηχανικών μονάδων συμβάλλοντας σε μεγάλο βαθμό στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Μανέλης, 2012).

Το Πανεπιστήμιο Μακεδονίας και το τμήμα Οικονομικών και Κοινωνικών Επιστημών μελέτησε τη διαχείριση δικτύων εφοδιαστικών αλυσίδων για την παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα. Η μελέτη κατέληξε στο ότι η αποδοτική διαχείριση των εφοδιαστικών αλυσίδων βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας περιλαμβάνει μια πολύπλοκη διαδικασία λήψης αποφάσεων και πολλές προσπάθειες πρέπει να γίνουν ώστε να επικαιροποιηθούν, να προσομοιωθούν και να βελτιστοποιηθούν εξειδικευμένες εφοδιαστικές αλυσίδες βιομάζας με στόχο να περιοριστεί σημαντικά το κόστος μέσα από πιο αποδοτικές λειτουργίες (Παπαοικονόμου, 2010).

Το ΤΕΙ Θεσσαλίας και το τμήμα Σχεδιασμού και Τεχνολογίας Ξύλου και Επίπλου μελέτησε τις ιδιότητες των pellets της ελληνικής αγοράς και κατέληξε στο ότι το pellet θεωρείται αρκετά αξιόπιστο για τη χρήση του ως βιοκαύσιμο αναλογικά της τιμής του. Μεταξύ διαφορετικών ειδών pellet οι βασικοί παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο για την καταλληλότητα και την ποιότητά τους κατάταξη είναι τα χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων τους (Νικολάου, 2014).

Η Ιατρική σχολή του Πανεπιστημίου Αθηνών μελέτησε το φαινόμενο της αιθαλομίχλης στην Αθήνα και τις επιπτώσεις της στη δημόσια υγεία. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας της Αθήνας με ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PM_{10} και $PM_{2,5}$ λόγω της καύσης ακατάλληλων ξύλων για τη θέρμανση των κατοικιών αποτελεί σημαντικό πρόβλημα δημόσιας υγείας επειδή αναμένεται να προκαλέσει αύξηση της νοσηρότητας, θνησιμότητας και μείωση του προσδόκιμου επιβίωσης. Η αντιμετώπισή της είναι εφικτή με τις κατάλληλες παρεμβάσεις στην οικονομική και αναπτυξιακή πολιτική που θα προστατεύουν τη δημόσια υγεία βάζοντας σε δεύτερη μοίρα το πολιτικό κόστος (Karakatsani et al., 2012).

Το Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης της Θεσσαλονίκης μελέτησε τους Δείκτες εκπομπών ανά τύπο καυσίμου και τεχνολογία καύσης σχετικά με κάποιες από τις διαθέσιμες τεχνολογίες θέρμανσης που χρησιμοποιούνται στην Ελληνική αγορά. Τα συμπεράσματα που διεξήχθησαν είναι ότι η καύση ακατάλληλης ξυλείας, απορριμμάτων και άλλων ακατάλληλων καυσίμων θα πρέπει να αποφεύγεται σε οικιακές εστίες διότι ενδέχεται να οδηγήσει σε αύξηση των εκπεμπόμενων συγκεντρώσεων ρυπαντών όπως PAHs και PCDD/Fs, όπως επίσης και το ότι η επιλογή ενός περιβαλλοντικά φιλικού συστήματος θέρμανσης πρέπει να είναι βασική προτεραιότητα του καταναλωτή. Η ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιδράσεων μπορεί να επιτευχθεί εν μέρει με την υποχρεωτική πιστοποίηση τόσο των συστημάτων καύσης όσο και των στερεών καυσίμων (<http://www.ypeka.gr>).

Το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ) τα τελευταία χρόνια διεξάγει έρευνες γύρω από τα δίκτυα διαχείρισης της βιομάζας, εκτιμά το δυναμικό βιομάζας για παραγωγή βιοενέργειας και αναλύει τα στερεά καύσιμα βιομάζας ως προς τη στοιχειακή τους ανάλυση (<http://www.cres.gr/services/istos.chtm?prnbr=24773&locale=el#>).

Στην Ελλάδα δεν είναι πολλές οι μελέτες που έχουν ασχοληθεί με συγκεκριμένα είδη

βιομάζας ώστε να αποτελέσουν τη βάση για συγκεκριμένα συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις.

Η παρούσα ερευνητική μελέτη είχε ως στόχο τη διερεύνηση της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων και, ειδικότερα, τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ανθρακούχου ύλης, των υδατοδιαλυτών ανιόντων, των μετάλλων και των PAHs από την καύση **διαφόρων ειδών βιομάζας, Ελληνικής προέλευσης**, σε διαφορετικές συνθήκες καύσης.

Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στον προσδιορισμό των αιωρούμενων σωματιδίων από την καύση των pellets καθώς τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον στους καταναλωτές και στους εμπόρους με σημαντικές ιδιότητες ως προς την ποιότητα του αέρα και συνεπώς την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, παρόλο που τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει συνεχής πρόοδος στην έρευνα και έχουν δοθεί ποικίλες προσεγγίσεις στην ανάλυση των σωματιδίων αυτών, ακόμα δεν έχει καθιερωθεί μια βάση δεδομένων μέσω της οποίας θα μπορούσε να στηριχθεί η θεσμοθέτηση ορίων εκπομπής, επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για το περιβάλλον, στοιχείων από την καύση των pellets, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ο στοιχειακός άνθρακας, αλλά και μια σειρά άλλων στοιχείων. Χρειάζεται τακτική μέτρηση και παρακολούθηση των συγκεντρώσεων, με χρήση συνδυασμένων τεχνικών ή/και εναλλακτικών μεθόδων και αξιολόγηση των πιθανών παρεμβολών, ώστε να διασφαλιστούν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. L. S. Bafver, B. Leckner, C. Tullin, M. Berntsen, Particle emissions from pellets stoves and modern and old-type wood stoves, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3648-3655.
2. A. Bhargava, R.N. Khanna, S.K. Bhargava, S. Kumar, Exposure risk to carcinogenic PAHs in indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4761-4767.
3. C. Dinca, A. Badea, C. Marculescu, C. Gheorghe, Environmental analysis of biomass combustion process, *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conf. on Renewable Energy Sources*, (2009).
4. P. M. Fine, G. R. Cass, B. R.T. Simoneit, Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the

- Northeastern United States, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 2665-2675.
5. S. Ghafghazi, T. Sowlati, S. Sokhansanj, X. Bi, S. Melin, Particulate matter emissions from combustion of wood in district heating applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 3019-3028.
 6. M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury and N. Ashwath, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review, *Energies* 5 (2012) 4952-5001.
 7. S. Janhall, M. O. Andreae, and U. Poschl, Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 1427-1439.
 8. L. S. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, A. Potter, Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4183-4195.
 9. T. Kaivosoja, P.I. Jalava, H. Lamberg, A. Virén, M. Tapanainen, T. Torvela, U. Tapper, O. Sippula, J. Tissari, R. Hillamo, M.-R. Hirvonen, J. Jokiniemi, Comparison of emissions and toxicological properties of fine particles from wood and oil boilers in small (20-25 kW) and medium (5-10 MW) scale, *Atmospheric Environment* 77 (2013) 193-201.
 10. A. [Karakatsani](#), A. [Analitis](#), D. [Perifanou](#), JG. [Ayres](#), RM. [Harrison](#), A. [Kotronarou](#), IG. [Kavouras](#), J. [Pekkanen](#), K. [Hämmeri](#), GP. [Kos](#), JJ. [de Hartog](#), G. [Hoek](#), K. [Katsouyanni](#), Particulate matter air pollution and respiratory symptoms in individuals having either asthma or chronic obstructive pulmonary disease: a European multicentre panel study, *Environmental Health* 11 (2012) 1-16.
 11. M. Li, H. Chen, B.-F. Wang, X. Yang, J.-J. Lian, J.-M. Chen, Direct quantification of PAHs in biomass burning aerosols by desorption electrospray ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 281 (2009) 31-36.
 12. A. Magdziarz , M. Wilk, Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion, *Energy Conversion and Management* 75 (2013) 425-430.

13. M. Obaidullah, S. Bram, V. K. Verma, J. De Ruyck, A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion, *International Journal of Renewable Energy Research*, 2 (2012) 147-159.
14. C. Schmidl, H. Bauer, A. Dattler, R. Hitzemberger, G. Weissenboeck, I. L. Marr, H. Puxbaum, Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 9070-9079.
15. C. Schmidl, I. L. Marr, A. Caseiro, P. Kotianova, A. Berner, H. Bauer, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 126-141.
16. R. J. Sheesley and J. J. Schauer, Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *Journal of Geophysical Research*, 108 (2003) 1-15.
17. A. Skreiberg, O. Skreiberg, J. Sandquist, L. Sorum, TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures, *Fuel* 90 (2011) 2182-2197.
18. K. Theerarattananoon, F. Xu, J. Wilson, R. Ballard, L. Mckinney, S. Staggenborg, P. Vadlani, Z.J. Peid, D. Wang, Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem, *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 325-332.
19. K. M. Win, T. Persson, C. Bales, Particles and gaseous emissions from realistic operation of residential wood pellet heating systems, *Atmospheric Environment* 59 (2012) 320-327.
20. W. Zhang, Y. Tong, H. Wang, L. Chen, L. Ou, X. Wang, G. Liu & Y. Zhu, Emission of Metals from Pelletized and Uncompressed Biomass Fuels Combustion in Rural Household Stoves in China, *Scientific Reports*, 5611 (2014).
21. Διπλωματική Εργασία με τίτλο: «Τεχνοοικονομική μελέτη ενεργειακών καλλιεργειών για την παραγωγή και εκμετάλλευση βιομάζας», Υποψήφιος: Γεώργιος Μανέλης, Περατωμένη Ιούλιος 2012.
22. Διπλωματική Εργασία με τίτλο: «Οικονομοτεχνική μελέτη για εργοστάσιο παραγωγής wood pellets», Υποψήφιος: Ιωάννης-Χρίστος Μαραβέλιας, Περατωμένη Μάρτιος 2014.

23. Διπλωματική Εργασία με τίτλο: «Μελέτη ιδιοτήτων σύμπηκτων ξύλου (pellets) της ελληνικής αγοράς», Υποψήφια: Τσαλίκη Νικολάου, Περατωμένη Νοέμβριος 2014.
24. Διπλωματική Εργασία με τίτλο: «Διαχείριση δικτύων εφοδιαστικών αλυσίδων για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα», Υποψήφιος: Απόστολος Παπαοικονόμου, Περατωμένη Ιανουάριος 2010.
25. Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο: «Τεχνολογίες συμπαραγωγής με καύση βιομάζας στην Ευρώπη», Υποψήφια: Ευτυχία Μαύρου, Περατωμένη Σεπτέμβριος 2006.
26. Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο: «Οικονομική αξιολόγηση εργοστασίου παραγωγής pellets στην Κεντρική Ελλάδα», Υποψήφια: Ευφροσύνη Τριτάκη, Περατωμένη Νοέμβριος 2015.
27. <http://www.aebiom.org/>
28. <http://www.biomassenergy.gr/>
29. <http://www.georythmiki.gr/>
30. <http://www.hellenic-biomass.gr/>
31. <http://prasinienergeiaoikonomia.blogspot.gr/2010/10/pellet.html>
32. <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=oyip%2BiqvsMA%3D&tabid=894&language=el-GR>

Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

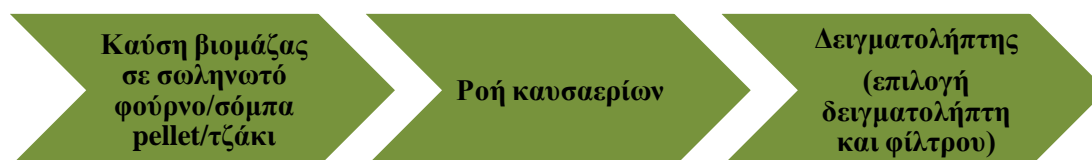
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

7.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

Για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ και της σύστασής τους από την καύση της βιομάζας πραγματοποιήθηκε συλλογή επιβαρυμένων φίλτρων που προέκυψαν αρχικά σε εργαστηριακό επίπεδο σε δύο διαφορετικές συνθήκες καύσης, στη συνέχεια από καύσεις σε σόμπες pellet και τέλος από καύσεις σ' ένα παραδοσιακό τζάκι. Όσον αφορά τις εργαστηριακές καύσεις επιτεύχθηκε η προσομοίωση στις πραγματικές συνθήκες καύσης που ακολούθησαν στη συνέχεια. Η συλλογή των PM₁₀ σωματιδίων έγινε σε κατάλληλα φίλτρα, μια μέθοδος που ακολουθείται και στη συλλογή των PM₁₀ στην ατμόσφαιρα. Μέσω αυτών των φίλτρων δίνεται η δυνατότητα να εξεταστεί τόσο η μορφολογία των σωματιδίων όσο και να πραγματοποιηθεί μια ποσοτική ανάλυση της σύστασης αυτών.

Οι καύσεις των διαφόρων ειδών βιομάζας έγιναν σε σύστημα ροής καυσαερίων σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς η καύση της βιομάζας απαιτούσε τουλάχιστον 550 °C, όπως προέκυψε από μετρήσεις θερμικής ανάλυσης. Γι' αυτό το λόγο κρίθηκε απαραίτητη η χρήση κατάλληλου δειγματολήπτη που να αντέχει θερμικά τόσο αυτός, όσο και το ίδιο το φίλτρο. Έτσι η λογική που ακολουθήθηκε για την καύση βιομάζας και την συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ παρουσιάζεται στο σχήμα 7.1:

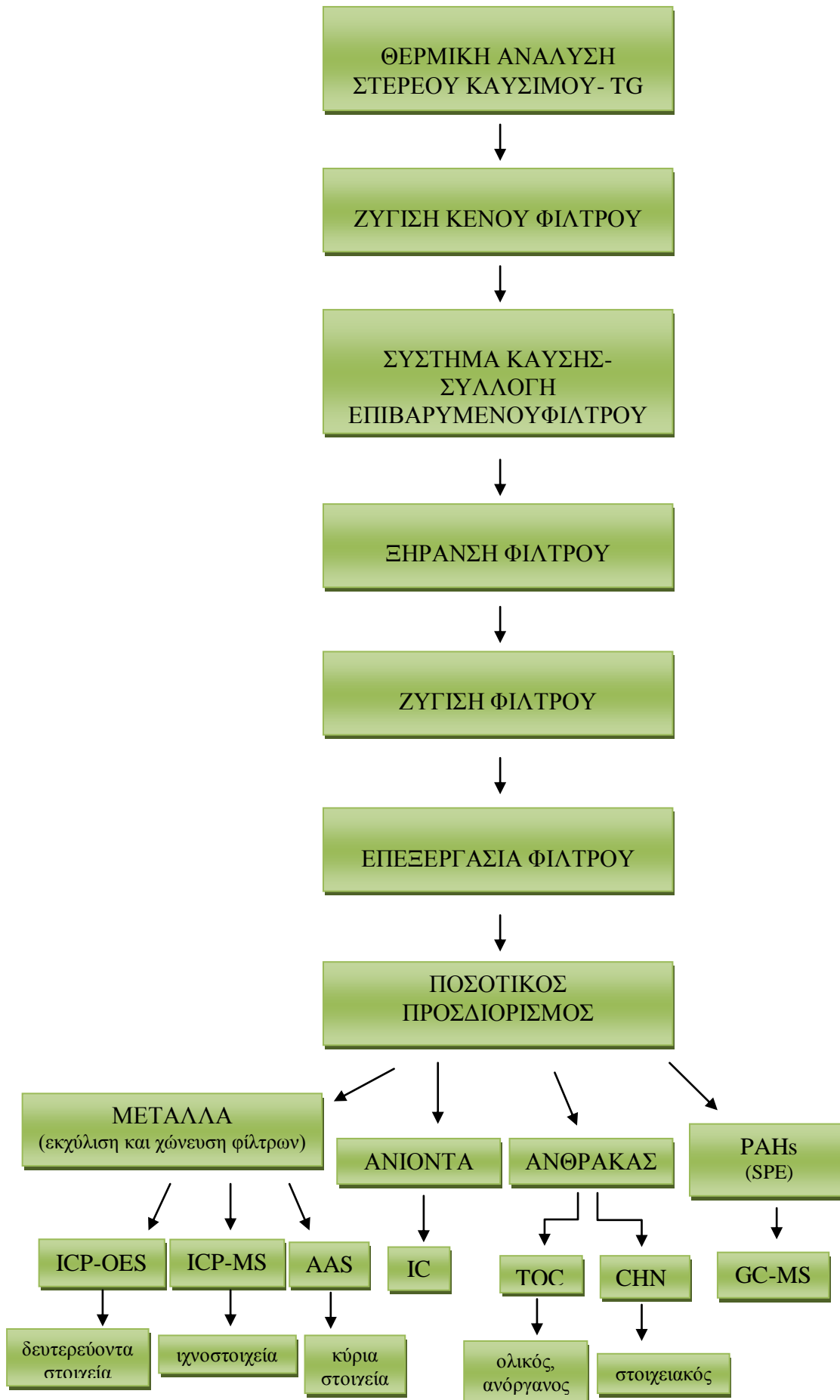


Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ανάπτυξης συλλογής φίλτρων από διατάξεις καύσης

7.2 ΡΟΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των PM_{10} έπειτα από την καύση της βιομάζας ξεκινά από το στάδιο της δειγματοληψίας και συνεχίζεται με την ξήρανση του φίλτρου και τη ζύγιση του. Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων, ανιόντων, μορφών άνθρακα και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, ακολουθήθηκαν διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας των φίλτρων. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων ακολουθήθηκαν δύο μέθοδοι σύμφωνα με τις οποίες με την μεν πρώτη μέθοδο γίνεται συλλογή των μετάλλων σε ένα μικρό ποσοστό αυτών για λόγους γρήγορου και εύκολου προσδιορισμού τους, ενώ με την δεύτερη γίνεται πλήρης συλλογή των μετάλλων που έχουν επικαθίσει στα φίλτρα. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει την εκχύλιση του φίλτρου με μίγμα αραιών οξέων με τη χρήση του λουτρού υπερήχων, διήθηση του διαλύματος της εκχύλισης, παραλαβή του διαλύματος και τέλος τη μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων του διαλύματος με ICP-OES, ICP-MS και AAS. Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει τη χώνευση του φίλτρου σε αυτόκλειστο, τη διήθηση του διαλύματος χώνευσης, την παραλαβή διαλύματος και τελικά τη μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων του διαλύματος του δείγματος με ICP-OES, ICP-MS και AAS. Για τον προσδιορισμό των ανιόντων ακολουθήθηκε εκχύλιση των φίλτρων με υπερκάθαρο νερό, διήθηση του διαλύματος της εκχύλισης, παραλαβή και ποσοτικός προσδιορισμός με IC. Οι συγκεντρώσεις των μορφών άνθρακα (ολικός, οργανικός, στοιχειακός και ανόργανος άνθρακας) δεν απαιτούσαν ειδική προκατεργασία των φίλτρων και προσδιορίστηκαν με το TOC (Total Organic Carbon) και το CHN αναλυτή. Τέλος, ο προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων περιελάμβανε την εκχύλιση των φίλτρων με διχλωρομεθάνιο, τη διήθηση και συμπύκνωσή τους, τον καθαρισμό τους σε κατάλληλη στήλη με τη διαδικασία της εκχύλισης στερεάς φάσης - Solid Phase Extraction (SPE), την παραλαβή του τελικού διαλύματος και τέλος τον ποσοτικό προσδιορισμό του με το GC-MS. Αρχικά, διεξάγεται η δειγματοληψία και με αυτό τον τρόπο παραλαμβάνεται το προζυγισμένο φίλτρο, στο οποίο έχουν επικαθίσει όλα τα παραπάνω στοιχεία μαζί με άλλα στερεά και οργανικές αποθέσεις από τα καυσαέρια της καύσης βιομάζας και τα οποία προσδιορίζονται με διάφορες αναλυτικές μεθόδους.

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

7.3 ANTIΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- ▷ Διάλυμα π. HCl, suprapur Hydrochloric Acid 30%, Merck
- ▷ Διάλυμα π. HNO₃, suprapur Nitric Acid 65%, Merck
- ▷ Πυκνό πολυστοιχειακό διάλυμα, ICP multi-element standard solution (1000 mg/L), Merck (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn)
- ▷ Πυκνό διάλυμα υδραργύρου, Mercury Atomic Spectroscopy Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(Hg) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα αρσενικού, Arsenic Atomic Spectroscopy Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(As) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα βρωμιόντων, Bromide Ion Chromatography Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(Br⁻) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα χλωριόντων, Chloride Ion Chromatography Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(Cl⁻) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα νιτρικών, Nitrate Ion Chromatography Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(NO₃⁻) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα φωσφορικών, Phosphate Ion Chromatography Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(PO₄³⁻) = 1000 mg/L
- ▷ Πυκνό διάλυμα θεικών, Sulfate Ion Chromatography Standard solution, της εταιρίας Sigma-Aldrich, ready to use C(SO₄²⁻) = 1000 mg/L
- ▷ Διάλυμα π. Dichloromethane (99.8% purity), Merck

- ▷ Διάλυμα π. Hexane (99.9% purity), Merck
- ▷ Υποκατάστατα πρότυπα, Surrogate standards (fluorene-d10 και pyrene-d10, Cambridge Isotope Laboratories, Inc) για προσθήκη στην αεριοχρωματική μέθοδο. Είναι αναλυτές που προστίθενται σε ένα δείγμα σε μία γνωστή συγκέντρωση προκειμένου να προσδιοριστεί η απόδοση της εκχύλισης. Το υποκατάστατο πρότυπο είναι αναλυτής χημικά παρόμοιος με αυτόν που έχει εξαχθεί, έτσι ώστε οι απώλειες στην αναλυτική διαδικασία να είναι οι ίδιες και για τους δύο και έτσι η συγκέντρωση του αναλύτη να μπορεί να προσδιοριστεί σε σχέση με εκείνη του προτύπου.
- ▷ Δευτεριωμένα εσωτερικά πρότυπα, Deuterated internal standards (acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12, Cambridge Isotope Laboratories, Inc). Είναι ένα συστατικό ή μίγμα συστατικών γνωστής συγκέντρωσης το οποίο προστίθεται στο προς ανάλυση δείγμα ακριβώς πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Το σήμα από τον αναλυτή για κάθε συστατικό συγκρίνεται με αυτό του εσωτερικού προτύπου για να προσδιορισθεί η συγκέντρωσή του.
- ▷ Πρότυπο διάλυμα 16 EPA-PAHs (naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]perylene) 1000 µg/ml, σε dichloromethane της εταιρίας Sigma-Aldrich και 2-methylnaphthylene, benzo[e]pyrene, και perylene της εταιρίας Supelco.
- ▷ Η ανάλυση των PAHs διεξήχθη σε φιαλίδια αυτόματου δειγματολήπτη της εταιρίας Sigma-Aldrich.

7.4 ΔΕΙΓΜΑΤΑ

- ▷ Pellet (πέυκο-οξιά-δρυς), από την εταιρεία Art n Flame Ενεργειακές Εστίες Νέας Γενιάς, Ι. ΦΡΑΓΚΟΣ Α.Ε, Βύρωνας, Αθήνα, Ελλάδα.

- ▷ Pellet (100% οξιά), από την εταιρεία Art n Flame Ενεργειακές Εστίες Νέας Γενιάς, Ι. ΦΡΑΓΚΟΣ Α.Ε, Βύρωνας, Αθήνα, Ελλάδα.
- ▷ Pellet (ελάτη-πεύκο-δρυς), από την εταιρεία ΗΛ.ΜΗ.ΕΡΓ. ΕΠΕ - Modern Fuels Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας & Παραγωγή Στερεών Βιοκαυσίμων, Τρίπολη Αρκαδίας, Ελλάδα.
- ▷ Pellet (100% ελάτη), από την εταιρεία ΗΛ.ΜΗ.ΕΡΓ. ΕΠΕ - Modern Fuels Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας & Παραγωγή Στερεών Βιοκαυσίμων, Τρίπολη Αρκαδίας, Ελλάδα.
- ▷ Pellet (πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου), από την εταιρεία ΗΛ.ΜΗ.ΕΡΓ. ΕΠΕ - Modern Fuels Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας & Παραγωγή Στερεών Βιοκαυσίμων, Τρίπολη Αρκαδίας, Ελλάδα.
- ▷ Pellet (ελιάς), από την εταιρεία ΕΠ.ΥΠ.ΕΛ. ΑΒΕΕ (Επεξεργασία Υποπροϊόντων Ελιάς), Μυτιλήνη, Ελλάδα.
- ▷ Μπρικέτα (ελάτη-οξιά-δρυς), από την εταιρεία TechnoPellet, Αχαρναί Αττικής, Ελλάδα.
- ▷ Ξύλο δρυός, από την εταιρεία TechnoPellet, Αχαρναί Αττικής, Ελλάδα.

Οι διαστάσεις των pellets που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία έχουν διάμετρο $d=6\pm 1$ mm και το μήκος τους κυμαίνεται ανάμεσα σε $3,15 < L < 40$ mm, σύμφωνα και με το πρότυπο EN14961-1. Οι διαστάσεις της μπρικέτας έχουν διάμετρο $d=80$ mm και μήκος $L=30$ cm (Εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1: Είδη βιομάζας (α) και μπρικέτα (β)

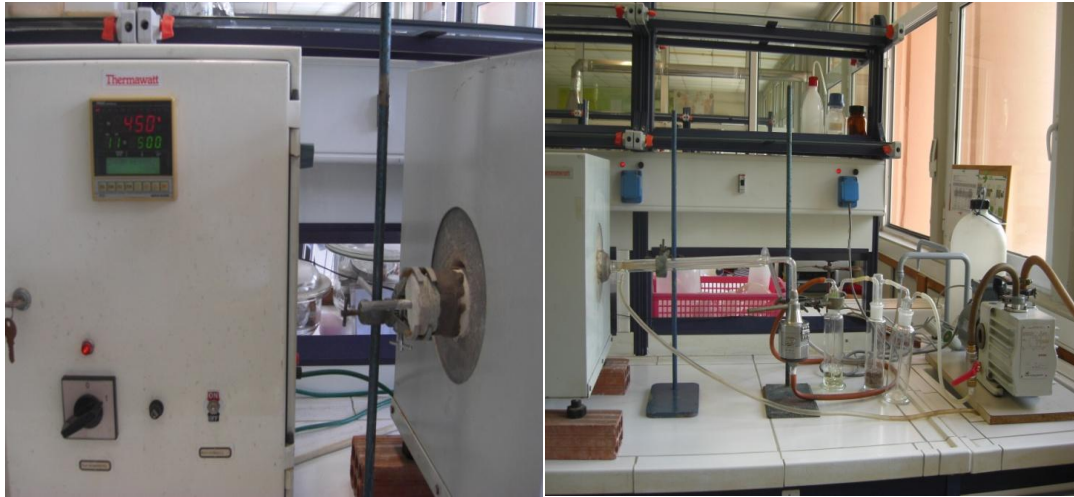
7.5 ΟΡΓΑΝΑ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ

7.5.1 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

A. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΥΣΗΣ

Χρησιμοποιήθηκε σύστημα δειγματοληψίας των PM_{10} σωματιδίων που είχε αναπτυχθεί σε προηγούμενο διδακτορικό (Παρασκευάς, 2013) και προσαρμόστηκε στον φούρνο καύσης της βιομάζας, από όπου προέκυψε η διάταξη της παρούσας μελέτης.

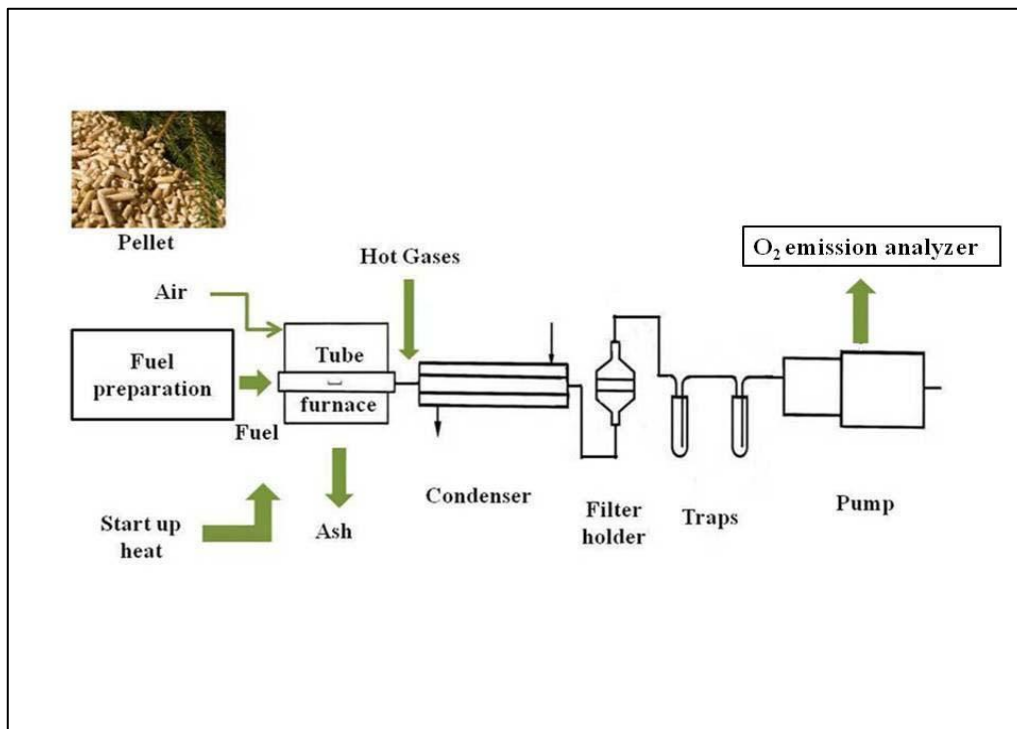
Το σύστημα δειγματοληψίας που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, παρουσιάζεται στις εικόνες 7.2 και 7.3. Σε πρωταρχικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν καύσεις σε συνθήκες που προσομοιάζουν ένα παραδοσιακό τζάκι ανοιχτού τύπου (με 20% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων) και εν συνεχεία με βελτιστοποιήσεις τόσο σε επίπεδο διάταξης (περισσότερες παγίδες με διαφορετικό περιεχόμενο η καθεμιά, στεγανοποίηση σε μεγάλο βαθμό της μιας πλευράς του φούρνου) όσο και σε επίπεδο λειτουργικών παραγόντων (προσαρμογή παροχής αντλίας από 5,4 σε 3,5 m^3/h), δημιουργήθηκαν καλύτερες συνθήκες καύσης της βιομάζας (με 13% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων) που προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες (σόμπες pellet) (Eskilsson et al., 2004; Johansson et al., 2004; Menghini et al., 2008).



(α)

(β)

Εικόνα 7.2: Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} με 13% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων, (α):προγραμματισμός φούρνου και είσοδος για υποδοχή της βιομάζας, (β):έξοδος φούρνου και δειγματολήπτης.



Εικόνα 7.3: Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} .

Για την παραπάνω διάταξη καύσης απαιτήθηκε μία σειρά από όργανα και συσκευές. Αρχικά για την καύση της βιομάζας χρησιμοποιήθηκε ένας σωληνωτός φούρνος της εταιρείας **Thermawatt** με εσωτερική διάμετρο 5 cm και με ηλεκτρονικό προγραμματιστή θερμοκρασίας (Εικόνα 7.4).



Εικόνα 7.4: Ο σωληνωτός φούρνος της εταιρείας Thermawatt

Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν δύο σταδίων **6186 FRM** της εταιρείας **Thermo Electron Corporation**, τόσο για PM_{10} σωματίδια όσο και για $PM_{2.5}$. Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκαν τα PM_{10} σωματίδια, γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν μόνον τα φίλτρα, που ήταν χαλαζία **QMA 1851047**, της εταιρείας **WHATMAN**, διαμέτρου **47 mm, 100 circles**. Ουσιαστικά η εναπόθεση των σωματιδίων γίνεται στο πάνω φίλτρο, το οποίο βρίσκεται κοντινότερα στο σημείο καύσης, λόγω του πορώδους του φίλτρου, που συγκρατεί σωματίδια μέχρι 0,3 μm .

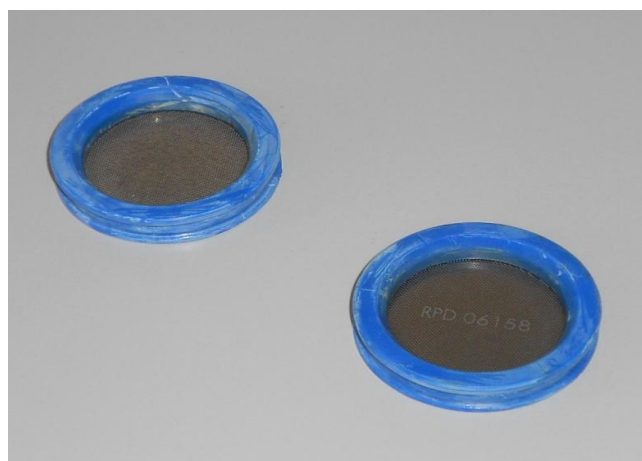
Ο δειγματολήπτης αποτελεί μια κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα για τη συγκράτηση των φίλτρων χαλαζία 47 mm, επάνω στα οποία γίνεται η εναπόθεση των PM_{10} σωματιδίων που εξέρχονται από το σύστημα καύσης της βιομάζας, και συνεπώς η πραγματοποίηση της συλλογής του εκάστοτε δείγματος. Στην εικόνα 7.5

παρουσιάζεται ο δειγματολήπτης, ενώ διακρίνονται και τα φίλτρα χαλαζία, που είναι τοποθετημένα σε ειδικούς υποδοχείς.



Εικόνα 7.5: Ο δειγματολήπτης 6186 FRM δύο σταδίων (Παρασκευάς, 2013)

Ο δειγματολήπτης περιλαμβάνει ειδικούς αποσπώμενους υποδοχείς του φίλτρου, οι οποίοι προστατεύουν το φίλτρο και τα σωματίδια των PM_{10} τα οποία συλλέγονται, ελαχιστοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις πιθανές απώλειες δείγματος. Οι υποδοχείς αυτοί είναι φτιαγμένοι από πολυμερές ABS, έτσι ώστε να αποφεύγεται η προσρόφηση υγρασίας και η αλλοίωση των συστατικών που προσδιορίζονται. Επίσης, περιλαμβάνουν μεταλλικές βάσεις στήριξης, επάνω στις οποίες τοποθετείται το φίλτρο με σκοπό την ελαχιστοποίηση απωλειών φίλτρου, και συνεπώς υλικού προς προσδιορισμό (Εικόνα 7.6).



Εικόνα 7.6: Ειδικές βάσεις στήριξης των φίλτρων του δειγματολήπτη

Το κύριο σώμα του δειγματολήπτη είναι από ανοξείδωτο χάλυβα και είναι ειδικά σχεδιασμένο ώστε να διασφαλίζεται ότι σε κάθε περίπτωση δεν θα υπάρχει οποιουδήποτε είδους διαρροή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Ο σχεδιασμός του δειγματολήπτη είναι, επίσης, τέτοιος, που να επιτρέπει την καλύτερη δυνατή διείσδυση του εισερχόμενου αέρα και επακόλουθα την καλύτερη δυνατή κατανομή των σωματιδίων επάνω στην επιφάνεια των φίλτρων (Εικόνα 7.7).



Εικόνα 7.7: Απεικόνιση του δειγματολήπτη 6186 FRM Thermo Elecrton δύο σταδίων.

Πολύ σημαντικό ρόλο επιτέλεσε για τη διαδικασία δειγματοληψίας και η σχετική θέση του δειγματολήπτη, ως προς την έξοδο των αερίων. Διαπιστώθηκε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν με ειδική ρύθμιση της θέσης του δειγματολήπτη όσο πιο κοντά είναι δυνατό στην εστία καύσης της βιομάζας, λαμβάνοντας πάντα υπόψη και την επίδραση της θερμότητας στο σύστημα δειγματοληψίας.

Στο σύστημα δειγματοληψίας επίσης περιλαμβάνεται και μια μηχανική αντλία κενού περιστροφικής βάνας τύπου **Leybold D4A Trivac A Dual Stage** (Εικόνα 7.8). Η χρήση της αντλίας συνίσταται στη διασφάλιση της ενίσχυσης της αναρρόφησης των αερίων της καύσης προς το δειγματολήπτη, έτσι ώστε να ικανοποιείται κατά το μέγιστο δυνατό βαθμό το κριτήριο της ισοκινητικής δειγματοληψίας. Με τον όρο

ισοκινητική δειγματοληψία εννοείται ότι ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η αναρρόφηση των αερίων από την καύση να είναι ίσος με τον ρυθμό με τον οποίο εκπέμπονται από την καύση της βιομάζας. Η αντλία ήταν σταθερής παροχής των 5,4 m³/h. Τα χαρακτηριστικά της αντλίας φαίνονται στον πίνακα 7.1:

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά αντλίας του πειράματος

Ταχύτητα άντλησης	3.3 cfm = 5.4 m ³ /h
Αντοχή ατμών νερού	15 Torr
Ισχύς μηχανής	1/3 hp
Τάση/συχνότητα/φάση	115/60/1 (V/Hz)
Διαστάσεις	20x9x10
Βάρος	20,41 kg



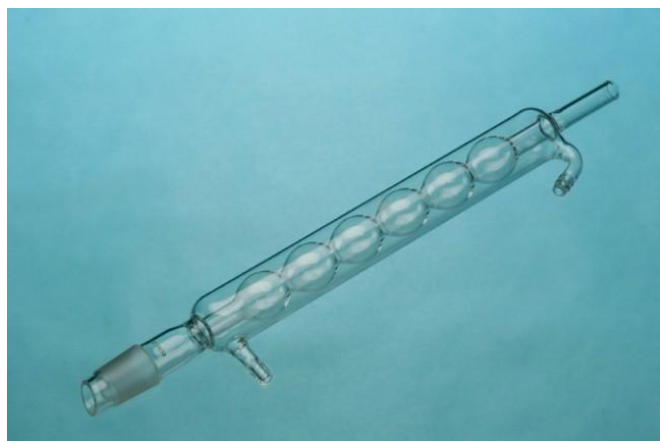
Εικόνα 7.8: Η αντλία Leybold D4A Trivac A Dual Stage

Επίσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα καυσαέρια πριν φτάσουν στην αντλία υγροποιούνται σε κάποιο βαθμό, για να ελαττωθεί η είσοδος τους στην αντλία που επιφέρει φθορά, τοποθετήθηκε αμέσως μετά το δειγματολήπτη και πριν την αντλία, μια παγίδα συμπύκνωσης των ατμών μισογεμάτη με νερό (Εικόνα 7.9).



Εικόνα 7.9: Παγίδα

Τέλος μετά την έξοδο από το σωληνωτό φούρνο και πριν τον δειγματολήπτη παρεμβάλλει ένας ψυκτήρας με σκοπό την ψύξη των αερίων που εξέρχονται από τον φούρνο (Εικόνα 7.10).



Εικόνα 7.10: Ψυκτήρας

Όλες οι στεγανοποιήσεις των συσκευών μεταξύ τους προκειμένου να μην υπάρξει καμία απώλεια έγιναν με τη χρήση πηλού, ανθεκτικού σε υψηλές θερμοκρασίες και ο οποίος αντικαθίσταντο σε κάθε νέα δειγματοληψία (Εικόνα 7.11).



Εικόνα 7.11: Πηλός

Προκειμένου να μετρηθεί η ροή οξυγόνου στην έξοδο των απαερίων χρησιμοποιήθηκε ένας αναλυτής μέτρησης εκπομπής οξυγόνου (**Delta 65³ Mru Air fair instruments, Inc, USA**) με εύρος διακύμανσης 0-21% O₂ (Εικόνα 7.12).



Εικόνα 7.12: Αναλυτής αερίων

Δειγματοληψίες έλαβαν χώρα και σε δύο σόμπες pellet που προμηθεύτηκαν από το εμπόριο και μια ακόμη σ' ένα παραδοσιακό τζάκι, όπου και αναλύονται παρακάτω.

B. ΣΟΜΠΕΣ PELLET

ΣΟΜΠΙΑ PELLET ΑΕΡΟΘΕΡΜΗ 8,5 kW



(α)

(β)

Εικόνα 7.13: Σόμπα pellet 8,5 kW, (α):σε μη λειτουργία, (β):κατά τη διάρκεια καύσης.

Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Μάρκα: Ravelli Monica - Κατασκευαστής (Ιταλία)

Διαστάσεις ΠxΥxB: 520-960-460 mm

Βάρος: 98 kg

Θερμική ισχύς min/max: 2.5-8.5 kW/h

Ωριαία κατανάλωση pellet min/max: 0.5-1.8 kg/h (Η κατανάλωση εξαρτάται από την ποιότητα και την υγρασία του pellet).

Απόδοση: > 85 %

Αυτονομία min/max: 8.3-30 h

Απαιτηση ρεύματος κατά τη λειτουργία - Ηλεκτρική Ισχύς: 100 W

Χωρητικότητα δεξαμενής: 15 kg
Διάμετρος της καμινάδας: 80 mm
CO σε 13% O₂ min/max: 0,016-0,018 %
Θερμοκρασία καπνού min/max: 153-195 °C
Θερμοκρασία έναυσης του pellet: 200-250 °C
Θερμοκρασία καυσίμου min/max: 320-350 °C
Φινίρισμα από βαμμένο ατσάλι σε χρώμα ανθρακί
Κεραμική επένδυση
Θάλαμος καύσης από FIREX 600
Διάφραγμα από ατσάλι και δοχείο καύσης από μαντέμι
Έλεγχος των λειτουργιών με γραφική οθόνη και τηλεχειριστήριο
Θέρμανση με επαπτόμενο ανεμιστήρα

Για να πραγματοποιηθούν οι καύσεις σε σόμπες pellet, απαιτήθηκε ο δειγματολήπτης με τα αντίστοιχα φίλτρα, η αντλία και μια κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα, μέσω της οποίας συνδέεται η επάνω πλευρά του δειγματολήπτη με έναν εύκαμπτο σωλήνα αλουμινίου ο οποίος με τη σειρά του συνδέεται με το μπουρί της σόμπας. Για τις περαιτέρω μονώσεις μεταξύ των παραπάνω χρησιμοποιήθηκε ταινία αλουμινίου τα χαρακτηριστικά της οποίας είναι η υψηλή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, η μεγάλη αντοχή στις αλλαγές της θερμοκρασίας και η αεροστεγανότητά της.

Η παροχή της αντλίας ρυθμίστηκε σε 3,5 m³/h με κατάλληλο εξάρτημα τύπου βάνας που της εφαρμόστηκε, προκειμένου να έχουμε όσο το δυνατόν στοιχειομετρική καύση ($\lambda=1$, όπου λ η περίσσεια αέρα) και 13 % περιεκτικότητα σε O₂ στην έξοδο των απαερίων. Η περίσσεια αέρα δίνεται από τον τύπο: $\lambda=L/L_0$ (όπου L = πραγματικά χρησιμοποιούμενος αέρας, L_0 = θεωρητικά αναγκαία ποσότητα αέρα). Η διάρκεια της δειγματοληψίας δεν ξεπερνούσε τα 17 λεπτά. Το οξυγόνο που μετρήθηκε στην έξοδο των απαερίων ήταν 13%. Έξι είδη pellet χρησιμοποιήθηκαν: μίγμα “πέυκο-οξιά-δρυ”, “μίγμα “ελάτη-πέυκο-δρυ”, “ελιά”, “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου”, “100% οξιά” και “100% ελάτη”.

Η διάταξη δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε για τις σόμπες pellet, παρουσιάζεται στην εικόνα 7.14.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 7.14: Διάταξη καύσης pellet και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} σε σόμπα pellet 8,5 kW, (α):η καμινάδα της σόμπας pellet για την έξοδο των αερίων, (β):ο σωλήνας αλουμινίου συνδεδεμένος με την καμινάδα από τη μία πλευρά, (γ):η αντλία της διάταξης συνδεδεμένη με τον δειγματολήπτη, (δ):ο σωλήνας αλουμινίου συνδεδεμένος με τον δειγματολήπτη.

ΣΟΜΠΙΑ PELLEΤ ΑΕΡΟΘΕΡΜΗ 10 kW



Εικόνα 7.15: Σόμπα pellet 10 kW

Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Μάρκα: Ravelli R120 - Κατασκευαστής (Ιταλία)

Διαστάσεις ΠxΥxΒ: 511-1011-495 mm

Βάρος: 130 kg

Θερμική ισχύς min/max: 2.5-12 kW/h

Ωριαία κατανάλωση pellet min/max: 0.5-2.5 kg/h (Η κατανάλωση εξαρτάται από την ποιότητα και την υγρασία του pellet).

Απόδοση: > 87 %

Αυτονομία min/max: 12,4-62 h

Απαίτηση ρεύματος κατά τη λειτουργία - Ηλεκτρική Ισχύς: 110 W

Χωρητικότητα δεξαμενής: 31 kg

Διάμετρος της καμινάδας: 80 mm

CO σε 13% O₂ min/max: 0,020-0,040 %

Θερμοκρασία καπνού min/max: 113-205 °C

Θερμοκρασία έναυσης του pellet: 200-250 °C

Θερμοκρασία καυσίμου min/max: 320-350 °C

Η παροχή της αντλίας ρυθμίστηκε σε 3,5 m³/h. Η διάρκεια της δειγματοληψίας δεν ξεπερνούσε τα 17 λεπτά. Το οξυγόνο που μετρήθηκε στην έξοδο των απαερίων ήταν 13%. Έξι είδη pellet χρησιμοποιήθηκαν: μίγμα “πέυκο-οξιά-δρυ”, “μίγμα “ελάτη-πέυκο-δρυ”, “ελιά”, “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου”, “100% οξιά” και “100% ελάτη”, όπως και στην προηγούμενη διάταξη.

Η διάταξη δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στην εικόνα 7.16.



***Εικόνα 7.16:** Διάταξη καύσης pellet και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε σόμπα pellet 10 kW.*

Και οι δύο σόμπες pellet είναι κατασκευασμένες σύμφωνα με τις οδηγίες:

- 89/106 EEC construction materials
- 73/23 EEC electrical safety
- 2006/42/EEC machines
- 2004/108 EEC electromagnetic compatibility

και σύμφωνα με τα πρότυπα:

- EN 14785
- EN 60335-1 EN 50165
- EN 292 EN 294 EN 349

- EN 55014.1 EN 61000-3-2 EN 61000-3-3
- EN 55014.2

Γ. TZAKI

Για να πραγματοποιηθούν οι καύσεις στο παραδοσιακό τζάκι (ανοιχτού τύπου), απαιτήθηκε ο παραπάνω δειγματολήπτης με τα αντίστοιχα φίλτρα, η αντλία, μία κατασκευή από αλουμίνιο σχήματος χωνιού κάτω από το οποίο τοποθετήθηκε η ποσότητα βιομάζας προς καύση και από την οποία διέρχονταν τα αέρια της καύσης με κατεύθυνση τον δειγματολήπτη, μια κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα προκειμένου να συνδεθεί επακριβώς, χωρίς απώλειες η επάνω πλευρά του δειγματολήπτη με την αλουμινένια κατασκευή και ένας εύκαμπος σωλήνας αλουμινίου ο οποίος συνδέει το χωνί με την κατασκευή από χάλυβα. Για τις περαιτέρω μονώσεις μεταξύ των παραπάνω χρησιμοποιήθηκε ταινία αλουμινίου τα χαρακτηριστικά της οποίας είναι η αντοχή σε θερμοκρασίες έως και 218 °C, η μεγάλη αντοχή στις αλλαγές της θερμοκρασίας και η αεροστεγανότητά της.

Το οξυγόνο που μετρήθηκε στην έξοδο των απαερίων ήταν 20%. Η παροχή της αντλίας ήταν 5,4 m³/h. Δύο είδη βιομάζας χρησιμοποιήθηκαν: “μπρικέτα” και “ξύλο”.

Η διάταξη δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στην εικόνα 7.17.



(α)

(β)



(γ)

***Εικόνα 7.17:** Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} σε παραδοσιακό τζάκι (α): χωνί αλουμινίου, (β): κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα συνδεδεμένη η μία πλευρά με τον δειγματολήπτη και η άλλη με έναν εύκαμπτο σωλήνα αλουμινίου, (γ): συνολική εικόνα της διάταξης στο τζάκι.*

7.5.2 ΜΙΚΡΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

Ηλεκτρονικός ζυγός

Έγινε χρήση του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας (δύο δεκαδικών ψηφίων) **Sartorius L2200P balance** για τη ζύγιση της ποσότητας της βιομάζας και χρήση του ηλεκτρονικού ζυγού υψηλής ακριβείας (πέντε δεκαδικών ψηφίων) **METTLER TOLEDO, model XS205**, για τη ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία.

Σύστημα παραγωγής υπερκαθαρού ύδατος

Για την παραγωγή υπερκαθαρού ύδατος, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή απιονισμού δύο σταδίων **EASypure II** της εταιρίας Barnstead (Εικόνα 7.18).



Εικόνα 7.18: Συσκευή υπερκαθαρού ύδατος

Αυτόκλειστο

Χρησιμοποιήθηκε το αυτόκλειστο **4748 Parr Large Capacity Digestion Bomb (125 mL)** για τη χώνευση των δειγμάτων. Το δείγμα εισέρχεται στο αυτόκλειστο μέσα σε διάλυμα ισχυρών οξέων, ώστε να είναι δυνατή η χώνευσή του (Εικόνα 7.19).



Εικόνα 7.19: Αυτόκλειστο Parr μεγάλης χωρητικότητας (125 mL)

Λουτρό Υπερήχων

Χρησιμοποιήθηκε το λουτρό υπερήχων **NEY 28H ULTRAsonik, Neytech, USA** για την έκπλυση του στερεού υπολείμματος με υπερκάθαρο νερό και αραιά οξεία (HCl/HNO₃) (Εικόνα 7.20).



Εικόνα 7.20: Λουτρό υπερήχων

7.5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΌΡΓΑΝΑ

Φασματόμετρο AAS

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των κυρίων μετάλλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο AAS μοντέλου AA240FS της εταιρίας

Varian που βρίσκεται στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Εικόνα 7.21). Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα μήκη κύματος σε nm: Ca (422.6), Na (589.6), K (766.5) και οι εξής παράμετροι: Method type: Flame, Sampling mode: Manual, Instrument mode: Absorbance, Flame type: Air/Acetylene, Air flow: 13.50 L/min, Acetylene flow: 2.00 L/min, Calibration mode: Concentration, Time measurement: 10.0 s, Read delay: 10 s, Replicates of standards and samples: 3, Nebulizer Uptake Rate: 5.0 mL/min, Detection limits (Ca: 0.01, Na: 0.002, K: 0.03 mg/L).



Εικόνα 7.21: Φασματόμετρο AAS

Φασματόμετρο ICP-OES

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δευτερευόντων στοιχείων και ορισμένων ιχνοστοιχείων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο ICP-OES Optima 7000DV (Εικόνα 7.22) της εταιρίας Perkin Elmer που βρίσκεται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα μήκη κύματος σε nm: Fe (238.2), Mg (285.2), Zn (213.8), Al (396.1), Ba (233.5), Cu (324.7), Cd (228.8). Τα όρια ανίχνευσης ήταν για το Fe: 0.2, Mg: 0.01, Zn: 0.2, Al: 0.9, Ba: 0.03, Cu: 0.9 και Cd: 0.07 $\mu\text{g/L}$. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας φαίνονται στον πίνακα 7.2 (Zosima and Ochsenkühn-Petropoulou, 2015):



Εικόνα 7.22: Φασματόμετρο ICP-OES

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά ICP-OES

Generator (solid state) Frequency	40 MHz
Plasma RF Power	1450 W
Argon flow rate	15L / min
Auxiliary argon flow rate	0.2L / min
Nebulizer gas flow rate (Ar)	0.7L / min
Shear gas flow rate	18-25L / min
Sample uptake rate	1.5mL / min
Align view	x:15, y:0
Nebulizer	Meinhard
Autointegration time	1-5 s
Number of measurements	3
Spectrometer	Double echelle with dual - viewing optics (axial, radial)
Detector	CCD array(2 segments of 176x168 pixels)

Φασματόμετρο ICP-MS

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υπεριχνοστοιχείων (ultratrace elements) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο μάζας ICP-MS Agilent, μοντέλο 7700x (Εικόνα 7.23) που βρίσκεται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Ο ανιχνευτής MS εξοπλίστηκε με ένα οκτάπολο σύστημα αντίδρασης - Octapole Reaction System (ORS) λειτουργώντας με ήλιο (He) για την απομάκρυνση των πολυατομικών παρεμβολών του αργού. Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα ισότοπα για τα παρακάτω στοιχεία: ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{75}As , ^{202}Hg , ^{208}Pb . Τα όρια ανίχνευσης ήταν για το Cr: 0.4, Mn: 0.07, Co: 0.03, Ni: 0.1, As: 0.1, Hg: 0.1 και Pb: 0.3 $\mu\text{g/L}$. Το όργανο έχει βελτιστοποιηθεί για να επιτευχθεί η βέλτιστη ευαισθησία και σταθερότητα σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή (tuning solution 1 $\mu\text{g/L}$) και οι συνθήκες λειτουργίας φαίνονται στον πίνακα 7.3.



Εικόνα 7.23: Φασματόμετρο ICP-MS

Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά ICP-MS

Generator Frequency	27.12 MHz
Plasma RF Power	1550 W
Argon flow rate	15L / min
Auxiliary argon flow rate	0.9L / min
Argon carrier flow rate	0.95L / min
Argon make-up flow rate	0.25L / min
He gas flow rate	4.5mL / min
Nebulizer MicroMist	0.99L / min
Torch Quartz i.d.	2.5 mm
Distance from the atomizing cone	8 mm
Sample introduction rate	0.1 rps
Sampling time	0.51 s
Measurement integration time	0.10 s
Octopole RF	160 V
Octopole Bias	-18 V
Detector Dual Pulse HV	2800 V
Analog HV	1900 V
Replicates	3

Ιοντικός Χρωματογράφος (IC)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^-) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ιοντικός χρωματογράφος μοντέλου: BioLC (με ανιοντική στήλη: Ion Pac AS14 4x250 mm) της εταιρείας Dionex που βρίσκεται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Εικόνα 7.24). Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας φαίνονται στον πίνακα 7.4:



Εικόνα 7.24: IC

Πίνακας 7.4: Χαρακτηριστικά IC

Precolumn	AG14, 4*50 mm
Suppressor	ASRS-ULTRA (4mm)
Eluent	Sodium Carbonate (Na_2CO_3) and Sodium Bicarbonate (NaHCO_3)
Eluent concentration	a) Na_2CO_3 : 3,5 mM b) NaHCO_3 : 1 mM
Stock (solution) eluent anions	Διάλυση 3,71 g ξηρού Na_2CO_3 και 0,84 g ξηρού NaHCO_3 σε 100 mL υπερκάθαρου νερού. Αραίωση 10 mL Stock Solution σε 1000 mL υπερκάθαρου νερού.
Storage Solution	Eluent
Παροχή Eluent	κανάλι C
Ροή Eluent	1,2 mL/min
SRS Current	50 mA
Injection Volume	25 μL
Run Time	10 min
Detector	Conductive ED 50
Detection	Suppressed Conductivity at 10 μSFS

Αέριος Χρωματογράφος με Φασματόμετρο Μάζας (GC/MS)

Για τον προσδιορισμό των χαμηλών συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος με φασματόμετρο μάζας (GC/MS), μοντέλο: 7890A Agilent gas chromatograph coupled with a 5975C Agilent inert MSD mass spectrometer operated in the SIM mode, a fused silica capillary column (30 m×250 μm×0.25 μm i.d., HP-5MS) της εταιρείας Agilent (Εικόνα 7.25) που βρίσκεται στο Εργαστήριο του τμήματος Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ.



Εικόνα 7.25: Αέριος Χρωματογράφος με Φασματόμετρο Μάζας (GC/MS)

Για την προσυγκέντρωση των PAHs ακολουθήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) για τον καθαρισμό του δείγματος προς ανάλυση όπως αναλυτικά αναφέρεται στο κεφάλαιο 8.10. Στην παρούσα μελέτη τα φίλτρα εμπλουτίστηκαν με γνωστή ποσότητα υποκατάστατων προτύπων (fluorene-d10 και pyrene-d10), ακολούθησε η εκχύλισή τους, η συμπύκνωσή τους και ο καθαρισμός τους σε κατάλληλη στήλη που αποτελείται από μια στατική φάση (προσροφητικό υλικό) η οποία είναι ένα στερεό υλικό επιφανειακά ενεργό και χρησιμοποιήθηκε το πυριτικό μαγνήσιο-αλούμινα- Na_2SO_4 και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλυσης) ο οποίος ήταν ένα μίγμα διχλωρομεθανίου-εξανίου. Ο διαχωρισμός των ενώσεων στηρίζεται στη

διαφορετική προσρόφηση των ουσιών πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές, ωστόσο αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις, εφόσον μετά την εκχύλιση οι ενώσεις μεταφέρονται σε κάποιο οργανικό διαλύτη, για τον οποίον ο συντελεστής διάχυσης της προς εκχύλιση ένωσης είναι μεγαλύτερος. Στο τελικό εκχύλισμα προστέθηκε γνωστή ποσότητα εσωτερικών προτύπων (acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12) πριν από το τελικό στάδιο της συγκέντρωσης.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: Injection Volume: 2μL, splitless mode, Αρχική θερμοκρασία: 280 °C, carrier gas: helium (με ροή: 1 mL/min).

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου

60 °C για 1 min, αυξανόμενο με ένα ρυθμό των 10 °C /min σε 120 °C, κατόπιν αυξανόμενο με ένα ρυθμό των 5 °C /min σε 240 °C και μετά αυξανόμενο στους 300 °C (ρυθμός: 6 °C /min) και διατηρούμενο για 20 min. Ο συνολικός χρόνος διεξαγωγής ήταν 60 min. Η ταυτοποίηση των PAHs έγινε χρησιμοποιώντας πρότυπα PAHs και για τις καμπύλες αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου βαθμονόμησης. Για την ποιοτική ακρίβεια και έλεγχο, τυφλά εργαστηριακά δείγματα εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ορίστηκε ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου της συγκέντρωσης ενός τυφλού. Στην περίπτωση των PAHs που δεν ανιχνεύθηκαν στα τυφλά, το όριο της ανίχνευσης υπολογίστηκε όσο τρεις φορές το όριο ανίχνευσης του οργάνου.

Αναλυτής Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC-VCSH)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ολικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-VCSH) της εταιρείας Shimadzu που βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Εικόνα 7.26). Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ανόργανου άνθρακα βασίστηκε στο Πρότυπο του Ελληνικού Οργανισμού Τυποποίησης - Μέθοδος Α (έμμεση διαδικασία). Το πρότυπο αυτό αντιστοιχεί στο ευρωπαϊκό πρότυπο 13137:2001, όπου ο συνολικός οργανικός άνθρακας προκύπτει από τη διαφορά μεταξύ του ολικού άνθρακα και του ανόργανου με του στοιχειακού άνθρακα (Bolbou et al., 2010). Μια μονάδα δειγματοληψίας (SSM-5000A, Shimadzu) προσαρμόστηκε στον αναλυτή συνολικού οργανικού άνθρακα ώστε να επιτρέπει την εύκολη εναλλαγή μέσω του

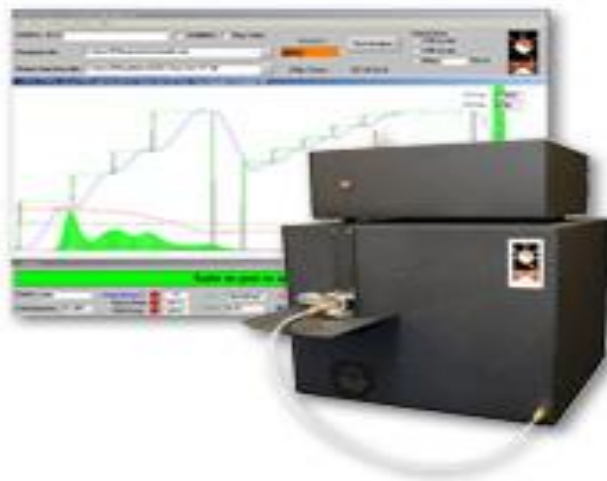
λογισμικού λειτουργίας μεταξύ υδατικών και στερεών δειγμάτων χωρίς την ανάγκη αναδιαμόρφωσης του συστήματος. Η μονάδα αυτή αποτελείται από δύο μέρη, την υποδοχή για την εισαγωγή του δείγματος και την μέτρηση του συνολικού άνθρακα και την υποδοχή για την εισαγωγή του δείγματος και τον υπολογισμό του ανόργανου άνθρακα. Για την μέτρηση του ολικού άνθρακα, το δείγμα τοποθετείται σε μια κεραμική βάση και ωθείται μέσα στο σωλήνα καύσης μέσω της υποδοχής του συνολικού άνθρακα όπου ένας καταλύτης από πλατίνα εγγυάται την πλήρη μετατροπή σε CO₂. Η διαδικασία της καύσης λαμβάνει χώρα κατά κανόνα στους 900 °C. Το CO₂ που σχηματίζεται στη συνέχεια οδηγείται στον μη διασπείροντα ανιχνευτή υπερύθρων του κυρίου οργάνου για ανίχνευση (NDIR). Για τη μέτρηση του ανόργανου άνθρακα το δείγμα επίσης τοποθετείται σε μια κεραμική βάση και στη συνέχεια τοποθετείται στην υποδοχή του ανόργανου άνθρακα. Μετά το κλείσιμο της υποδοχής, προστίθεται φωσφορικό οξύ με πιπέτα μέσα στη βάση που βρίσκεται το δείγμα και στη συνέχεια ωθείται μέσα στο φούρνο στους 200 °C. Λόγω αυτού, τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε CO₂, το οποίο στη συνέχεια οδηγείται στον ανιχνευτή. Η περιεκτικότητα σε συνολικό οργανικό άνθρακα υπολογίζεται στη συνέχεια μέσω της διαφοράς μεταξύ του συνολικού άνθρακα και των μετρήσεων του ανόργανου και στοιχειακού άνθρακα. Το εύρος μέτρησης του συνολικού άνθρακα είναι 0,1 έως 30 mg του άνθρακα και για τον ανόργανο άνθρακα είναι 0,1 έως 20 mg του άνθρακα (Zosima and Ochsenkühn - Petropoulou, 2016; https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/TOC_standard_for_validation.pdf; Jensen et al., 2004).



Εικόνα 7.26: TOC

Αναλυτής Στοιχειακού Άνθρακα - CHN-800 elemental analyzer

Για τον προσδιορισμό του στοιχειακού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής στοιχειακού άνθρακα CHN-800 elemental analyzer της εταιρείας Leco Corporation (Εικόνα 7.27) όπου τα δείγματα διατηρήθηκαν αρχικά στους 340 °C για δύο ώρες σε ένα κλίβανο για την οξείδωση οργανικών ενώσεων σε CO₂ αφήνοντας τον στοιχειακό άνθρακα στο υπόστρωμα όπου προσδιορίζεται με επακόλουθη καύση στους 1050 °C. Το όριο ανίχνευσης ήταν 0,32 μg cm⁻² (συγκέντρωση στον αέρα: 0.13 μg m⁻³), υπολογισμένο ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του τυφλού προθερμασμένου φίλτρου χαλαζία (Cachier, Bremond και Buat- Menard 1989). Ο προσδιορισμός του στοιχειακού άνθρακα διεξήχθη στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Αθήνα, Ελλάδα.



Εικόνα 7.27: CHN-800 elemental analyzer

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με μικροαναλυτή (SEM-EDAX)

Έγινε ανάλυση στα φίλτρα με Quanta 200 ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM της εταιρίας FEI (Εικόνα 7.28) για να μελετηθεί η μορφολογία και το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων. Οι παράμετροι λειτουργίας ήταν σε χαμηλό κενό (environmental mode), με κενό θαλάμου 80 Pa, acc. voltage 20-25kV ανάλογα με το δείγμα, χωρίς προεπεξεργασία του δείγματος και με διπλής όψεως αυτοκόλλητο άνθρακα με ανάλυση 6 nm.

Πραγματοποιήθηκε η μελέτη του φίλτρου με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς-EDAX, για τον ποιοτικό κυρίως προσδιορισμό του φίλτρου. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Έγινε σάρωση ενός δείγματος με το πρόγραμμα Quantas (ημιποσοτικής ανάλυσης), με παραμέτρους λειτουργίας:

- Ισχύς 2 kW (50 kV/40 mA)
- Μέγιστη ισχύς καθοδικού σωλήνα 3,6 kW
- Μέγιστη τάση καθοδικού σωλήνα 60 kV
- Γωνία μεταξύ καθοδικού σωλήνα παραγωγής ακτίνων X και γωνιομέτρου 60 °C
- Απόσταση μεταξύ ανόδου και δείγματος < 20 nm



Εικόνα 7.28: SEM-EDAX

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG/DTG)

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε το όργανο θερμικής ανάλυσης (θερμοζυγός) (Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e STAR System, Im Langacher, Greifensee, Switzerland) όπου διεξήχθη θερμοσταθμική ανάλυση στα pellets προκειμένου να βρεθεί η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει το καύσιμο να αποσυντίθεται και να οριστούν οι κατάλληλες συνθήκες καύσης στον σωληνωτό φούρνο (Εικόνα 7.29).



Εικόνα 7.29: Όργανο θερμικής ανάλυσης

Η θερμική ανάλυση διεξήχθη από τους 25 έως 600 °C (ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min) χρησιμοποιώντας ένα σκαφίδιο από αλουμίνια σε ένα περιβάλλον O₂ (50 mL/min, O₂ purge). Το βάρος του pellet ήταν 15-20 mg σε μορφή σκόνης. Ένας αναλυτικός ζυγός με ευαισθησία του 0,01 mg (Mettler Toledo, μοντέλο XS205, Im Langacher, Greifensee, Ελβετία) χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση του pellet κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. A. [Bolbou](#), H. [Bauer](#), M. [Ochsenkühn-Petropoulou](#), H. [Puxbaum](#), Contribution of carbonaceous and ionic components of PM_{2.5} aerosols in the urban area of Athens, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 1404-1413.
2. H. Cachier, M.P. Bremond, P. Buat-Menard, Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, 41 (1989) 379-390.
3. D. Eskilsson, M. Ronnback, J. Samuelsson, C. Tullin, Optimisation of efficiency and emissions in pellet burners, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 541-546.
4. V. Jensen, K. Andersen, M. Krysell, Desk study on total organic carbon (TOC), *Horizontal - 17-2*, (2004).
5. L. S. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, A. Potter, Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4183-4195.
6. D. Menghini, F.S. Marra, C. Allouis, F. Beretta, Effect of excess air on the optimization of heating appliances for biomass combustion, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32 (2008) 1371-1380.
7. S. Ozgen, S. Caserini, S. Galante, M. Giugliano, E. Angelino, A. Marongiu, F. Hugony, G. Migliavacca C. Morreale, Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets, *Atmospheric Environment*, 94 (2014) 144-153.
8. A. Zosima, M. Ochsenkühn - Petropoulou, Characterization of the Particulate Matter and Carbonaceous Particles Produced by Biomass Combustion, *Analytical Letters*, 49 (2016) 1102-1113.
9. A. Zosima, M. Ochsenkühn-Petropoulou, Particulate matter emissions from combustion of different types of wood pellet, *Fresenius Environmental Bulletin*, 24 (2015) 146-156.
10. https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/TOC_standard_for_validation.pdf
11. Μ. Παρασκευάς, ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, Προσδιορισμός των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας σε σωματίδια από τις εκπομπές των καταλυτών βενζινοκίνητων οχημάτων και αξιολόγηση της κατάστασης του καταλύτη. *EMPI*, 2013.
- 12.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η αναλυτική διαδικασία για τον προσδιορισμό των βασικότερων ιδιοτήτων των pellets που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα. Επειδή το pellet αποτελείται ως επί το πλείστον από ξυλώδη και γενικότερα ινώδη βιομάζα, οι ιδιότητές του ως υλικού είναι όμοιες με αυτές του ξύλου. Ο πίνακας 8.1, αναφέρει τα πρότυπα με τα οποία προσδιορίστηκε κάθε ιδιότητα στα pellets.

Πίνακας 8.1: Πρότυπα προσδιορισμού ιδιοτήτων pellets.

Ιδιότητες	Πρότυπα
Υγρασία	EN 14774-1/14774-3
Τέφρα	EN14775
Θερμидική ενέργεια	EN14918
Περιεκτικότητα σε θείο	EN 15289
Περιεκτικότητα σε άζωτο	EN 15104
Περιεκτικότητα σε χλώριο	EN 15289

Οι παραπάνω ιδιότητες των pellets μετρήθηκαν στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΙΤΕΣΚ) που εδρεύει στην Πτολεμαίδα και παρατίθεται στη συνέχεια η αναλυτική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό τους.

Περιεχόμενη υγρασία

Η περιεκτικότητα σε υγρασία δηλαδή η ποσότητα νερού που βρίσκεται στη βιομάζα η εκφραζόμενη σε κατά βάρος % ποσοστό επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του pellet μειώνοντας σημαντικά την θερμική του ικανότητα. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την υγρασία ορίζεται σύμφωνα με την ευρωπαϊκή πιστοποίηση pellet ENPlus σε <10%. Σύμφωνα με το πρότυπο **EN14774**, η περιεχόμενη υγρασία των βιοκαυσίμων προσδιορίστηκε με τις παρακάτω μεθόδους:

1η μέθοδος (EN14774-1)

Στην μέθοδο αυτή ζυγίστηκε ένας καθαρός δίσκος για την ξήρανση [με ανάλυση 0,1g (ενός δεκαδικού ψηφίου)], στη συνέχεια μεταφέρθηκαν τουλάχιστον 300g δείγματος από τη σακούλα ή το δοχείο στο δίσκο και κατανεμήθηκε ομοιόμορφα με αναλογία περίπου 1cm² επιφάνειας για 1g δείγματος. Έπειτα ζυγίστηκε ένας πανομοιότυπος καθαρός άδειος δίσκος (δίσκος αναφοράς) με ακρίβεια 0,1g, ο οποίος περιλαμβάνεται στη διαδικασία για την διόρθωση της άνωσης.

Σε περίπτωση που διαφύγει υγρασία στα εσωτερικά τοιχώματα της σακούλας αυτό το ποσό θα περιληφθεί στον υπολογισμό της περιεχόμενης υγρασίας.

Ακολούθως τοποθετήθηκε ο φορτωμένος δίσκος μαζί με το δίσκο αναφοράς σε ελεγχόμενο φούρνο σε θερμοκρασία 105±2°C και θερμάνθηκε μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα τους.

Επειδή τα στερεά βιοκαύσιμα είναι υγροσκοπικά, ο φορέας με το δείγμα επαναζυγίζονται με ακρίβεια 0.1g μέσα σε χρονικό διάστημα 10-15 λεπτών όσο είναι ακόμη ζεστά, για να αποφευχθεί η μέτρηση της απορρόφησης της υγρασίας.

Ως σταθερή μάζα ορίζεται η μάζα όταν η μεταβολή δεν ξεπερνά το 0.2% του συνόλου που χάθηκε κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, σε φούρνο περιόδου άνω των 60 λεπτών.

Ο χρόνος για την ξήρανση που απαιτήθηκε εξαρτιόνταν από το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος, τον βαθμό με τον οποίο αλλάζει η ατμόσφαιρα στον φούρνο και το πάχος της στρώσης του δείγματος. Η συνολική περιεχόμενη υγρασία του υγρού βάρους υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση **(8.1)** και η συσχέτιση της συνολικής υγρασίας υγρού και ξηρού βάρους δόθηκε με τις εξισώσεις **(8.2)**, **(8.3)**.

Περιεχόμενη υγρασία υγρού βάρους

Η περιεχόμενη υγρασία M_{ar} του βιοκαυσίμου όπως παρήχθη εκφράζεται ως το ποσοστό της μάζας και υπολογίστηκε σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$M_{ar} = \frac{[(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6]}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad \mathbf{(8.1)}$$

Όπου:

Mar: περιεχόμενη υγρασία στο βιοκαύσιμο σε υγρή βάση

m1: μάζα σε γραμμάρια του άδειου δίσκου [g]

m2: μάζα σε γραμμάρια του δίσκου και του δείγματος πριν την ξήρανση [g]

m3: μάζα σε γραμμάρια του δίσκου και του δείγματος μετά την ξήρανση [g]

m4: μάζα σε γραμμάρια του δίσκου αναφοράς πριν την ξήρανση (βάρος σε θερμοκρασία δωματίου) [g]

m5: μάζα σε γραμμάρια του δίσκου αναφοράς μετά την ξήρανση (βάρος όσο είναι ακόμη ζεστό) [g]

m6: μάζα σε γραμμάρια της υγρασίας της συσκευασίας [g]

Το αποτέλεσμα υπολογίστηκε με δύο δεκαδικά ψηφία (EN 14774-1, 2009).

Περιεχόμενη υγρασία ξηρού βάρους

Η περιεχόμενη υγρασία ξηρού βάρους υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\text{Mar} = [\text{Ud} / (100 + \text{Ud})] * 100 \quad (8.2)$$

$$\text{Ud} = [\text{Mar} / (100 - \text{Mar})] * 100 \quad (8.3)$$

Όπου:

Ud: περιεχόμενη υγρασία στο βιοκαύσιμο σε ξηρή βάση

2η μέθοδος (EN14774-3)

Στην μέθοδο αυτή απαιτήθηκαν τουλάχιστον δύο προσδιορισμοί που θα πρέπει να διενεργούνται στο δείγμα. Ξηράνθηκε άδειος δίσκος ζύγισης με το καπάκι του σε θερμοκρασία $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ μέχρις ότου να σταθεροποιηθεί η μάζα του και ψύχθηκε σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια αφού ο δίσκος πρωτίστως ζυγίστηκε μαζί με το καπάκι, πληρώθηκε με τουλάχιστον 300 g δείγματος και μαζί θερμάνθηκαν μέχρι σταθερής μάζας.

Μετά το πέρας της ξήρανσης επανατοποθετήθηκε το καπάκι στο δίσκο όσο βρίσκονταν ακόμη στο φούρνο, έπειτα μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα και αφού ισορροπήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ερμητικά κλειστό καπάκι, ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0.1g. Κάθε προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας στην ανάλυση δείγματος εκφράστηκε ως % ποσοστό μάζας και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Mar} = [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] * 100 \quad (8.4)$$

Όπου:

m1: Η μάζα του άδειου δίσκου με το καπάκι [g]

m2: Η μάζα του δίσκου με το καπάκι και το δείγμα πριν τη ξήρανση [g]

m3: Η μάζα του δίσκου με το καπάκι το δείγμα μετά την ξήρανση [g]

Το αποτέλεσμα υπολογίστηκε σε δυο δεκαδικά ψηφία (EN 14774-3, 2009).

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Περιεχόμενη θερμιδική αξία

Σύμφωνα με το πρότυπο **EN14918** για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης θερμιδικής αξίας, ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος θρυμματίστηκε και έπειτα από καλή ανάδευση λήφθηκε $1\pm 0,1$ g σκόνης και δημιουργήθηκε pellet υπό μεγάλη πίεση με χρήση πρέσας. Επιπρόσθετα με τη χρήση θερμιδομετρητή έγινε πλήρης καύση του pellet και λήφθηκε η τιμή θερμιδικής αξίας από την οθόνη του.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε τουλάχιστον 3 φορές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων (EN 14918, 2009).

Συνολική περιεκτικότητα περιεχόμενης τέφρας

Σύμφωνα με το πρότυπο **EN14775** η περιεχόμενη τέφρα των βιοκαυσίμων προσδιορίστηκε με την παρακάτω μέθοδο.

Μέθοδος (EN14775)

Για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης τέφρας θερμάνθηκε άδεια κάψα πορσελάνης σε κλίβανο σε θερμοκρασία $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ για περίπου 60 λεπτά. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ένα πυρίμαχο πιάτο και αφέθηκε για χρονικό διάστημα 5-10 λεπτών. Έπειτα μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα χωρίς μέσο ξήρανσης για να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως ζυγίστηκε με ακρίβεια 0,1 mg και καταγράφηκε η μάζα της.

Στη συνέχεια τοποθετήθηκε $1\pm 0,1\text{g}$ δείγματος στην κάψα πορσελάνης και θερμάνθηκε στον κλίβανο σύμφωνα με το ακόλουθο πρόγραμμα θέρμανσης:

Η θερμοκρασία του κλιβάνου αυξήθηκε στους 250°C για περίοδο μεγαλύτερη των 50 λεπτών (ρυθμός αύξησης $5^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$) και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 60 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων πριν την ανάφλεξη.

Η αύξηση της θερμοκρασίας του κλιβάνου αυξήθηκε με τον ίδιο ρυθμό σε θερμοκρασία $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ και διατηρήθηκε σε αυτήν την θερμοκρασία για τουλάχιστον 120 λεπτά. Έπειτα αφαιρέθηκε η κάψα πορσελάνης με το περιεχόμενο από τον κλίβανο επιτρέποντάς τα να ψυχθούν σε πυρίμαχο πιάτο για 5-10 λεπτά. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα δίχως αποξηραντικό έτσι ώστε να ισορροπήσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το καπάκι ερμητικά κλειστό.

Αμέσως μόλις εγκλιματίστηκαν σε θερμοκρασία εργαστηρίου ο δίσκος με την τέφρα ζυγίστηκε με ακρίβεια. Η περιεχομένη τέφρα ξηρής βάσης του δείγματος «Ad», εκφράστηκε ως το ποσοστό της μάζας της ξηρής βάσης και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$Ad = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] * 100 * [100 / (100 - Mad)] \quad (8.5)$$

Όπου:

m1: η μάζα σε γραμμάρια του άδειου δίσκου [g]

m2: η μάζα σε γραμμάρια του δίσκου με το δείγμα [g]

m3: η μάζα σε γραμμάρια του δίσκου με τη τέφρα [g]

Mad: η % περιεχόμενη υγρασία του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό [%]

Τα αποτελέσματα αναφέρονται ως ο μέσος όρος των προσδιορισμών που αναπαράχθηκαν (EN 14775, 2009).

Περιεκτικότητα τέφρας σε άλλα στοιχεία

Το θείο (S) μετρήθηκε μέσω της μεθόδου **EN15289**, το άζωτο (N) μέσω της **EN15104** και το χλώριο (Cl) μέσω της **EN15289** (EN 15289, 2011; EN 15104, 2011).

Μέθοδος (EN15289)

Για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου θείου και χλωρίου ζυγίστηκε 1 g δείγματος και κατασκευάστηκε pellet υπό μεγάλη πίεση με χρήση πρέσας. Ακολούθησε πλήρης καύση του pellet σε 30 bar οξυγόνου. Έγινε χρήση υγρού δωδεκανίου για την ενίσχυση της καύσης. Μετά την καύση το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μία φιάλη (50 ή 100 mL). Η μέθοδος ανίχνευσης πραγματοποιήθηκε σε έναν ιοντικό χρωματογράφο.

Μέθοδος (EN15104)

Για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου αζώτου το δείγμα καίγεται τελείως σε οξυγόνο. Τα αέρια προϊόντα είναι τα εξής: διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμοί, στοιχειακό άζωτο και οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου και υδραλογόνα. Το υδρογόνο που συνδέεται με το θείο ή τα αλογονίδια απελευθερώνεται ως υδρατμός.

Τα οξείδια του αζώτου ανάγονται σε στοιχειακό άζωτο. Τα προϊόντα καύσης που παρεμβάλλονται με την επακόλουθη διαδικασία αέριας ανάλυσης απομακρύνονται. Το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί και το άζωτο προσδιορίστηκαν σε αέριο χρωματογράφο.

8.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

Στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης τα οκτώ είδη βιομάζας που μελετήθηκαν, υπέστησαν λειοτρίβηση με ένα γουδί προκειμένου να αποκτήσουν λεπτόκοκκη δομή. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν 2 γραμμάρια από τη βιομάζα αυτή τα οποία και τοποθετήθηκαν σε ειδικό κεραμικό σκαφίδιο. Η διάρκεια της καύσης δεν ξεπερνούσε τα 10 λεπτά.

8.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΛΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ

8.3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΦΙΛΤΡΩΝ

Μετά τη δειγματοληψία, τα φίλτρα που παραλαμβάνονται επάνω στα οποία έχουν αποθεθεί τα PM₁₀ σωματίδια που εξέρχονται από την καύση της βιομάζας, περιέχουν H₂O σε μορφή υδρατμών, οι οποίοι όταν περάσουν από τον συγκριτικά κρύο δειγματολήπτη υγροποιούνται και προσροφώνται από το φίλτρο. Η υγρασία αυτή είναι ανεπιθύμητη για το φίλτρο καθώς του προσθέτει βάρος το οποίο δεν αντιπροσωπεύει το στερεό υπόλειμμα που εκπέμπεται από την καύση της βιομάζας. Για το λόγο αυτό, για να απομακρυνθεί η υγρασία από το φίλτρο ακολουθεί η τοποθέτηση του φίλτρου σε εργαστηριακό ξηραντήρα για διάστημα 1 ημέρας μέχρι σταθερού βάρους.

8.3.2 ΖΥΓΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πριν παραληφθεί το δείγμα στο φίλτρο, το κενό φίλτρο έχει ζυγιστεί. Μετά την δειγματοληψία αφού γίνει η ξήρανση των φίλτρων, ακολουθεί ζύγισή τους στον ηλεκτρονικό ζυγό υψηλής ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων, έτσι ώστε να καταγραφεί το καθαρό βάρος των επικαθίσεων που κατακρατούνται στο φίλτρο και να υπολογιστεί τελικά η ποσότητα των PM₁₀ επί της αρχικής στερεής μάζας που ζυγίστηκε σε κάθε φίλτρο και στην οποία περιλαμβάνεται μια σειρά από ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, που εξέρχονται από τα αέρια της καύσης.

8.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

8.4.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΛΟΥΤΡΟΥ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Ακολουθεί το στάδιο της κατεργασίας των φίλτρων, με σκοπό να παραληφθούν τα μέταλλα των δειγμάτων σε μορφή διαλύματος, που είναι η κατάλληλη μορφή για να διεξαχθούν οι προσδιορισμοί.

Αρχικά, με τη μέθοδο της χρήσης του λουτρού υπερήχων, ανακτήθηκαν από τα φίλτρα τα διαλυτά σε οξέα μέταλλα (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2008). Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε στην αρχή καθώς είναι μια διαδικασία σχετικά γρήγορη και απλή. Επιπλέον είναι ο ιδανικός τρόπος που εφαρμόζεται στα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Κατά την μέθοδο αυτή, γεμίζεται με απιονισμένο νερό το λουτρό υπερήχων και τα φίλτρα κόβονται σε τέσσερα τεταρτημόρια πάνω σε μαρμάρινη πλάκα με χρήση λαβίδων και πλαστικών κοπτικών εργαλείων. Στη συνέχεια τοποθετείται το ¼ του φίλτρου σε μία μικρή κωνική και προστίθεται ένα μίγμα αραιωμένων οξέων HCL/HNO₃. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνονται 16,9 mL πυκνού HNO₃ και 10 mL πυκνού HCL και αραιώνονται σε 100 mL υπερκάθαρου νερού σε μια ογκομετρική φιάλη (Rosario Palomo Marín et al., 2011). Από το μίγμα αυτό λαμβάνονται 10 mL και προσθέτονται στην κωνική όπου έχει τοποθετηθεί το φίλτρο. Κατόπιν, η κωνική αυτή τοποθετείται μέσα στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Η διαδικασία αυτή στο λουτρό υπερήχων επαναλαμβάνεται αλλά αυτή τη φορά έχοντας προσθέσει 10 mL υπερκάθαρο νερό. Το προηγούμενο διάλυμα από την εκχύλιση μεταφέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως. Αφού ολοκληρωθεί και η δεύτερη εκχύλιση, τότε τα δύο εκχυλίσματα αναμειγνύονται στο ποτήρι ζέσεως και ακολουθεί η διήθησή του υπό κενό προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν χονδρόκοκκα σωματίδια τα οποία μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στα όργανα που θα χρησιμοποιηθούν για τον ακόλουθο ποσοτικό προσδιορισμό τους. Μετά τη διήθηση, το διήθημα τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, η οποία πληρώνεται μέχρι τη χαραγή με υπερκαθαρό νερό. Τα δείγματα έχουν πάρει την κατάλληλη μορφή, ώστε να εφαρμοσθούν οι φασματομετρικές μέθοδοι, με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε αυτά (Ochsenkühn-Petropoulou and Ochsenkühn, 2001; Ochsenkühn and Ochsenkühn-Petropoulou, 2008).

8.4.2 ΧΩΝΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΟ

Η μέθοδος κατεργασίας με τη χώνευση στο αυτόκλειστο, σκοπό έχει την πλήρη διαλυτοποίηση των φίλτρων και άρα την ανάκτηση της συνολικής ποσότητας των μετάλλων. Κατά το στάδιο της κατεργασίας αυτής, το φίλτρο τοποθετείται μαζί με διάλυμα πυκνού κατάλληλου οξέος σε αυτόκλειστο, στο οποίο με κατάλληλη διεργασία διαλυτοποιείται, με αποτέλεσμα να ανακτώνται τα μέταλλα από την καύση της βιομάζας. Τελικά, παραλαμβάνεται το δείγμα σε μορφή διαλύματος, κάτι που είναι απαραίτητο, αφού οι προσδιορισμοί που πραγματοποιούνται με τη μέθοδο της AAS, ICP-OES και ICP-MS απαιτούν το δείγμα να βρίσκεται στη μορφή αυτή.

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται βασιλικό νερό, που είναι το καταλληλότερο για τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Αρχικά τοποθετείται το ¼ του φίλτρου στον υποδοχέα από τεφλόν του αυτοκλείστου μαζί με διάλυμα 16 mL βασιλικού νερού (aqua regia), το οποίο είναι διάλυμα π.HCL με π.HNO₃ σε αναλογία 3:1. Επιλέχθηκε το βασιλικό νερό να αντιδράσει με το φίλτρο, διότι είναι το πιο ισχυρό οξύ για τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Τα 16 mL είναι η μέγιστη ποσότητα διαλύματος που δέχεται το αυτόκλειστο για τον προσδιορισμό των ανόργανων μετάλλων. Επιλέχθηκαν τα 16 mL (μέγιστη ποσότητα), ώστε να επέλθει η βέλτιστη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Στο αυτόκλειστο προστίθενται 12 mL HCL και 4 mL HNO₃, το φίλτρο και μια μαγνητική ράβδος από τεφλόν για ανάδευση του διαλύματος κατά τη χώνευση. Ο υποδοχέας από τεφλόν τοποθετείται μέσα στο μεταλλικό σώμα του αυτοκλείστου, το οποίο σφραγίζεται πολύ καλά για την αποφυγή τυχόν διαρροών κατά τη διάρκεια της χώνευσης.

Στη συνέχεια το αυτόκλειστο τοποθετείται σε θερμομαντική πλάκα ελεγχόμενης θερμοκρασίας στους 180 °C για χρονικό διάστημα 1 h. Μετά τη χώνευση, το αυτόκλειστο αφήνεται να κρυώσει μέσα σε κρύο νερό. Στη συνέχεια, το διάλυμα που παραλαμβάνεται διηθείται υπό κενό και μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως, με σκοπό να εξατμιστεί το νιτρικό οξύ και να παραμείνουν στο ποτήρι ζέσεως οι ενώσεις των μετάλλων που έχουν ανακτηθεί. Αυτή η διαδικασία γίνεται γιατί στις μεθόδους ICP-OES, ICP-MS και AAS, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τους προσδιορισμούς δείγματα σε βασιλικό νερό, το οποίο είναι ένα πολύ ισχυρό οξύ και μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στο όργανο. Στο ICP-MS χρησιμοποιείται HNO₃ για

αναίρεση των παρεμβολών. Μετά την εξάτμιση προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως με το στερεό υπόλειμμα 1 M HNO₃ ώστε να επαναδιαλυτοποιηθούν τα μέταλλα και στη συνέχεια το διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, η οποία πληρώνεται μέχρι τη χαραγή με υπερκαθαρό νερό. Τα δείγματα έχουν πάρει την κατάλληλη μορφή, ώστε να εφαρμοσθούν οι φασματομετρικές μέθοδοι, με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε αυτά (Diegor et al., 2001; Paraskevas et al., 2012).

8.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ AAS

Το φασματόμετρο AAS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα δείγματα που έχουν συγκεντρώσεις μετάλλων της τάξης των % μέχρι ppm και τα οποία έχουν διαλυτοποιηθεί, όπως περιγράψαμε παραπάνω. Έτσι παρασκευάζουμε για τα μέταλλα πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0,5, 1, 2, 5 και 10 ppm προκειμένου να προκύψουν οι καμπύλες αναφοράς.

Στο όργανο εισάγεται στην αρχή ένα τυφλό διάλυμα (blank) το οποίο είναι ένα διάλυμα που έχει υποστεί όλες ακριβώς τις επεξεργασίες όπως και το άγνωστο, αλλά δεν περιέχει την ουσία που εξετάζουμε και είναι ίδιας μήτρας (HCL/HNO₃) με αυτή των προτύπων διαλυμάτων και των δειγμάτων. Στη συνέχεια εισάγονται τα πρότυπα διαλύματα που έχουν φτιαχτεί με πολυστοιχειακό διάλυμα και τέλος τα δείγματα. Στο λογισμικό του οργάνου ρυθμίζονται οι παράμετροι για τις συνθήκες λειτουργίας της ατομικής απορρόφησης και έτσι το λογισμικό του οργάνου καταγράφει απευθείας την συγκέντρωση του δείγματος. Στον πίνακα 8.2 δίνονται τα όρια ανίχνευσης των μετάλλων που προσδιορίστηκαν, στα αντίστοιχα μήκη κύματος.

Πίνακας 8.2: Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με AAS (manual of AAS, AA240FS, Varian)

Στοιχείο (φασματική γραμμή σε nm)	Όριο Ανίχνευσης AAS [ppm]
Ασβέστιο Ca (422.6)	0,01
Νάτριο Na (589.6)	0,002
Κάλιο K (766.5)	0,03

8.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ICP-OES

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται για τον προσδιορισμό των μετάλλων με ICP-OES, οι συγκεντρώσεις των οποίων όμως είναι χαμηλότερες από αυτών με AAS και υψηλότερες από αυτών με ICP-MS. Στον πίνακα 8.3 δίνονται τα όρια ανίχνευσης των μετάλλων που προσδιορίστηκαν, στα αντίστοιχα μήκη κύματος.

Πίνακας 8.3: Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με ICP-OES (manual of ICP-OES, Optima 7000DV, Perkin Elmer)

Στοιχείο (φασματική γραμμή σε nm)	Όριο Ανίχνευσης ICP-OES [ppb]
Σίδηρος Fe (238.2)	0,2
Μαγνήσιο Mg (285.2)	0,01
Ψευδάργυρος Zn (213.8)	0,2
Αλουμίνιο Al (396.1)	0,9
Βάριο Ba (233.5)	0,03
Χαλκός Cu (324.7)	0,9
Κάδμιο Cd (228.8)	0,07

8.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ICP-MS

Χρησιμοποιούμε το φασματόμετρο ICP-MS, ώστε να προσδιορίσουμε τις συγκεντρώσεις των υπεριχνοστοιχείων των μετάλλων από την καύση της βιομάζας. Ο ανιχνευτής MS εξοπλίστηκε με ένα οκτάπολο σύστημα αντίδρασης - Octapole Reaction System (ORS) λειτουργώντας με ήλιο (He) για την απομάκρυνση των πολυατομικών παρεμβάσεων και παρεμβολών του αργού. Το όργανο έχει βελτιστοποιηθεί για να επιτευχθεί η βέλτιστη ευαισθησία και σταθερότητα σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή (tuning solution 1 µg/L). Το tuning solution χρησιμοποιείται για να συντονίζει και βελτιστοποιεί τις παραμέτρους του ανιχνευτή MS. Αυτό μεγιστοποιεί την ακρίβεια των μετρήσεων μάζας και ιόντων. Στο όργανο χρησιμοποιούμε τα δείγματα, τα οποία έχουν διαλυτοποιηθεί. Παρασκευάσαμε

επίσης 5 πρότυπα διαλύματα με πολυστοιχειακό και μονοστοιχειακά πρότυπα για τα μέταλλα συγκεντρώσεων 10, 20, 50, 100 και 200 ppb αντιστοίχως, προκειμένου να γίνει η καμπύλη βαθμονόμησης. Στη ρύθμιση του οργάνου επιλέχθηκαν τα ισότοπα με τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία σε συνδυασμό με τις μικρότερες παρεμβολές. Στον πίνακα 8.4 δίνονται τα όρια ανίχνευσης στα ισότοπα των μετάλλων που προσδιορίστηκαν.

Πίνακας 8.4: Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με ICP-MS

Στοιχείο	Όριο Ανίχνευσης ICP-MS [ppb]
Χρόμιο ⁵³Cr	0,4
Μαγγάνιο ⁵⁵Mn	0,07
Κοβάλτιο ⁵⁹Co	0,03
Νικέλιο ⁶⁰Ni	0,1
Αρσενικό ⁷⁵As	0,1
Υδράργυρος ²⁰²Hg	0,1
Μόλυβδος ²⁰⁸Pb	0,3

Με ειδικό λογισμικό υπάρχει η δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων από τη σάρωση του φάσματος, με ακρίβεια $\pm 20\%$ στις συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων του δείγματος, προσδιορίζοντας προηγουμένως ποσοτικά τα πρότυπα διαλύματα προκειμένου να προκύψει η καμπύλη αναφοράς. Η σειρά με την οποία ακολουθείται η ανάλυση είναι στην αρχή το πέρασμα ενός πολυστοιχειακού tuning solution, ενός τυφλού διαλύματος (blank) το οποίο έχει την ίδια μήτρα (HCL/HNO₃ σε υπερκάθαρο νερό) με αυτή των προτύπων διαλυμάτων αλλά και των δειγμάτων μας, στη συνέχεια τα πρότυπα διαλύματα και τέλος τα δείγματα.

8.8 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Ακολουθεί το στάδιο της κατεργασίας των φίλτρων, με σκοπό να παραληφθούν τα ανιόντα των δειγμάτων σε μορφή διαλύματος, που είναι η κατάλληλη μορφή για να διεξαχθούν οι προσδιορισμοί.

Με τη μέθοδο της χρήσης του λουτρού υπερήχων, ανακτήθηκαν από τα φίλτρα τα υδατοδιαλυτά ανιόντα. Για να επιτευχθεί αυτό, γεμίζεται με απιονισμένο νερό το λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια τοποθετείται το φίλτρο σε μία μικρή κωνική και προστίθενται 10 mL υπερκάθαρου νερού. Κατόπιν, η κωνική αυτή τοποθετείται μέσα στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Η διαδικασία αυτή στο λουτρό υπερήχων επαναλαμβάνεται έχοντας προσθέσει άλλα 10 mL υπερκάθαρου νερού. Το προηγούμενο διάλυμα από την εκχύλιση μεταφέρθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως. Αφού ολοκληρωθεί και η δεύτερη εκχύλιση, τότε τα δύο εκχυλίσματα αναμειγνύονται στο ποτήρι ζέσεως και ακολουθεί η διήθησή του υπό κενό προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν χονδρόκοκκα σωματίδια τα οποία μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στον ιοντικό χρωματογράφο. Μετά τη διήθηση, το διήθημα τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, η οποία πληρώνεται μέχρι τη χαραγή με υπερκαθαρό νερό. Τα δείγματα έχουν πάρει την κατάλληλη μορφή, ώστε να εφαρμοσθεί η ιοντική χρωματογραφία, με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανιόντων σε αυτά (Eleftheriadis et al., 2014; *Iinuma et al.*, 2009; Kim et al., 2006; Ochsenkühn et al., 2008).

8.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ IC

Στον ιοντικό χρωματογράφο, προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ανιόντων. Για τη βαθμονόμηση του οργάνου είναι απαραίτητη η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων (standards), που περιέχουν γνωστές ποσότητες των προς ανάλυση ανιόντων. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών χρησιμοποιούνται πιπέτες 10 μέχρι 100 μL και 100 μέχρι 1000 μL , ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και υπερκαθαρό νερό EASYpure II (Barnstead). Κάθε πρότυπο παρασκευάζεται με αραιώση συγκεκριμένης ποσότητας που παραλαμβάνεται από πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 1000 ppm κάθε ανιόντος ορισμένης συγκέντρωσης. Στον πίνακα 8.5 δίνονται τα πρότυπα διαλύματα, οι επιθυμητές συγκεντρώσεις για

κάθε ανιόν, καθώς και οι ποσότητες που απαιτούνται από κάθε πρότυπο συγκέντρωσης 1000 ppm, όπως προκύπτουν από κατάλληλους υπολογισμούς.

Πίνακας 8.5: Σύσταση πρότυπων διαλυμάτων ανιόντων

	Συγκέντρωση (ppm)	Πρότυπο 1000 ppm	Ποσότητα (μL)
Πρότυπο 1	0,5	Χλωριούχο	25
	0,5	Νιτρικό	25
	0,5	Φωσφορικό	25
	0,5	Θεικό	25
	0,5	Βρωμιόντα	25
Πρότυπο 2	1	Χλωριούχο	50
	1	Νιτρικό	50
	1	Φωσφορικό	50
	1	Θεικό	50
	1	Βρωμιόντα	50
Πρότυπο 3	2	Χλωριούχο	100
	2	Νιτρικό	100
	2	Φωσφορικό	100
	2	Θεικό	100
	2	Βρωμιόντα	100
Πρότυπο 4	5	Χλωριούχο	250
	5	Νιτρικό	250
	5	Φωσφορικό	250
	5	Θεικό	250
	5	Βρωμιόντα	250
Πρότυπο 5	10	Χλωριούχο	500
	10	Νιτρικό	500
	10	Φωσφορικό	500
	10	Θεικό	500
	10	Βρωμιόντα	500

Ως τυφλό δείγμα (blank sample) χρησιμοποιείται υπερκάθαρο νερό EASYpure II (Barnstead). Στη συνέχεια παρασκευάζεται ο εκλούτης των ανιόντων προκειμένου να

γίνει η έκπλυση των στηλών. Ο εκλούτης των ανιόντων είναι ένα διάλυμα συγκέντρωσης 1 mM NaHCO₃ και 3,5 mM Na₂CO₃, το οποίο παρασκευάζεται με προσθήκη 0,84 g NaHCO₃ και 3,7096 g Na₂CO₃ σε 100 mL υπερκάθαρου νερού (stock eluent). 5 mL από το “stock eluent” αραιώνονται σε 500 mL υπερκάθαρου νερού και έτσι προκύπτει ο εκλούτης των ανιόντων. Αφού γίνει η έκπλυση των στηλών με τον εκλούτη, οι αναλύσεις ξεκινούν με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με υπερκάθαρο νερό ώστε να ελεγχθεί η γραμμή βάσης και να ακολουθήσουν τα παρασκευασθέντα πρότυπα διαλύματα (Ochsenkühn, 2008). Στη συνέχεια, αναλύονται τα άγνωστα δείγματα και ανά 10 περίπου δείγματα επαναλαμβάνεται η μέτρηση ενός ή δύο προτύπων για τον έλεγχο του συστήματος. Η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται είναι 25 μL για τα ανιόντα. Μέσω της ποσότητας των 25 μL των πρότυπων διαλυμάτων που εισάγεται στον ιοντικό χρωματογράφο, λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα, τα οποία παρέχουν τα δεδομένα που απαιτούνται για την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς και τον έλεγχο της βαθμονόμησης. Στη συνέχεια από τις καμπύλες αναφοράς προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης των χλωριόντων είναι τα 0,05 mg/L, των νιτρικών τα 0,06 mg/L, των φωσφορικών τα 0,2 mg/L, των θεικών τα 0,1 mg/L και των βρωμιόντων τα 0,1 mg/L.

8.10 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ PAHs

Οι συγκεντρώσεις των PAHs προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Το μισό από κάθε φίλτρο εμβολιάζεται με γνωστή ποσότητα υποκατάστατων προτύπων (surrogate standards) (φλουορένιο-d10 και πυρένιο-d10). Το εμβολιασμένο τμήμα του φίλτρου εκχυλίστηκε με 20 mL διχλωρομεθανίου σε ένα λουτρό υπερήχων για 60 λεπτά. Ένα μέρος των 10 mL από το διάλυμα, διηθήθηκε μέσω ενός φίλτρου 0,2 μm PTFE χρησιμοποιώντας μία σύριγγα 20 mL σε ένα εργαστηριακό κωνικό φιαλίδιο. Στη συνέχεια, εξατμίζεται υπό ήπια ροή αζώτου σε 2 mL. Για την προσυγκέντρωση των PAHs ακολουθήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) για τον καθαρισμό του δείγματος προς ανάλυση. Ο καθαρισμός του έγινε σε κατάλληλη στήλη χρωματογραφίας που περιέχει 5 g florisil, 2,5 g αλούμινα και 1 g Na₂SO₄. Η στήλη ενεργοποιήθηκε περνώντας 20 mL διχλωρομεθανίου και στη συνέχεια 20 mL εξανίου. Το εκχύλισμα εκλούστηκε

χρησιμοποιώντας 40 mL από ένα διάλυμα διχλωρομεθανίου: εξανίου (1:1). Το τελικό εκχύλισμα συμπυκνώθηκε σε 0,5 mL. Δύο mL εξανίου και γνωστή ποσότητα δευτεριωμένων εσωτερικών προτύπων (deuterated internal standards) (ακεναφθένιο-d10, φαινανθρένιο-d10, χρυσένιο-d12, περυλένιο-d12) προστέθηκαν πριν από το τελικό στάδιο της συμπύκνωσης στα 0,4 mL.

Υποκατάστατα πρότυπα (Surrogate standards)

Είναι αναλυτές που προστίθενται σε ένα δείγμα σε μία γνωστή συγκέντρωση προκειμένου να προσδιοριστεί η απόδοση της εκχύλισης. Το υποκατάστατο πρότυπο είναι αναλυτής χημικά παρόμοιος με αυτόν που έχει εξαχθεί, έτσι ώστε οι απώλειες στην αναλυτική διαδικασία να είναι οι ίδιες και για τους δύο και έτσι η συγκέντρωση του αναλύτη να μπορεί να προσδιοριστεί σε σχέση με εκείνη του προτύπου.

Εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard, IS)

Είναι ένα συστατικό ή μίγμα συστατικών γνωστής συγκέντρωσης το οποίο προστίθεται στο προς ανάλυση δείγμα ακριβώς πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Το σήμα από τον αναλυτή για κάθε συστατικό συγκρίνεται με αυτό του εσωτερικού προτύπου για να προσδιορισθεί η συγκέντρωσή του. Το εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται στις αναλύσεις που η ποσότητα του δείγματος που αναλύεται ή η απόκριση του μηχανήματος διαφέρει από εισαγωγή σε εισαγωγή, γιατί η αύξηση ή μείωση του σήματος του εσωτερικού προτύπου είναι ανάλογη της αύξησης ή της μείωσης του σήματος του αγνώστου. Η κατάλληλη ένωση ως εσωτερικό πρότυπο πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να αποδίδει μια πλήρως διακριτή κορυφή
- Να εκλούεται κοντά στο χρόνο που τα αναλυόμενα - άγνωστα συστατικά ανιχνεύονται
- Να μην υπάρχει στο αρχικό δείγμα
- Να μην αντιδρά χημικά με το δείγμα
- Να έχει συγκέντρωση ίδιας τάξης μεγέθους με τα αναλυόμενα συστατικά

Για τους PAHs στην αέρια χρωματογραφία ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιούνται δευτεριωμένοι PAHs (δηλαδή στο μόριο τους αντί υδρογόνου έχουν δευτέριο).

Σύμφωνα με την μέθοδο 8270C της EPA (με την οποία υπολογίζονται και οι συντελεστές απόκρισης) ως εσωτερικό πρότυπο συνιστάται μίγμα αποτελούμενο από ακεναφθένιο-d10, φαινανθρένιο-d10, χρυσένιο-d12 και περυλένιο-d12.

8.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ PAHs ΜΕ GC-MS

Ο αέριος χρωματογράφος με φασματοόμετρο μάζας (GC/MS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των PAHs στα δείγματα που έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις και τα οποία έχουν υποστεί συγκεκριμένη κατεργασία, όπως περιγράψαμε παραπάνω. Οι PAHs ταυτοποιήθηκαν με βάση τους χρόνους ανάλυσης και με το μοριακό βάρος που παρουσιάζουν προκειμένου να γίνει η ποσοτική τους αποτίμηση. Όλα τα σημεία της καμπύλης αναφοράς (linear regression) έχουν την ίδια βαρύτητα (equal weighing) κατά την ποσοτική αποτίμηση των ενώσεων (Πίνακας 8.6). Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (με εσωτερικό πρότυπο μίγμα δευτεριωμένων PAHs) με βάση καμπύλη αναφοράς 5 σημείων.

Πίνακας 8.6: Πρόγραμμα ταυτοποίησης των PAHs (SIM mode) στο φασματογράφο μαζών

Ενώσεις	Μοριακό βάρος [g] (m/z)
Naphthalene	128
2-Methylnaphthalene	142
Acenaphthylene	152
Acenaphthene	153
Fluorene	166
Phenanthrene	178
Anthracene	178
Fluoranthene	202
Pyrene	202
Benz[a]anthracene	228
Chrysene	228
Benzo[b]fluoranthene	252
Benzo[k]fluoranthene	252
Benzo[e]pyrene	252

Benzo[a]pyrene	252
Perylene	252
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276
Debenz[a,h]anthracene	278
Benzo[ghi]perylene	276

8.12 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ TOC-EC ANALYZER

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του **ολικού, οργανικού, ανόργανου και στοιχειακού άνθρακα**, δεν απαιτείται κάποια συγκεκριμένη κατεργασία των φίλτρων πέραν της ακριβούς ζύγισής τους και την τοποθέτησή τους στις κεραμικές βάσεις για την μεταφορά τους στον φούρνο. Το δείγμα πέφτοντας στον αντιδραστήρα καίγεται και από τα προϊόντα της καύσης σε συνάρτηση με το βάρος του δείγματος μας προκύπτουν οι τιμές του άνθρακα. Όσον αφορά τη βαθμονόμηση του οργάνου είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί η ακριβής ποσοτικοποίηση των δειγμάτων. Η ουσία που χρησιμοποιήθηκε ως η καταλληλότερη για τη βαθμονόμηση του TC (Total carbon) και του IC (Inorganic carbon) είναι το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές άλλες ουσίες για τη βαθμονόμηση όπως το: όξινο φθαλικό κάλιο ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), ακετανιλίδιο ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$), ατροπίνη ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$) και φασματογραφική σκόνη γραφίτη (C), υπό την προϋπόθεση ότι θα ελέγχεται η καταλληλότητά τους. Το άνυδρο ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) είναι κατάλληλο μόνο για τη βαθμονόμηση του IC (EN 13137, 2001).

Η ακόλουθη διαδικασία ακολουθείται κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης:

Καθορίζεται το αρχικό εύρος λειτουργίας (TC: 4 $\mu\text{g/L}$ - 25000 mg/L , IC: 0-500 $\mu\text{g/L}$).
Detection limit: 4 $\mu\text{g/L}$ για TC και για IC.

- Μετρούνται έξι πρότυπα δείγματα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) εις τριπλούν.
- Η συγκέντρωση αυτών των προτύπων δειγμάτων πρέπει να κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το εύρος λειτουργίας (4-100000 $\mu\text{g/L}$).
- Υπολογίζονται οι μέσες τιμές για κάθε συγκέντρωση.

- Προβαίνουμε σε ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης με τις μέσες τιμές και ελέγχεται η γραμμικότητα της συνάρτησης βαθμονόμησης σύμφωνα με το ISO 8466-1.

Η συνάρτηση αυτή θα πρέπει να είναι γραμμική. Διαφορετικά, το εύρος εργασίας θα πρέπει να περιοριστεί στο γραμμικό εύρος. Η βαθμονόμηση αυτή θα πρέπει να διεξάγεται για σκοπούς αρχικής επικύρωσης ή μετά από σημαντικές αλλαγές του εξοπλισμού.

Για τον προσδιορισμό του **ολικού άνθρακα** φέρον αέριο (καθαρός αέρας) διέρχεται με ελεγχόμενο ρυθμό ροής 150 mL/min σε ένα θάλαμο αντίδρασης παρουσία ενός οξειδωτικού πλατινένιου καταλύτη θερμαινόμενο στους 680 ° C. Όταν το σύστημα προεπεξεργασίας δείγματος εγχέει το δείγμα μέσα στο σωλήνα καύσης, ο ολικός άνθρακας στο δείγμα οξειδώνεται ή αποσυντίθεται για να δημιουργήσει το διοξείδιο του άνθρακα και H₂O. Το CO₂ από την οξείδωση του οργανικού και του ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ρεύματος αερίου (υπερκάθαρος αέρας) σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως, το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μία παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive InfraRed gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Ο ολικός άνθρακας (TC) περιλαμβάνει τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC-Total Organic Carbon), τον ανόργανο άνθρακα (IC) και τον στοιχειακό άνθρακα (EC).

Ο **ανόργανος άνθρακας** αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα περιέχονται στο δείγμα. Οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCL) σε pH χαμηλότερο από 3, όλα τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα. Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που υπήρχε διαλυμένο, με τη διαδικασία που παραπάνω περιγράφηκε, οδηγούνται στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR, όπου το συνολικό διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

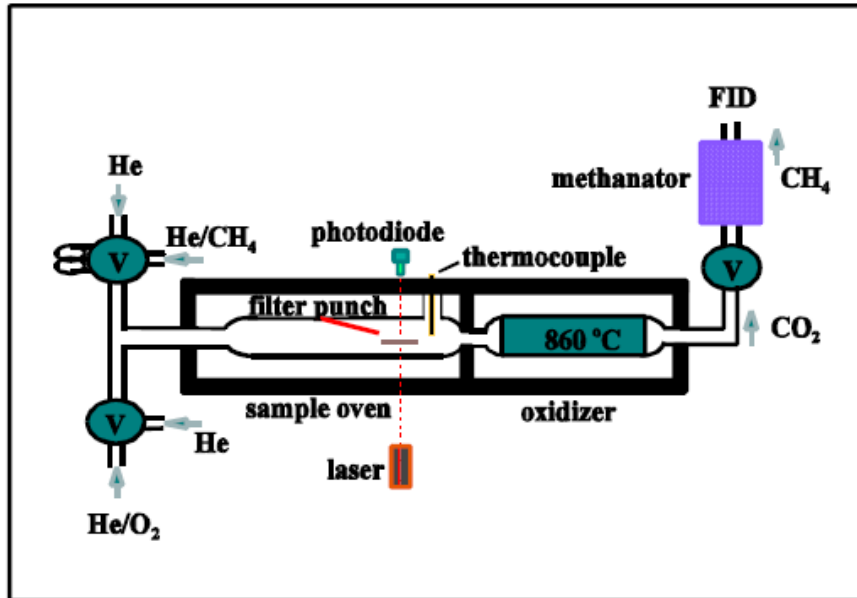
Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται με τον παρακάτω τρόπο:

$$\text{TOC}=\text{TC}-\text{IC}-\text{EC}$$

Όπου: TOC= total organic carbon-ολικός οργανικός άνθρακας, TC= total carbon-ολικός άνθρακας, IC= inorganic carbon-ανόργανος άνθρακας, EC= elemental carbon-στοιχειακός άνθρακας.

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του IC και του EC από τον TC οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του **στοιχειακού άνθρακα**, επιφάνεια φίλτρου ίση με $1,5 \text{ cm}^2$ εισάγεται στο όργανο και θερμαίνεται έως τους $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα ηλίου (He) χωρίς οξυγόνο προς απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων (πρώτο στάδιο). Η μετάβαση από τους $500 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $700 \text{ }^\circ\text{C}$ αποσυνθέτει ανόργανες ενώσεις (αποσύνθεση ανθρακικών σε CO_2), ενώ ορισμένες οργανικές ενώσεις (περίπου 30% των ενώσεων που βρίσκονται στο φίλτρο) μετατρέπονται πυρολυτικά σε EC. Η οπτική διαπερατότητα του φίλτρου μετράται συνεχώς μέσω της ακτινοβολίας ενός laser που διέρχεται από το φίλτρο. Οι υπόλοιπες οργανικές ενώσεις εξατμίζονται και οξειδώνονται σε CO_2 (στους $700 \text{ }^\circ\text{C}$), μέσα σε ένα φούρνο οξείδωσης που ακολουθεί το φούρνο του δείγματος. Η ροή του ηλίου, που περιέχει το CO_2 καταλήγει σε φούρνο μεθυλίωσης, όπου ανάγεται σε CH_4 το οποίο ανιχνεύεται με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame ionization detector, FID).



Σχήμα 8.1: Αναλυτής EC

Στο δεύτερο στάδιο της ανάλυσης, ένα μίγμα οξυγόνου-ηλίου (2% O₂ - 98% He) εισάγεται για να επηρεάσει την καύση του υπόλοιπου υλικού και η θερμοκρασία είναι σταθερά αυξανόμενη (έως περίπου τους 1050 °C). Καθώς το οξυγόνο εισέρχεται στο φούρνο, ο άνθρακας που σχηματίστηκε από την πυρόλυση των οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, οξειδώνεται και παρουσιάζεται μια ταυτόχρονη αύξηση στην οπτική διαπερατότητα του φίλτρου. Μετά την πλήρη οξείδωση του άνθρακα από το δείγμα, CH₄ γνωστής συγκέντρωσης εγχύεται στο φούρνο του δείγματος (Σχήμα 8.1). Οπότε, κάθε δείγμα βαθμονομείται για μια γνωστή ποσότητα άνθρακα, ελέγχοντας ταυτόχρονα και τη σωστή λειτουργία του οργάνου. Με βάση την απόκριση του ανιχνευτή και τις πληροφορίες από τη διαπερατότητα του laser, υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του EC του δείγματος (Bolbou et al., 2010). Η ακρίβεια του οργάνου ελέγχεται με την ανάλυση γνωστής ποσότητας σουκρόζης και άλλων οργανικών ενώσεων που προστίθενται σε λευκά φίλτρα. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης ήταν 0,32 μg/cm².

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. A. [Bolbou](#), H. [Bauer](#), M. [Ochsenkühn-Petropoulou](#), H. [Puxbaum](#), Contribution of carbonaceous and ionic components of PM_{2.5} aerosols in the urban area of Athens, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 1404-1413.
2. W. Diegor, H. Longerich, T. Abrajano, I. Horn, Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 431 (2001) 195-207.
3. K. Eleftheriadis, K. M. Ochsenkühn, T. Lympelopoulou, A. Karanasiou, d, P. Razos, M. Ochsenkühn –Petropoulou, Influence of local and regional sources on the observed spatial and temporal variability of size resolved atmospheric aerosol mass concentrations and water-soluble species in the Athens metropolitan area, *Atmospheric Environment*, 97 (2014) 252-261.
4. European Standard, EN 13137:2001, Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments, 2001.
5. Y. Iinuma, G. Engling, H. Puxbaum, H. Herrmann, A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol, *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1367-1371.
6. K.H. Kim, V.K. Mishra, C.H. Kang, K.C. Choi, Y.J. Kim, D.S. Kim, The ionic compositions of fine and coarse particle fractions in the two urban areas of Korea, *Journal of Environmental Manage*, 78 (2006) 170-182.
7. M. R. P. Marin, E. P. Gil, L. C. Blázquez, J. L. Capelo-Martinez, Determination of trace and major elemental profiles in street dust samples by fast miniaturized ultrasonic probe extraction and ICP-MS, *Talanta* 84 (2011) 840-845.
8. M. Ochsenkühn -Petropoulou, K.M. Ochsenkühn, Comparison of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, anodic stripping voltammetry and instrumental neutron activation analysis for the determination of heavy metals in airborne particulate matter, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 369 (2001) 629-632.

9. K.M. Ochsenkühn, M. Ochsenkühn-Petropoulou, Heavy metals in airborne particulate matter of an industrial area in Attica, Greece and their possible sources, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (2008) 455-462.
10. K. M. Ochsenkühn, T. Lyberopoulou, G. Koumarianou, M. Ochsenkühn - Petropoulou, Ion chromatographic and spectrometric determination of water-soluble compounds in airborne particulates, and their correlations in an industrial area in Attica, Greece, *Microchimica Acta*, 160 (2008) 485-492.
11. M. Paraskevas, F. Tsopelas, M. Ochsenkühn-Petropoulou, Determination of Pt and Pd in particles emitted from automobile exhaust catalysts using ion-exchange matrix separation and voltammetric detection, *Microchimica Acta*, 176 (2012) 235-242.
12. J.F. Sisler, W.C. Malm, Interpretation of trends of PM_{2.5} and reconstructed visibility from the IMPROVE network, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (2000) 775-789.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας ξύλου είναι ιδιαίτερος σημαντικό στην επίδραση της κατάστασης καύσης επηρεάζοντας το περιεχόμενο και την ποσότητα των εκπομπών από την καύση. Στον πίνακα 9.1 που ακολουθεί, παραθέτονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (S, C, H, N), καθώς επίσης και το νερό, η περιεκτικότητα σε τέφρα και η υψηλότερη θερμιδική αξία των 6 ειδών βιομάζας που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη έρευνα.

Οι παρακάτω ιδιότητες των pellets μετρήθηκαν στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΙΤΕΣΚ) που εδρεύει στην Πτολεμαίδα.

Πίνακας 9.1: Στοιχειακή ανάλυση σύμφωνα με τα πρότυπα EN 14774-3, EN 15104, EN 15289 και EN 14918

Είδος Βιομάζας	Υγρασία (%)	Τέφρα (% db)	S (% db)	C (% db)	H (% db)	N (% db)	Ανώτερη θερμογόνο δύναμη (J/g) d.b.	Αναφορές
Μίγμα (πεύκο-οξιά-δρυ)	7.62	4.01	n.d.	50.87	5.93	0.16	19.767	(παρούσα μελέτη)
Ελιά	9.27	5.34	n.d.	51.21	6.15	1.35	20.313	(παρούσα μελέτη)
Μίγμα (ελάτη-πεύκο-δρυ)	7.45	1.97	n.d.	51.77	6.30	0.10	20.174	(παρούσα μελέτη)
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	7.01	4.02	n.d.	47.66	6.40	0.88	19.759	(παρούσα μελέτη)
100% Οξιά	6.51	1.09	0.18	50.75	6.43	0.28	20.645	(παρούσα μελέτη)
Μπρικέτα (ελάτη)	8.30	1.40	0.014	51.32	6.35	0.26	19.322	(παρούσα μελέτη)
(pellets από φλοιό)	7.6	0.26	0.01	50.00	6.30	0.12	-	(Win 2012)
(πέυκο)	7.8	3.70	<0.03	52.10	5.90	0.48	-	(Johansson 2004)
(κομματάκια πεύκου)	6.80	0.42	n.d.	50.90	6.10	0.27	-	(Oberberger 2006)
(ιτιά)	4.0	0.1	0.08	52.0	6.2	0.12	20.230	(Williams et al.2012)
(μίσχανθος)	6.96	1.03	0.03	51.62	5.54	0.38	18.680	(Williams et al.2012)
(κλαδί χόρτου)	14.2	1.3	0.13	49.1	6.4	0.26	19.880	(Williams et al.2012)
(άχυρο-σιτάρι)	7.17	4.62	0.1	49.40	5.70	0.45	17.820	(Williams et al.2012)
(υπόλειμμα ελιάς)	7.78	6.30	0.1	49.23	5.78	0.64	17.420	(Williams et al.2012)
(μπρικέτα)	6.40	9.20	0.05	54.42	6.82	1.40	19.670	(Williams et al.2012)
(pellets)							16.200-18.720	(Chin,Siddiqui,2000)
								(Oberberger and Thek, 2004)

όπου: n.d. < 0.01 (% ξηρής βάσης)

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το “pellet ελιάς” έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα

σε νερό, περίπου 9,2% και ακολουθεί η “μπρικέτα” με 8,3%, ενώ η περιεκτικότητα σε νερό των άλλων pellets κυμαίνεται από 6,5 έως 7,6%, αποτελέσματα που είναι σε συμφωνία με προηγούμενη βιβλιογραφία (Win et al., 2012; Johansson et al., 2004; Obernberger et al., 2006), όπου η περιεκτικότητα σε νερό των pellets κυμαίνεται από 7,1 έως 7,8%. Ο άνθρακας και το περιεχόμενο υδρογόνου δεν έχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Η περιεκτικότητα όμως σε άζωτο παρουσιάζει διαφορές μεταξύ των δειγμάτων, με το υψηλότερο ποσοστό στο “pellet ελιάς” και pellet “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου” και το χαμηλότερο στο “μίγμα ελάτη-πεύκοδρυ”. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η χρήση των λιπασμάτων για τις ελιές σε ποσότητα, γεγονός που συμβάλλει στην υψηλότερη περιεκτικότητά τους σε άζωτο. Το παραπάνω γεγονός επιβεβαιώνεται σε αντίστοιχη βιβλιογραφία (Williams et al., 2012) όπου η ελιά σημειώνει περιεκτικότητα σε άζωτο 1,4%. Η περιεκτικότητα σε θείο για όλα τα είδη της βιομάζας ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από προηγούμενη βιβλιογραφία (Win et al., 2012; Johansson et al., 2004), όπου η περιεκτικότητα σε θείο στα συσσωματώματα ξύλου βρέθηκε να είναι < 0,01%, εκτός από ένα είδος pellet, το “100% Οξιά” το οποίο ήταν 0,18. Η θερμοδική αξία είναι στο ίδιο επίπεδο για όλα τα είδη βιομάζας με την “μπρικέτα” να έχει τη χαμηλότερη (19,32 J/g), ενώ η περιεκτικότητα σε τέφρα έχει διαφορές μεταξύ των ειδών που κυμαινόταν από 1-5% με το χαμηλότερο ποσοστό στην “100% Οξιά” (1,09 %). Η περιεκτικότητα σε τέφρα του καυσίμου προέρχεται από διαφορές στην πρώτη ύλη, ανόργανες ακαθαρσίες και χημικά πρόσθετα. Στα pellets, η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα προέρχεται από την υψηλή περιεκτικότητα του φλοιού σε ανόργανα πρόσθετα και χημικές επεξεργασίες όπως το χρώμα και η διατήρηση. Επιπλέον, η ύπαρξη του Cl, S, το περιεχόμενο σε κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία των pellets σχηματίζουν τη στάχτη η οποία επηρεάζει τον σχηματισμό της ιπτάμενης τέφρας κατά τη διάρκεια της καύσης καυσίμων από ξύλο (Obernberger et al., 2006).

9.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΠΑΙΤΗΣΕΩΝ

Στους ακόλουθους πίνακες καταγράφονται αναλυτικότερα οι κατηγορίες, στις οποίες ταξινομούνται τα pellets, βάσει του προτύπου EN14961-2 ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της κάθε ιδιότητάς του

Πίνακας 9.2: Κλάσεις διαστάσεων

Διαστάσεις		
Κατηγορίες	Διάμετρος	Μήκος
D06	6mm±1mm	3,15<L<40mm
D08	8mm±1mm	3,15<L<40mm
D10	10mm±1mm	3,15<L<40mm
D12	12mm±1mm	3,15<L<50mm
D25	25mm±1mm	10<L<50mm

Βάση λοιπόν του παραπάνω πίνακα, τα pellets που μελετήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία D06.

Πίνακας 9.3: Κατηγορίες τέφρας

Περιεχόμενη τέφρα, A (% ποσοστό ξηρού βάρους)	
Κατηγορίες	Τέφρα
A0,5	<0,5%
A0,7	<0,7%
A1,0	<1,0%
A1,5	<1,5%
A2,0	<2,0%
A3,0	<3,0%
A5,0	<5,0%
A7,0	<7,0%
A10,0	<10,0%
A10,0+	<10,0%

Βάση λοιπόν του παραπάνω πίνακα, η “100% Οξιά” ανήκει στην κατηγορία στην A1,5 όπως επίσης και η “Μπρικέτα”, το μίγμα “ελάτη-πεύκο-δρυ” στην κατηγορία A2,0, το μίγμα “πέυκο-οξιά-δρυ” στην κατηγορία A5,0 όπως επίσης και το “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου” και η ελιά στην κατηγορία A7,0.

Πίνακας 9.4: Κατηγορίες υγρασίας

Περιεχόμενη υγρασία, M (% ποσοστό ξηρού βάρους)	
Κατηγορίες	Υγρασία
M10	<10%
M15	<15%

Όλα τα είδη pellets που εξετάσαμε είχαν υγρασία κάτω από 10%, συνεπώς ανήκουν στην κατηγορία M10.

Το θείο έχει ρόλο υποχρεωτικής συμμόρφωσης μόνο για χημικά επεξεργασμένη βιομάζα και αν σε αυτήν έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσθετα που περιέχουν θείο.

Πίνακας 9.5: Κατηγορίες θείου

Θείο, S (% ποσοστό ξηρού βάρους)	
Κατηγορίες	Θείο
S0.02	< 0,02 %
S0.05	< 0,05 %
S0.08	< 0,08 %
S0.10	< 0,10 %
S0.20	< 0,20 %
S0.20	> 0,20 % (μέγιστη τιμή)

Βάση λοιπόν του παραπάνω πίνακα, η “100% Οξιά” ανήκει στην κατηγορία S0.20 και η “Μπρικέτα” στην κατηγορία S0.02. Στα υπόλοιπα pellets δεν ανιχνεύθηκε καθόλου Θείο που σημαίνει ότι υπάγονται και αυτά στην κατηγορία S0.02.

Το άζωτο έχει ρόλο υποχρεωτικής συμμόρφωσης μόνο για χημικά επεξεργασμένη βιομάζα.

Πίνακας 9.6: Κατηγορίες αζώτου

Άζωτο, N (% ποσοστό ξηρού βάρους)	
Κατηγορίες	Άζωτο
N0.3	< 0,3 %
N0.5	<0,5 %
N1.0	< 1,0 %
N2.0	<2,0 %
N3.0	<3,0 %
N3.0+	> 3,0 % (μέγιστη τιμή)

Βάση του παραπάνω πίνακα, το μίγμα “πεύκο-οξιά-δρυ”, το μίγμα “ελάτη-πεύκο-δρυ”, η “100% Οξιά” και η “Μπρικέτα” ανήκουν στην κατηγορία N0.3. Το “πυρηνόξυλο” ανήκει στην κατηγορία N1.0, ενώ η “ελιά” στην N2.0.

Τα πιο διαδεδομένα συστήματα πιστοποίησης για τα pellets ξύλου στην Ευρώπη είναι τα ENplus και DINplus. Τα συσκευασμένα pellets που έχουν πιστοποιηθεί κατά τα συστήματα αυτά φέρουν ειδική σήμανση στη συσκευασία ενώ, στις σχετικές ιστοσελίδες, υπάρχει ο κατάλογος των πιστοποιημένων παραγωγών. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις επιτρεπτές πρώτες ύλες και τις κύριες ιδιότητες των κλάσεων βάσει του συστήματος ENplus (EN 14961, 2010; EN 14961-2, 2011; EN 14961-6:2011).

Πίνακας 9.7: Κλάσεις ποιοτικής κατάταξης των pellets [ENPlus]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ENplus A1	ENplus A2	EN B
Υλικό πρώτων υλών (EN 14961-1)	1.1.3 Ξυλεία κορμού 1.2.1 Μη χημικά επεξεργασμένα υπολείμματα βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου	1.1.1 Ολόκληρα δέντρα χωρίς ρίζες 1.1.3 Ξυλεία κορμού 1.1.4 Υπολείμματα υλοτομίας 1.2.1.5 Φλοιός 1.2.1 Μη χημικά επεξεργασμένα υπολείμματα βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου	1.1 Καθαρή ξυλεία από δάση και φυτείες 1.2.1 Μη χημικά επεξεργασμένα υπολείμματα βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου 1.3.1 Μη χημικά επεξεργασμένη χρησιμοποιημένη ξυλεία
Διάμετρος, μήκος (mm)	D06, 6 ± 1 3,15<L<40 D08, 8 ± 1 3,15<L<40	D06, 6 ± 1 3,15<L<40 D08, 8 ± 1 3,15<L<40	D06, 6 ± 1 3,15<L<40 D08, 8 ± 1 3,15<L<40
Υγρασία (w-%)	M10 < 10	M10 < 10	M10 < 10
Τέφρα (w-%)	A0.7 < 0,7	A1.5 < 1,5	A3.5 < 3,5
Μηχανική αντοχή (w-%)	DU97.5>97,5	DU97.5>97,5	DU96.5>96,5
Ποσοστό σκόνης (w-%)	F1.0<1,0	F1.0<1,0	F1.0<1,0
Πρόσθετα (w-%)	< 2 w-%	< 2 w-%	< 2 w-%
Θερμιδική αξία (Cal/g)	3940.40 < Q < 4538.07	3893.19 < Q < 4538.07	3821.53 < Q < 4538.07
Πυκνότητα (kg/m³)	BD600>600	BD600>600	BD600>600
Περιεχόμενο Άζωτο (w-%)	N0.3<0,3	N0.5<0,5	N1.0<1,0
Περιεχόμενο Θείο (w-%)	S0.03<0,03	S0.03<0,03	S0.04<0,04

Γενικότερα το pellet θεωρείται αρκετά αξιόπιστο για τη χρήση του ως βιοκαύσιμο αναλογικά της τιμής του. Ωστόσο αν συγκριθούν pellets διαφορετικών ειδών μεταξύ τους οι βασικοί παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο για την καταλληλότητα και την ποιοτική τους κατάταξη είναι τα χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων τους. Από την σύγκριση των παραπάνω έξι διαφορετικών προελεύσεων - ποιοτήτων pellet που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα, συνοψίζονται τα παρακάτω:

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των διαστασιολογικών μετρήσεων που διεξήχθησαν, παρατηρούμε ότι στα δείγματά μας δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στα μεγέθη των μηκών και διαμέτρων τους τηρώντας έτσι τις προδιαγραφές του προτύπου EN14961-2, εφόσον βρίσκονται ανάμεσα στο διαστασιολογικό όριο μήκους $3,15 < L < 40$ mm και διαμέτρου $d=6\pm 1$ mm.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που διεξήχθησαν για την περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν περιεχόμενη υγρασία μικρότερη του 10% τηρώντας τις προδιαγραφές του προτύπου EN14961-2.

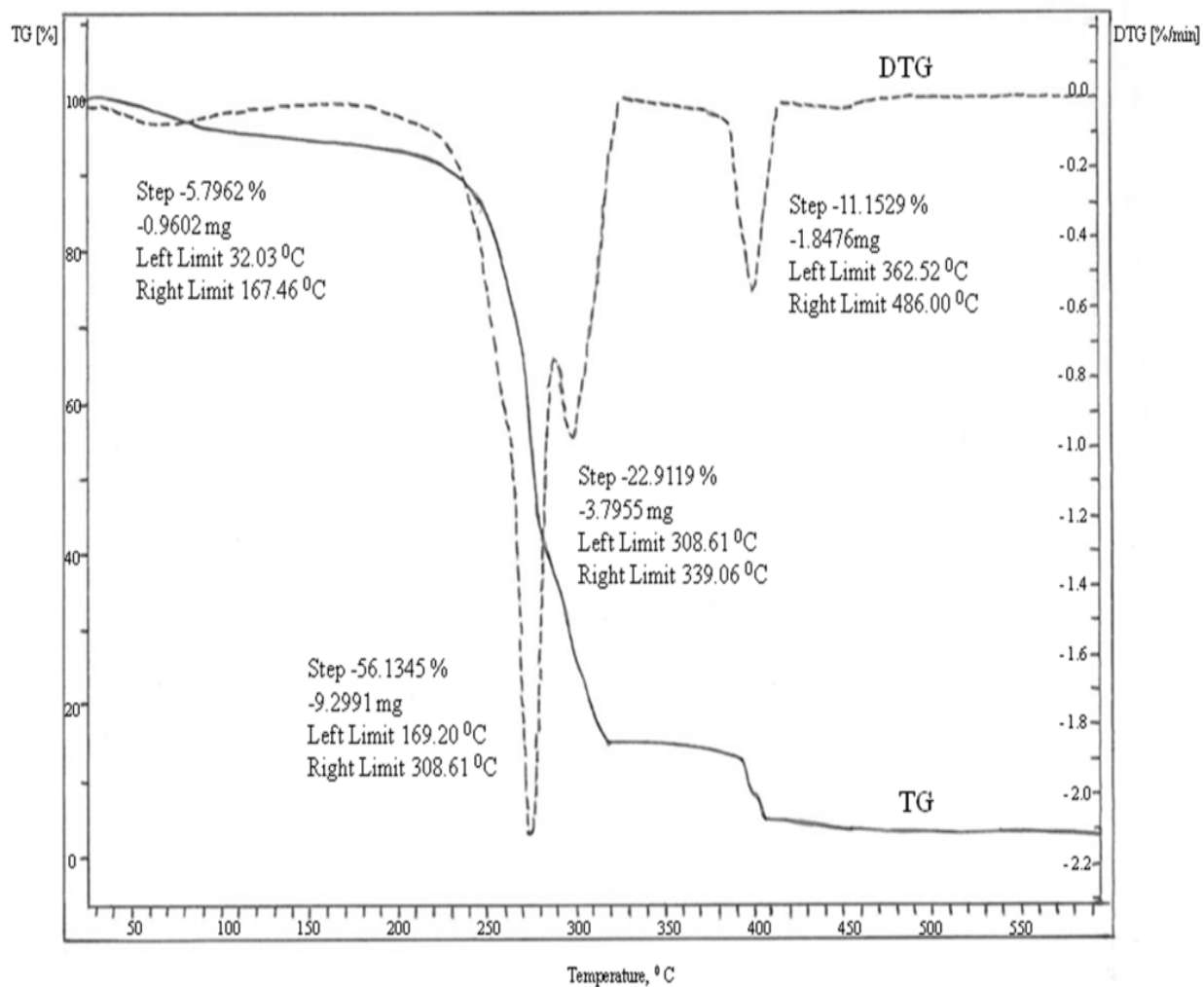
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που διεξήχθησαν ως προς την απόδοση της θερμιδικής αξίας των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι τα δείγματα παρουσιάζουν ομοιογένεια. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι, σύμφωνα με το πρότυπο EN14961-2, τα δείγματα βάσει της θερμιδικής τους ενέργειας κατατάσσονται σε κατηγορία B.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που διεξήχθησαν όσον αφορά τη μέτρηση της περιεχόμενης τέφρας των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά των ανόργανων ουσιών των διαφόρων δειγμάτων βιομάζας παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι, σύμφωνα με το πρότυπο EN14961-2, τα δείγματα βάσει της τέφρας που παρουσιάζουν κατατάσσονται σε A2 η “100% οξιά” και η “μπρικέτα” και σε B η “ελιά”, το “πυρηνόξυλο”, το μίγμα “πέυκο-οξιά-δρυ” και το μίγμα “ελάτη-πέυκο-δρυ”.

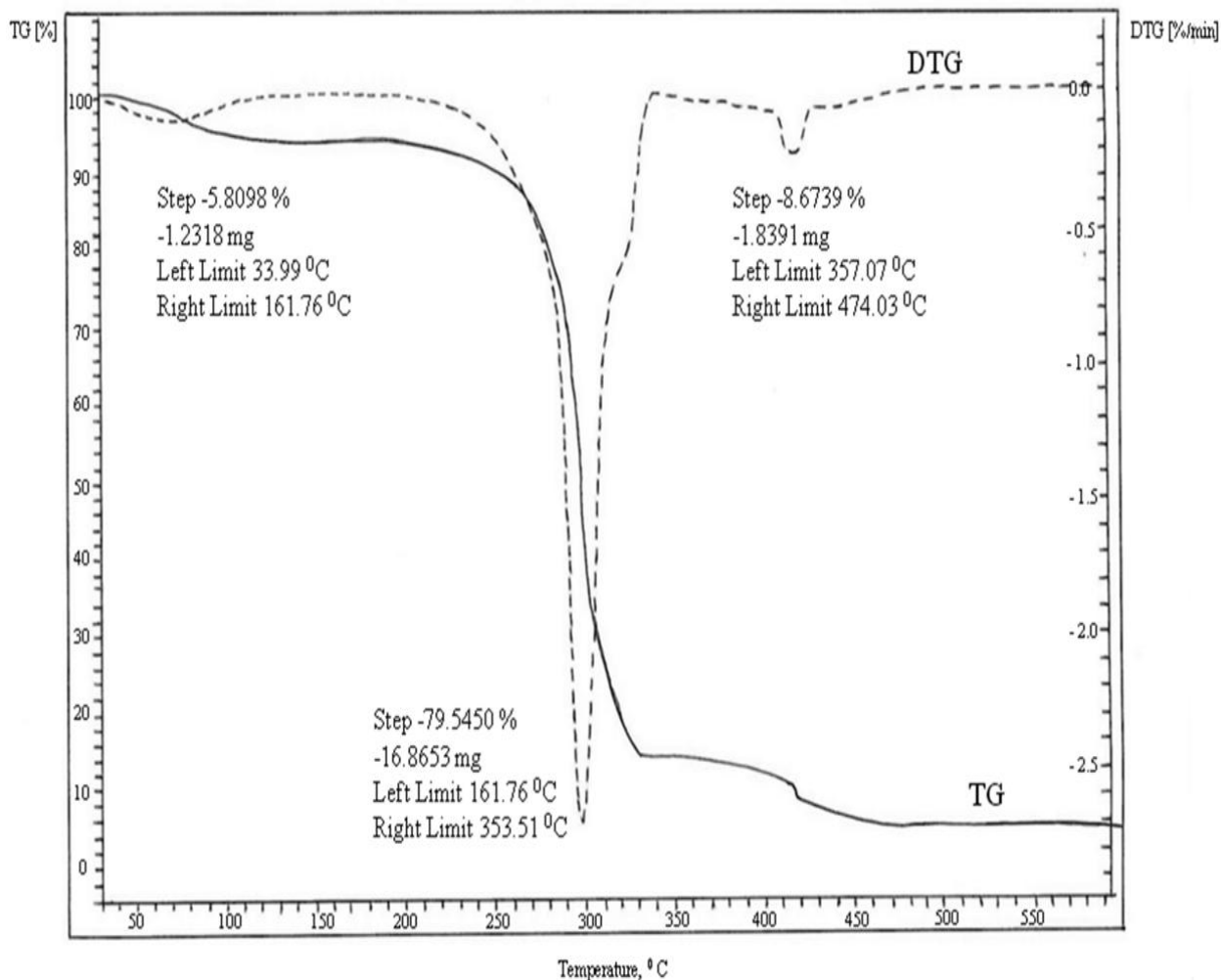
9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Θερμοβαρυμετρία διεξήχθη στα pellets σε ένα σύστημα Thermo (Mettler toledo 851^e star system, Im Langacher, Greifensee, Switzerland), προκειμένου να βρεθεί η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει το στερεό καύσιμο να αποσυντίθεται και να οριστούν οι κατάλληλες συνθήκες θέρμανσης στον σωληνωτό φούρνο. Η θερμική ανάλυση διεξήχθη από τους 25 έως 600 °C (ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min) χρησιμοποιώντας ένα σκαφίδιο από αλουμίνα σε ένα περιβάλλον O₂ (50 mL/min O₂ purge). Το βάρος του pellet ήταν 15-20 mg σε μορφή σκόνης. Ένας μικροζυγός με

ένα μικροεύρος των 0,01 mg (Mettler Toledo, μοντέλο XS205, Im Langacher, Greifensee, Ελβετία) χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση του pellet.



Εικόνα 9.1: Θερμοβαρμετρική και διαφορική θερμοβαρμετρική ανάλυση στο Pellet “Πυρηνόζυλο πυρηνελαιουργείου”.



Εικόνα 9.2: Θερμοβαρμετρική και διαφορική θερμοβαρμετρική ανάλυση στο Pellet “100% Οξιά”.

Στις παραπάνω εικόνες 9.1 και 9.2 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (θερμοσταθμική και διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση) δύο ειδών pellets [“Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου” (Εικόνα 9.1) και “100% Οξιά” (Εικόνα 9.2)]. Προηγούμενες μελέτες άλλων ερευνητών έδειξαν ότι η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να χωριστεί σε τρία επιμέρους στάδια: αποσύνθεση ημικυτταρίνης, αποσύνθεση κυτταρίνης και αποσύνθεση λιγνίνης (Skreiberg et al., 2011). Η ημικυτταρίνη και κυτταρίνη συμβάλλουν σε υψηλές εκπομπές CO₂ και CO. Μετά την αποικοδόμηση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, το CO₂ μαζί με το H₂O μπορεί να παραχθεί με αποικοδόμηση της λιγνίνης, μέσω της απελευθέρωσης των ομάδων COOH ή ρήξη των ομάδων C-O (Straka et al., 2014). Στη θερμική ανάλυση, η πυρόλυση της ημικυτταρίνης και κυτταρίνης πραγματοποιήθηκε γρήγορα, και η

απώλεια βάρους της ημικυτταρίνης σημειώθηκε κυρίως στους 220-315 °C και της κυτταρίνης στους 315-400 °C. Ωστόσο, η λιγνίνη ήταν πιο δύσκολο να αποσυντεθεί, καθώς η απώλεια βάρους της σημειώθηκε σε μια αρκετά ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας (από 160 έως 900 °C), σε συνδυασμό με την οξείδωση της τέφρας, αφήνοντας πίσω μόνο τέφρα (Xu και Chen, 2013).

Στην περίπτωση του Pellet “Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου” (Σχήμα 9.1), τρία στάδια διακρίθηκαν στις διαφορικές θερμοσταθμικές καμπύλες, ανάλογα με τα συστατικά του σε ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη. Η αρχική απώλεια βάρους βιομάζας ήταν περίπου 6 κ.β. % σε εύρος θερμοκρασιών από 32-167 °C, λόγω εξάτμισης της υγρασίας. Το κύριο στάδιο στην περιοχή από 250-308 °C προκαλείται από την πυρόλυση ημικυτταρίνης με κορυφή στη θερμοκρασία των 270 °C (απώλεια βάρους ~56%). Η κυτταρίνη άρχισε να αποσυντίθεται σε θερμοκρασία πάνω από 300 °C (κοντά στην διαφορική θερμοσταθμική πυρόλυση της κορυφής της ημικυτταρίνης) με κορυφή σε θερμοκρασία των 310 °C (απώλεια βάρους 23%). Η λιγνίνη άρχισε να αποσυντίθεται στην περιοχή των 360-480 °C με κορυφή στη θερμοκρασία των 390 °C (απώλεια βάρους 11%).

Στην περίπτωση του pellet "100% Οξιά" (Σχήμα 9.2), η αρχική απώλεια βάρους βιομάζας ήταν περίπου 6 wt % σε εύρος θερμοκρασιών από 34 έως 162 °C. Δύο στάδια διακρίθηκαν στις διαφορικές θερμοσταθμικές καμπύλες σε αυτή την περίπτωση. Το πρώτο στάδιο στην περιοχή από 161 έως 350 °C προκαλείται από το συνδυασμό της συνολικής αποσύνθεσης ημικυτταρίνης και κυτταρίνης (80%), και το μέγιστο της διαφορικής θερμοσταθμικής κορυφής εμφανίστηκε στη θερμοκρασία των 300 °C. Το δεύτερο στάδιο διακρίθηκε στην περιοχή από 360 έως 470 °C που αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της λιγνίνης και της οξείδωσης της τέφρας και το μέγιστο της διαφορικής θερμοσταθμικής κορυφής εμφανίστηκε στη θερμοκρασία των 430 °C. Το οξυγόνο ενισχύει την αποσύνθεση σε μία ορισμένη θερμοκρασία, όπου το οξυγόνο θα προκαλέσει ανάφλεξη των πτητικών και όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή το οξυγόνο προάγει την ετερογενή οξείδωση της υπόλοιπης τέφρας (Skreiberg et al., 2011). Στην περίπτωση του pellet "100% Οξιά" αν και δεν παρατηρήθηκε στο θερμογράφημα η αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, ωστόσο μπορεί να διακριθεί από την επίδραση της καύσης εξώθερμων πτητικών όπου η θερμική δραστηριότητα της κυτταρίνης ενισχύθηκε σε μεγάλο βαθμό λόγω της επιτάχυνσης της απώλειας μάζας στο πρώτο στάδιο.

Υπήρξε σταδιακή μείωση στην απώλεια βάρους μετά τους 450 °C και στις δύο

περιπτώσεις. Αυτό αποδόθηκε στην πυρόλυση λιγνίνης και το κάψιμο του εναπομείναντος στερεού υπολείμματος ή char. Σε θερμοκρασία περίπου 550 °C όλα τα πτητικά κάηκαν από το pellet “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου” και “100% οξιά” και η απώλεια βάρους σταθεροποιήθηκε. Σύμφωνα με τα ευρήματα αυτά, η θερμοκρασία του φούρνου για την καύση ορίστηκε στους 550 °C.

9.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM₁₀

Αφού παραληφθούν τα φίλτρα, έπειτα από τη διαδικασία της δειγματοληψίας, όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, ζυγίζονται αφού πρώτα έχουν ξηρανθεί. Στους πίνακες 9,8-9,12 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των βαρών των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, απ'όπου προκύπτει η μάζα των PM₁₀ σε mg ανά m³, η τυπική απόκλιση και το εύρος τιμών.

Εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ και 20% O₂

Πίνακας 9.8: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες εργαστηριακής δειγματοληψίας με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων (παροχή αντλίας: 5,4 m³/h).

Είδος βιομάζας	Βάρος κενού φίλτρου (g)	Βάρος φίλτρου μετά από δειγματοληψία (g)	Καθαρό βάρος δείγματος (g)	PM ₁₀ (mg/m ³)	Τυπική απόκλιση (mg/m ³)	Εύρος τιμών
Μίγμα (πεύκο-οξιά-δρυ)	0,14704	0,31394	0,16690	185,39	2,33	181,50-190,40
Μίγμα (ελάτη-πεύκο-δρυ)	0,14262	0,30631	0,16369	181,82	1,28	180,1-183,2
Ελιά	0,14680	0,22425	0,07744	86,00	1,39	82,30-91,0
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,14211	0,23312	0,09100	101,06	1,13	99,5-102,2
100% Ελάτη	0,14278	0,31275	0,16997	188,82	0,30	188,5-189,3
100% Οξιά	0,14280	0,27070	0,12790	142,11	3,99	137,32-148,31
Μπρικέτα (έλατο-οξιά-δρυ)	0,14049	0,34037	0,19989	222,09	9,9	210,96-230,23
Ξύλο δρυός	0,14015	0,24244	0,10229	113,65	14,09	99,03-127,15

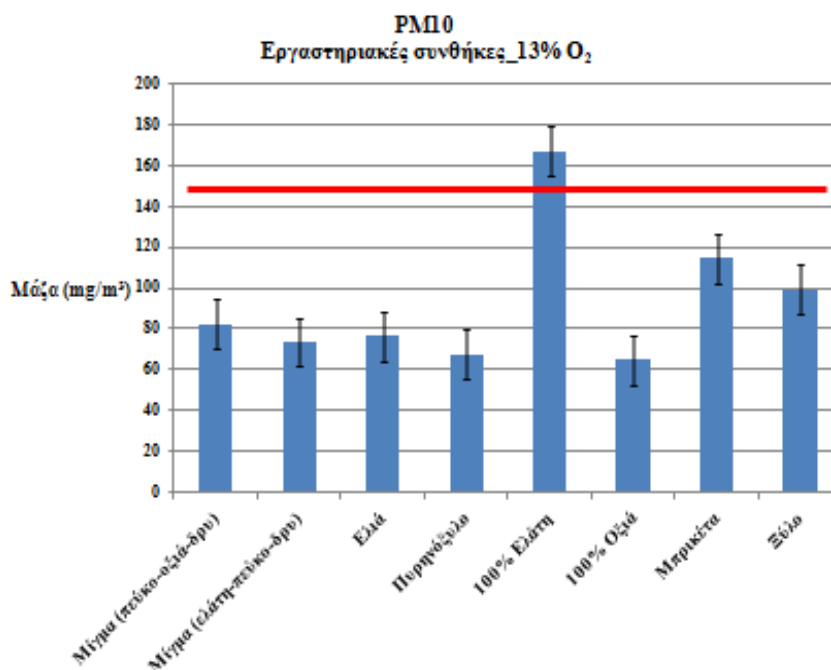
Πίνακας 9.9: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες εργαστηριακής δειγματοληψίας με 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων (παροχή αντλίας: 3,5 m³/h).

Είδος βιομάζας	Βάρος κενού φίλτρου (g)	Βάρος φίλτρου μετά από δειγματοληψία (g)	Καθαρό βάρος δείγματος (g)	PM ₁₀ (mg/m ³)	Τυπική απόκλιση (mg/m ³)	Εύρος τιμών
Μίγμα (πέυκο-οξιά-δρυ)	0,14331	0,21746	0,07416	82,39	3,86	77,66-87,0
Μίγμα (ελάτη-πέυκο-δρυ)	0,14381	0,21005	0,06624	73,6	5,72	65,90-79,23
Ελιά	0,14378	0,21264	0,06886	76,51	2,73	73,97-80,39
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,14348	0,20450	0,06102	67,8	3,54	64,44-71,33
100% Ελάτη	0,14349	0,29410	0,15062	167,35	8,83	157,66-178,58
100% Οξιά	0,14747	0,21225	0,06478	64,78	6,96	57-72
Μπρικέτα (έλατο-οξιά-δρυ)	0,14409	0,24719	0,10310	114,56	5,43	108,34-121,5
Ξύλο δρυός	0,14408	0,23342	0,08934	99,26	2,81	97,18-103,38

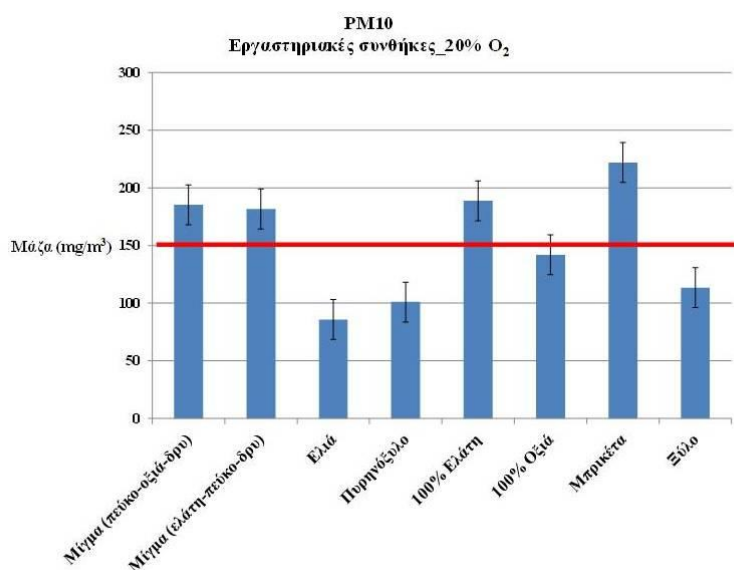
Οι εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ αντιπροσωπεύουν μια ατελή καύση προσομοιάζοντας αυτή ενός παραδοσιακού τζακιού, ενώ οι εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂ αντιπροσωπεύουν μια σχεδόν τέλεια καύση προσομοιάζοντας τις πραγματικές συνθήκες, όπως είναι οι σόμπες pellet και οι λέβητες.

Όσον αφορά τις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ στα απαέρια, οι εκπομπές PM₁₀ από το pellet “100% ελάτη” υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπής σωματιδίων, σύμφωνα με τον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης, τα οποία είναι τα 150 mg/m³, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη βιομάζας που εμφανίζουν εκπομπές PM₁₀, εντός αυτών των ορίων (Πίνακας 9.9). Το pellet “100% ελάτη” παρουσίασε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη pellets καθότι δεν πληροί τις προδιαγραφές που θεσπίζονται από το Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης και καθίσταται ένα καύσιμο κακής ποιότητας για καύση [Σχήμα 9.1 (α)]. Αντίθετα στις καύσεις με 20% O₂, τα PM₁₀ σε όλα τα είδη pellets είναι υψηλότερα και μάλιστα σε μερικά διπλάσια από αυτά των καύσεων με 13% O₂ (Πίνακας 9.8). Τα pellets “100% ελάτη”, μίγμα “πέυκο-οξιά-δρυ”, μίγμα “ελάτη-πέυκο-δρυ” και “μπρικέτα” υπερβαίνουν το ανώτατο όριο ενώ οι εκπομπές από τα “pellet ελιάς”, “pellet από πυρηνόξυλο”, pellet “100% οξιά” και “ξύλο δρυός” δεν το υπερβαίνουν [Σχήμα 9.1 (β)].

Στο σχήμα 9.1 (α) και (β) παρουσιάζονται σε μορφή ιστογράμματος οι μέσοι όροι των PM_{10} εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O_2 (α) και με 20% O_2 (β) στα απαέρια.



(α)



(β)

Σχήμα 9.1: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O_2 (α) και με 20% O_2 (β) στα απαέρια.

Στην πραγματικότητα στις πραγματικές συνθήκες, πλήρης καύση δεν πραγματοποιείται με τέλειο τρόπο. Κατά την τέλεια καύση το σύνολο του O_2 καίγεται προς CO_2 . Ωστόσο για να αποφευχθεί μια ατελής καύση και να εξασφαλισθεί η καύση ολόκληρης της ποσότητας του υπάρχοντος καυσίμου, είναι συνήθως απαραίτητη μία επιπλέον ποσότητα αέρα, η οποία ονομάζεται περίσσεια αέρα (excess air). Η περίσσεια αέρα δίνεται από τον τύπο: $\lambda=L/L_0$ (όπου λ = περίσσεια αέρα, L = πραγματικά χρησιμοποιούμενος αέρας, L_0 = θεωρητικά αναγκαία ποσότητα αέρα).

Η ποσότητα αυτή είναι απαραίτητη συνήθως λόγω της μη τέλειας μίξης καυσίμου - αέρα, εξαρτάται δε από:

- Το είδος του καυσίμου
- Την ποιότητα του καυσίμου
- Τον βαθμό ανάμιξης καυσίμου - αέρα

Δύο βασικές αρχές πρέπει να ακολουθηθούν. Υπερβολική περίσσεια αέρα μειώνει την απόδοση με αποτέλεσμα την απώλεια αποτελεσματικότητας, καθώς ο θάλαμος καύσης θα χάσει θερμότητα η οποία θα οδηγηθεί στην έξοδο αερίων. Από την άλλη πλευρά, μια ατελής καύση θα συμβεί όταν δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο που θα επιτρέπει στο καύσιμο να αντιδράσει ολοκληρωτικά και να παράγει διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η σωστή ποσότητα οξυγόνου απαιτεί μέτρηση τόσο της ροής του αέρα όσο και του καυσίμου, του αέριου οξυγόνου και τέλος μέτρηση των καυσαερίων. Για κάθε διαδικασία θέρμανσης υπάρχουν οι βέλτιστες συνθήκες που ελαχιστοποιούν τις απώλειες θέρμανσης με αποδεκτά επίπεδα συγκεντρώσεων καυσίμων. Οι απώλειες θερμότητας στα καυσαέρια, οι οποίες είναι και οι πιο βασικές, ελαχιστοποιούνται όταν υπάρχει στην καύση η μικρότερη δυνατή περίσσεια αέρα, σε σχέση πάντοτε με την στοιχειομετρική ποσότητα αέρα και προσδίδει ένα επιπλέον όφελος στην τέλεια καύση.

Σόμπες pellet

Πίνακας 9.10: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε σόμπα pellet 10 kW.

Είδος βιομάζας (παροχή αντλίας: 3,5 m ³ /h)	Βάρος κενού φίλτρου (g)	Βάρος φίλτρου μετά από δειγματοληψία (g)	Καθαρό βάρος δείγματος (g)	PM ₁₀ (mg/m ³)	Τυπική απόκλιση (mg/m ³)	Εύρος τιμών
Μίγμα (πεύκο-οξιά-δρυ)	0,14397	0,20661	0,06264	62,64	14,90	46,15- 81,86
Μίγμα (ελάτη-πέυκο-δρυ)	0,14539	0,20532	0,05994	59,94	25,36	23,10- 81,10
Ελιά	0,14342	0,20262	0,05920	59,20	18,90	35,80- 79,02
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,14712	0,19431	0,04719	47,19	14,83	25,25- 57,32
100% Ελάτη	0,14323	0,22658	0,08334	83,34	15,00	70,07- 102,93
100% Οξιά	0,14815	0,19875	0,05061	50,61	8,09	42,74- 60,94

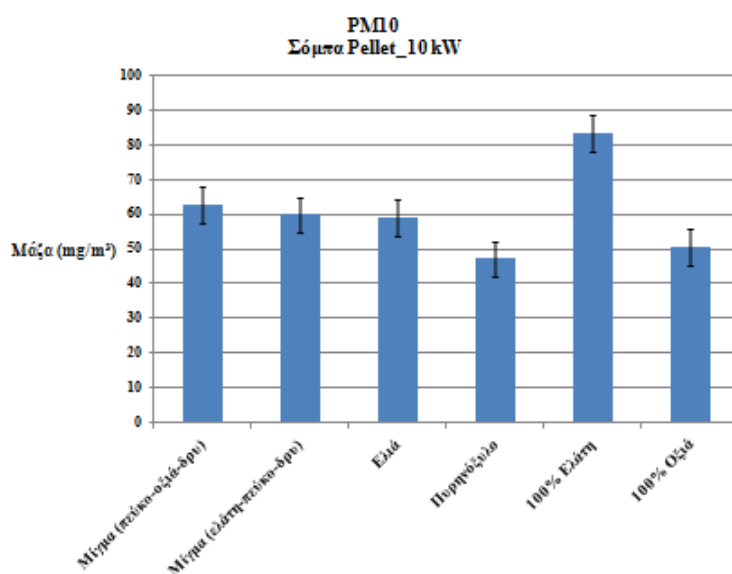
Πίνακας 9.11: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε σόμπα pellet 8,5 kW.

Είδος βιομάζας (παροχή αντλίας: 3,5 m ³ /h)	Βάρος κενού φίλτρου (g)	Βάρος φίλτρου μετά από δειγματοληψία (g)	Καθαρό βάρος δείγματος (g)	PM ₁₀ (mg/m ³)	Τυπική απόκλιση (mg/m ³)	Εύρος τιμών
Μίγμα (πέυκο-οξιά-δρυ)	0,14364	0,18594	0,04230	42,3	7,99	32,98- 51,48
Μίγμα (ελάτη-πέυκο-δρυ)	0,14278	0,19264	0,04987	49,87	7,87	42,12- 57,85
Ελιά	0,14416	0,19782	0,05366	53,66	12,29	41,21- 67,13
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,14734	0,18488	0,03754	37,54	9,35	27,6- 47,66
100% Ελάτη	0,14418	0,21324	0,06906	69,06	8,44	59,69- 80,08
100% Οξιά	0,14457	0,17882	0,03425	34,25	7,16	26,06- 41,51

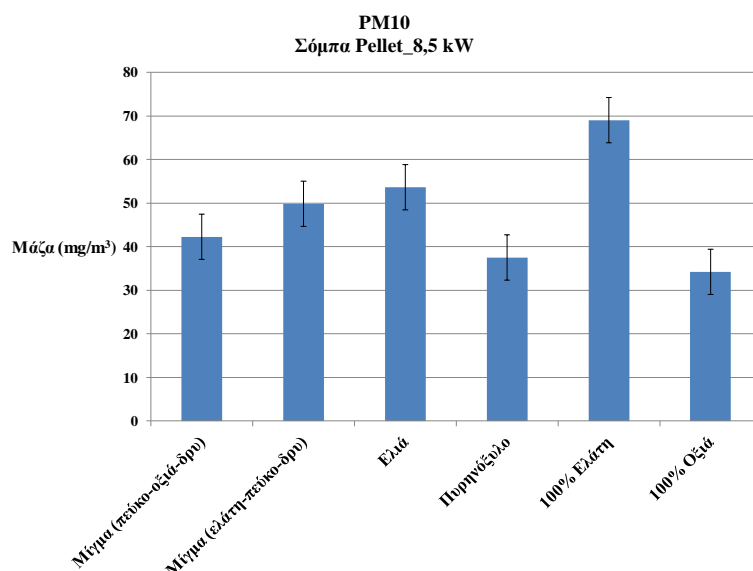
Το pellet “100% Ελάτη” παρουσίασε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη pellets και στις δύο σόμπες των 10 και 8,5 kW φτάνοντας τις τιμές περίπου των 83 και 70 mg/m³ αντίστοιχα, γεγονός που δικαιολογεί την χαμηλή ποιότητά του καθότι δεν πληρούσε τις προδιαγραφές που θεσπίζονται από το Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (υγρασία, τέφρα, θερμιδική αξία, κ.α.) [Σχήμα 9.2 (α) και (β)]. Το pellet “πυρηνόξυλο” και το pellet “100% Οξιά” παρουσίασαν τις

χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα pellets και στις δύο σόμπες κυμαίνοντας στις τιμές των 35-50 mg/m³. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η καύση αυτών των δύο ειδών είναι από τις πιο καθαρές, φιλικές και υγιεινές επιλογές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Τα υπόλοιπα είδη pellets ήταν και αυτά κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια επιβεβαιώνοντας ότι πέραν της καλής ποιότητας καυσίμου, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι συνθήκες καύσης (Πίνακας 9.10 και 9.11). Τα παραπάνω αποτελέσματα κλίνουν με αυτά των εργαστηριακών καύσεων με 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων, καθώς το συγκεκριμένο σύστημα προσαρμόστηκε έτσι ώστε να προσομοιάζει τις καύσεις που γίνονται σε μια σόμπα pellet. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις PM₁₀ όλων των ειδών pellets ήταν κάτω από τα επιτρεπτά όρια τόσο στις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂, όσο και στις σόμπες pellet. Το μοναδικό είδος που ξεπέρασε τα όρια ήταν το pellet “100% Ελάτη” και αυτό παρουσιάστηκε στις εργαστηριακές συνθήκες, όπου οι συνθήκες της δειγματοληψίας ήταν πιο ελεγχόμενες, χωρίς τυχόν απώλειες που μπορεί να παρουσιάστηκαν σε μια σόμπα pellet.

Στο σχήμα 9.2 (α) και (β) παρουσιάζονται σε μορφή ιστογράμματος οι μέσοι όροι των PM₁₀ εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις καύσεις σε σόμπες pellet των 10 (α) και 8,5 kW (β) αντίστοιχα.



(α)



(β)

Σχήμα 9.2: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις καύσεις σε σόμπες pellet των 10 (α) και 8,5 kW (β) αντίστοιχα.

Τζάκι

Η καύση σε ένα ανοιχτού τύπου παραδοσιακό τζάκι αποτελεί έναν συνδυασμό φλεγόμενης και αργής καύσης. Συνολικά, οι υπάρχουσες έρευνες στα χαρακτηριστικά εκπομπών από ανοιχτά τύπου τζάκια προτείνουν ότι η συνεισφορά στον ατμοσφαιρικό αέρα από αυτού του είδους τις συσκευές καύσης είναι ένα μίγμα από εκπομπές PM_{10} με οργανικές, ανόργανες ενώσεις και PAHs.

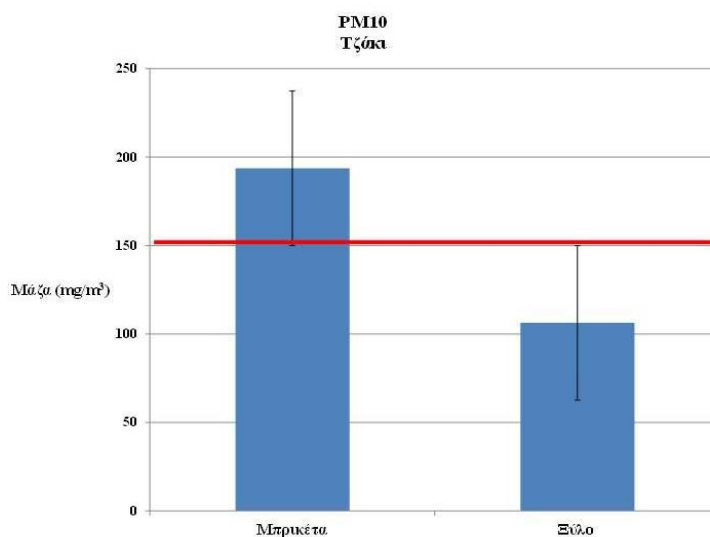
Όσον αφορά τις εκπομπές από την καύση στο τζάκι, η “μπρικέτα” έφτασε τα 193 mg/m^3 , ενώ το “ξύλο” τα 106 mg/m^3 (Σχήμα 9.3). Η περίπτωση της μπρικέτας συνιστά ακατάλληλη την χρήση της σε ένα παραδοσιακό τζάκι καθώς απαιτεί το δικό της σύστημα καύσης (σόμπα pellet), ενώ το ξύλο που χρησιμοποιήθηκε και δεν ξεπέρασε τα ανώτατα επιτρεπτά όρια ήταν ένα καθαρό, σκληρό ξύλο δρυός το οποίο είχε προηγουμένως ξηραθεί για 6 τουλάχιστον μήνες. Το συγκεκριμένο είδος ξύλου όπως και άλλα καθαρά, σκληρά ξύλα (οξιά, ελιά, σημύδα, λεύκα, σφενδάμι, καρυδιά, κ.ά.) είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται σε αντίθεση με μαλακά τύπου ξύλα όπως: πεύκο, έλατο, κυπαρίσσι, κέδρος, κ.ά. επειδή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα,

καίγονται πιο αργά και ομοιόμορφα και παράγουν λιγότερο καπνό και περισσότερη θερμότητα. Και στις δύο περιπτώσεις τύπων ξύλου, οι εκπομπές PM₁₀ είναι υψηλές σε σύγκριση με αυτών της καύσης των pellets σε μια σόμπα, δίνοντας έναν ουσιαστικό λόγο για αποφυγή των ειδών αυτών αλλά και του μέσου καύσης τους (Πίνακας 9.12).

Πίνακας 9.12: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε τζάκι.

Είδος βιομάζας (παροχή αντλίας: 5,4 m ³ /h)	Βάρος κενού φίλτρου (g)	Βάρος φίλτρου μετά από δειγματοληψία (g)	Καθαρό βάρος δείγματος (g)	PM ₁₀ (mg/m ³)	Τυπική απόκλιση (mg/m ³)	Εύρος τιμών
Μπρικέτα	0,14785	0,32221	0,17436	193,74	16,09	177,42-213,1
Ξύλο δρυός	0,14666	0,24230	0,09563	106,26	24,17	75,74- 128,9

Στο σχήμα 9.3 παρουσιάζονται σε μορφή ιστογράμματος οι μέσοι όροι των PM₁₀ εκπομπών από την καύση της “μπρικέτας” και του “ξύλου” σε παραδοσιακό ανοιχτό τζάκι.



Σχήμα 9.3: Μέσος όρος των PM₁₀ εκπομπών από την καύση της “μπρικέτας” και του “ξύλου” σε παραδοσιακό ανοιχτό τζάκι.

Τα ληφθέντα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά άλλων μελετών (Πίνακας 9.13) όπου οι εκπομπές PM₁₀ κυμαίνονται από περίπου 10 έως 640 mg/m³ ανάλογα κάθε

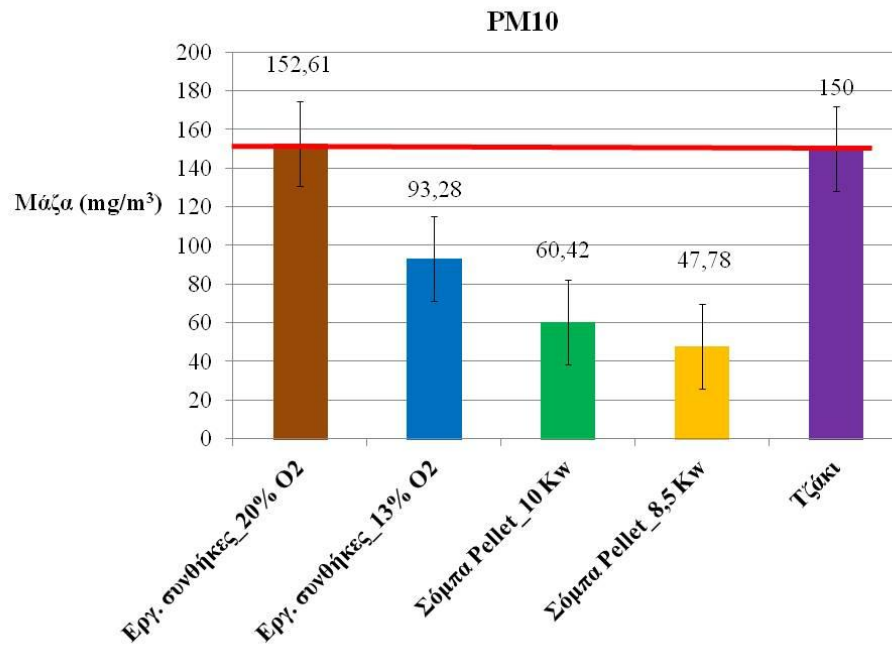
φορά τους διαφορετικούς διαθέσιμους τύπους ξύλου, τις διάφορες προελεύσεις από χώρες της Ευρώπης και το είδος των συσκευών υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (Qiu, 2013; Schmidl et al., 2011; Nussbaumer et al., 2008).

Πίνακας 9.13: Μέσος όρος των PM_{10} σε mg/m^3 σε διαφορετικές συνθήκες καύσης για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά και σχετική βιβλιογραφία.

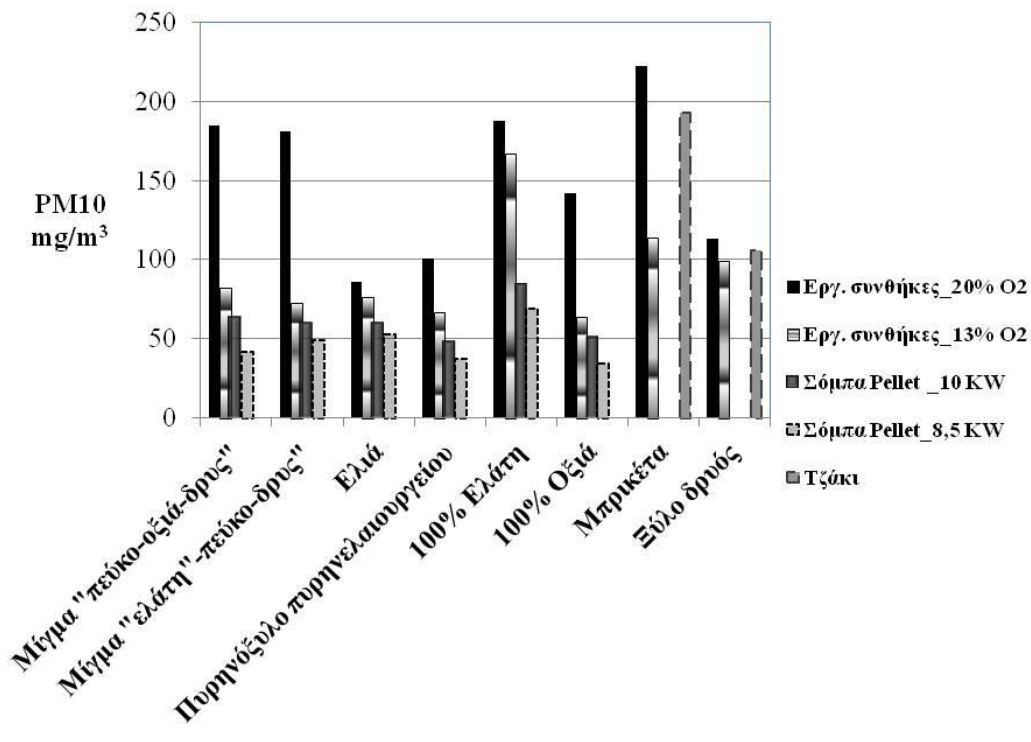
Είδος βιομάζας	Εργαστηριακές συνθήκες 20% O ₂	Εργαστηριακές συνθήκες 13% O ₂	Σόμπα Pellet 10 kW	Σόμπα Pellet 8,5 kW	Τζάκι
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	185±2,33	82±3,86	62±14,90	42±7,99	
Μίγμα "ελάτη"-πεύκο-δρυς"	181±1,29	73±5,72	59±25,36	49±7,88	
Ελιά	86±1,39	76±2,73	59±18,90	53±12,30	
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	101±1,13	67±3,54	47±14,83	37±9,35	
100% Ελάτη	188±0,30	167±8,83	83±15	69±8,44	
100% Οξιά	142±4,0	64±6,97	50±8,09	34±7,17	
Μπρικέτα	222±9,97	114±5,43			193±16,10
Ξύλο δρυός	113±14,10	99±2,81			106±24,17
Μέσος όρος	152±4,31	93±4,99	60±16,18	47±8,85	150±20,13
(Nussbaumer et al., 2008)	153-208	112-199	10-50	10-50	55-635
(Qiu, 2013)			72,7	29,6	
(Schmidl et al. 2011)	111,4-488,7	12,5-236,5	52	12,1	78,9-146,7

Τα σχήματα 9.4 (α) και (β) παρουσιάζουν τον μέσο όρο της συνολικής μάζας των εκπομπών σωματιδίων (PM_{10}) σε mg/m^3 (επιβάρυνση) για όλες τις διαφορετικές συνθήκες καύσης και για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας (20% και 13% O₂ στα απαέρια), σε δύο σόμπες pellet (10 και 8,5 kW) και σε παραδοσιακό τζάκι. Στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ στα απαέρια, οι εκπομπές PM_{10} ήταν περίπου 152 mg/m^3 , υπερβαίνοντας τα ανώτατα επιτρεπτά όρια σύμφωνα με το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 303.05 που φτάνουν τα 150 mg/m^3 , ενώ σε αυτές με 13% O₂ ήταν περίπου 93 mg/m^3 . Στις πραγματικές συσκευές καύσης (σόμπες pellet 10 και 8,5 kW) στις οποίες έχουμε και εκεί σύμφωνα με μετρήσεις με οξυγονομετρητή, 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων, οι εκπομπές PM_{10} ήταν περίπου 60 και 48 mg/m^3 αντίστοιχα, τιμές που δεν υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια εκπομπών. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η καύση των pellets υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας έχει σαν αποτέλεσμα εκπομπές σωματιδίων στην περιοχή από

50-100 mg/m³ (20 °C, 101,325 kPa, ξηρό αέρα και 13% O₂).



(α)



(β)

Σχήμα 9.4: Μέσος όρος των PM₁₀ εκπομπών σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε mg/m³ (α) και για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά (β).

Η διαφορά στις συγκεντρώσεις PM_{10} μεταξύ εργαστηριακών συνθηκών με 13% O_2 και σόμπων pellet, όπου πρόκειται για συστήματα ίδιων συνθηκών, έγκειται στο γεγονός ότι στο εργαστηριακό σύστημα καύσης οι συνθήκες της δειγματοληψίας είναι πιο ελεγχόμενες χωρίς τυχόν απώλειες που μπορεί να παρουσιαστούν στη δειγματοληψία σε μια σόμπα pellet. Η καύση καυσίμων χαμηλής ποιότητας, όπως είναι τα υπολείμματα υλοτομίας και οι φλοιοί δεν συνίσταται για συσκευές οικιακής θέρμανσης και ιδιαίτερα σε περιοχές που είναι πυκνοκατοικημένες λόγω μεγάλης πιθανότητας ανεξέλεγκτων τοξικών αερίων στην ατμόσφαιρα από την καύση τους. Η καύση της βιομάζας σε ένα ανοικτό παραδοσιακό τζάκι φτάνει το ανώτατο όριο των επιτρεπόμενων εκπομπών (150 mg/m^3).

Τα παραπάνω αποτελέσματα έδειξαν ότι χρησιμοποιώντας 20% O_2 στην έξοδο των απαερίων, οι εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων ήταν υψηλότερες απ'ότι με 13% O_2 . Αυτό δείχνει ότι ένα χαμηλότερο ποσοστό οξυγόνου στην έξοδο των απαερίων, παρέχει καλύτερη καύση της βιομάζας και επομένως μειωμένες εκπομπές σωματιδίων. Τα “pellets ελιάς” είναι σχετικά νέα στην αγορά της Ελλάδας και σημειώνουν μειωμένες εκπομπές σωματιδίων PM_{10} κατά τη διάρκεια της καύσης σε σχέση με τα υπόλοιπα pellets. Επιπλέον, τα “pellets οξιάς” παρουσίασαν τις μικρότερες συγκεντρώσεις εκπομπών PM_{10} , ενώ τα “pellets ελάτης” παρουσίασαν τις μεγαλύτερες. Αυτές οι συγκεντρώσεις δείχνουν ότι οι συγκολλητικές ουσίες, οι κόλλες, τα βερνίκια, οι χρωστικές ουσίες, τα συντηρητικά ξύλου και άλλες προσμίξεις παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του καυσίμου. Τα pellets που παράγονται από ένα μόνο είδος δέντρου και φέρουν την ειδική και απαραίτητη πιστοποίηση, όπως είναι τα “pellets ελιάς”, είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικά σε σχέση με εκείνα που προέρχονται από ένα μίγμα ειδών δέντρων που πολλές φορές καθίσταται η ανάγκη χρησιμοποίησης χημικών ειδών προς συγκόλλησή τους. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις εκπομπές PM_{10} , είναι οι συνθήκες καύσης και πιο συγκεκριμένα οι ρυθμίσεις στην ροή οξυγόνου. Γι'αυτό το λόγο παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις παραδοσιακές συσκευές καύσης (τζάκι και οι αντίστοιχες εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 στην έξοδο των απαερίων) και στις μοντέρνες συσκευές καύσης (σόμπες pellet και οι αντίστοιχες εργαστηριακές συνθήκες με 13% O_2 στην έξοδο των απαερίων). Υψηλότερες συγκεντρώσεις PM_{10} σημειώθηκαν στις παραδοσιακές συσκευές και πολύ χαμηλότερες σημειώθηκαν στις μοντέρνες συσκευές καύσης. Γενικά, η ποιότητα και

η απόδοση της βιομάζας, όσο και η διαδικασία καύσης επηρεάζει σημαντικά και ουσιαστικά τις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων.

ΟΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ

Όσον αφορά τις επιτρεπόμενες εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, τα όρια διαφέρουν και σύμφωνα με την Οδηγία 1999/30/ΕΚ, η μέση ανώτατη ετήσια τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας που έχει καθορίσει η Ε.Ε. για τις συγκεντρώσεις PM_{10} είναι $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ η μέση ανώτατη ημερήσια τιμή είναι $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 35 φορές ανά ημερολογιακό έτος. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (CEN) υιοθέτησε το πρότυπο EN 303-5 στις 12-11-1998 για λέβητες θέρμανσης με βιομάζα. Το πρότυπο αυτό κατατάσσει τους λέβητες σε 3 κατηγορίες, θέτοντας ελάχιστα όρια για την απόδοσή τους καθώς και όρια εκπομπών για τους λέβητες που καίνε στερεά καύσιμα. Τα όρια για τα σωματίδια σε αυτόματη τροφοδοσία καυσίμου είναι τα $150 \text{mg}/\text{m}^3$. Υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά στα όρια των εκπομπών στην ατμόσφαιρα και των εκπομπών από την καύση της βιομάζας και αυτό συμβαίνει γιατί η μέτρηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων από την καύση της βιομάζας μετράται τοπικά στην έξοδο των καυσαερίων με κατάλληλη δειγματοληπτική μέθοδο (ισοκινητική δειγματοληψία), και στη συνέχεια τα σωματίδια αυτά μεταφέρονται μακριά από την πηγή από τον μέσο οριζόντιο άνεμο στην ατμόσφαιρα όπου και η συγκέντρωσή τους αραιώνεται.

9.5 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΦΙΛΤΡΩΝ

Οι παρακάτω εικόνες απεικονίζουν ένα blank φίλτρο από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στις δειγματοληψίες (εικόνα 9.3), τα φίλτρα έπειτα από τις δειγματοληψίες στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 (εικόνα 9.4), από τις δειγματοληψίες στις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O_2 (εικόνα 9.5) και από τις σόμπες pellet (εικόνα 9.6). Όπως παρατηρείται και στις εικόνες, οι καύσεις με 20% O_2 στα απαέρια δημιουργούν ένα ανοιχτό καστανό χρώμα στα φίλτρα, στα οποία τα σωματίδια είναι διακριτά σε αντίθεση με αυτά με 13% O_2 στα απαέρια

(εργαστηριακές συνθήκες και σόμπες pellet) όπου τα σωματίδια δεν είναι διακριτά καθώς τα φίλτρα καλύπτονται από μια επίστρωση μαύρου χρώματος. Τα μαύρα φίλτρα παρουσιάζουν την μικρότερη επιβάρυνση σε PM_{10} σε σχέση με αυτή των καφετί καθώς τα δεύτερα περιέχουν περισσότερα σωματίδια ενώ τα μεν πρώτα (μαύρα φίλτρα) περιέχουν περισσότερη τέφρα που είναι και πιο ελαφριά. Επιπλέον, το χρώμα που έχουν αποκτήσει τα φίλτρα έχουν να κάνουν και με παράγοντες όπως είναι η ένταση της φλόγας, η διάρκεια παραμονής του καυσίμου στον θάλαμο καύσης, όπως επίσης και στην καθαρότητα πολλές φορές των συσκευών που χρησιμοποιούνται κατά τη συλλογή των φίλτρων (μπουρί σόμπας, συσκευές εργαστηριακής διάταξης κ.α) (Chaiyo and Garivait, 2011).



Εικόνα 9.3: Blank φίλτρο δειγματοληψίας



Εικόνα 9.4: Επιβαρυσμένα φίλτρα από τις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια.



Εικόνα 9.5: Επιβαρυσμένα φίλτρα από τις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂ στα απαέρια.

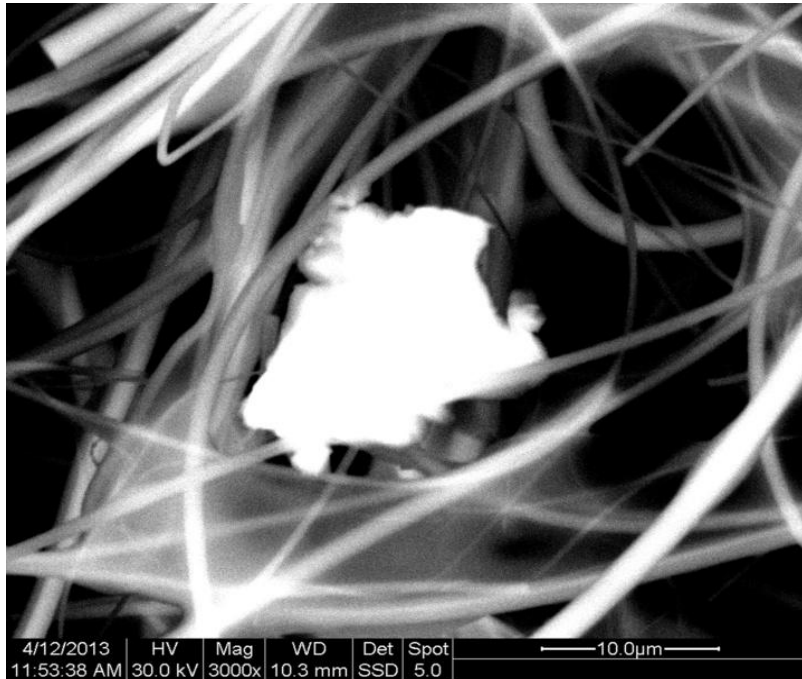


Εικόνα 9.6: Επιβαρυμένα φίλτρα από τις δειγματοληπτικές καύσεις σε σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW αντίστοιχα.

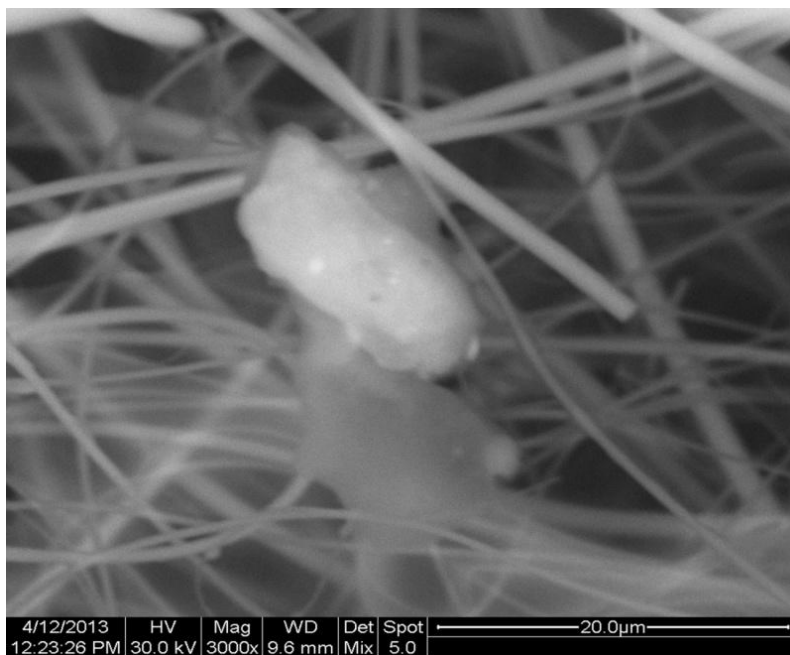
9.6 ΜΕΛΕΤΗ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ SEM

Έγινε χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM, ώστε να μελετηθεί η μορφολογία και το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων και ανάλυση με το EDX με εστίαση σε συγκεκριμένους κόκκους-κομμάτια (spot analysis) και όχι σε όλη την επιφάνεια των δειγμάτων (mapping).

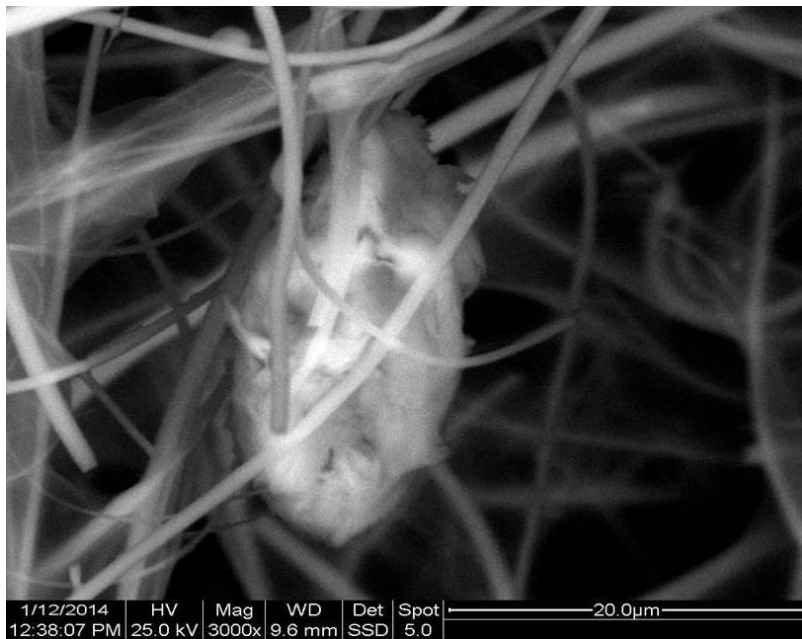
Από τις εικόνες SEM, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των σωματιδίων που συλλέγονται. Μετρήσεις σε διαφορετικά σωματίδια έδειξαν μια ποικιλία στο μέγεθος που κυμαίνεται από 10 έως 220 μm . Στις εικόνες SEM, η κλίμακα και η μεγέθυνση σημειώνονται στο κάτω μέρος της εικόνας και από αυτό, το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να βρεθεί άμεσα. Πιο συγκεκριμένα το μέγεθος των σωματιδίων στις εικόνες 9.7- 9.21 παρουσιάζεται στον πίνακα 9.14. Γενικά τα προϊόντα ατελούς καύσης (με 20% O_2 στην έξοδο των απαερίων) χαρακτηρίζονται συνήθως από μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων σε σχέση με αυτά που προέρχονται από μια πλήρη καύση (με 13% O_2 στην έξοδο των απαερίων) (Boman, 2005). Αυτό συμβαίνει γιατί σωματίδια που προέρχονται από ατελή καύση καυσίμων περιέχουν την λεγόμενη αιθάλη που επιφέρει αύξηση στο μέγεθός τους.



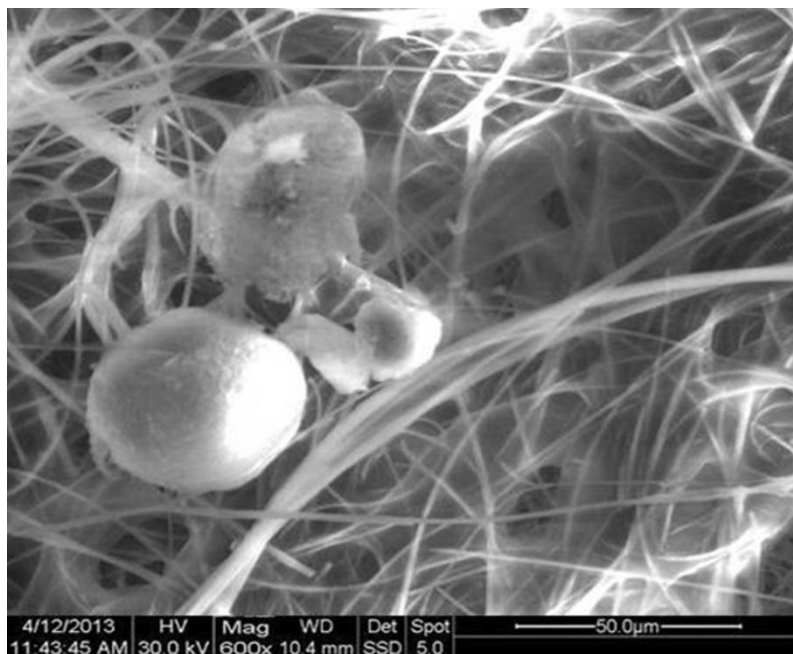
Εικόνα 9.7: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις καύσεις με σόμπα pellet (μεγέθυνση 3000x).



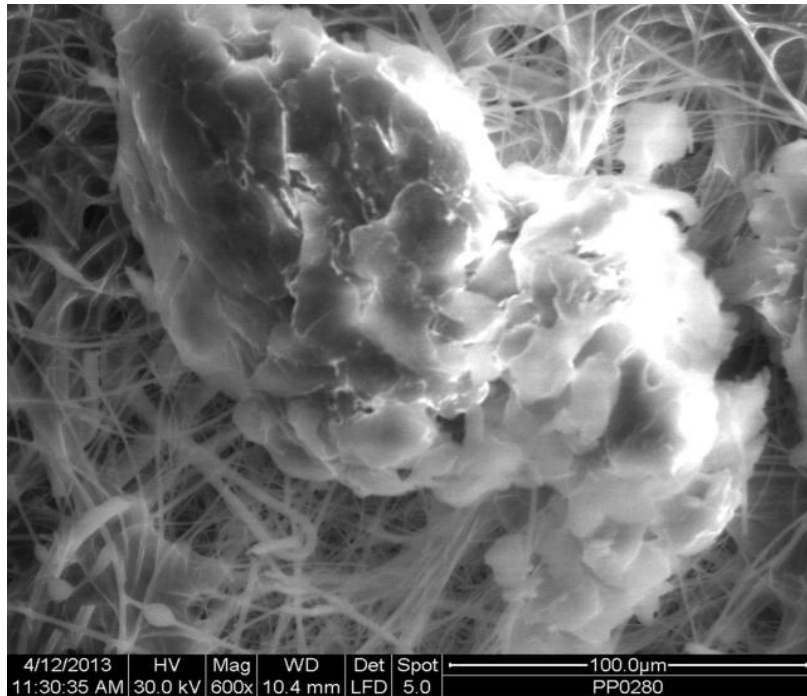
Εικόνα 9.8: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 3000x).



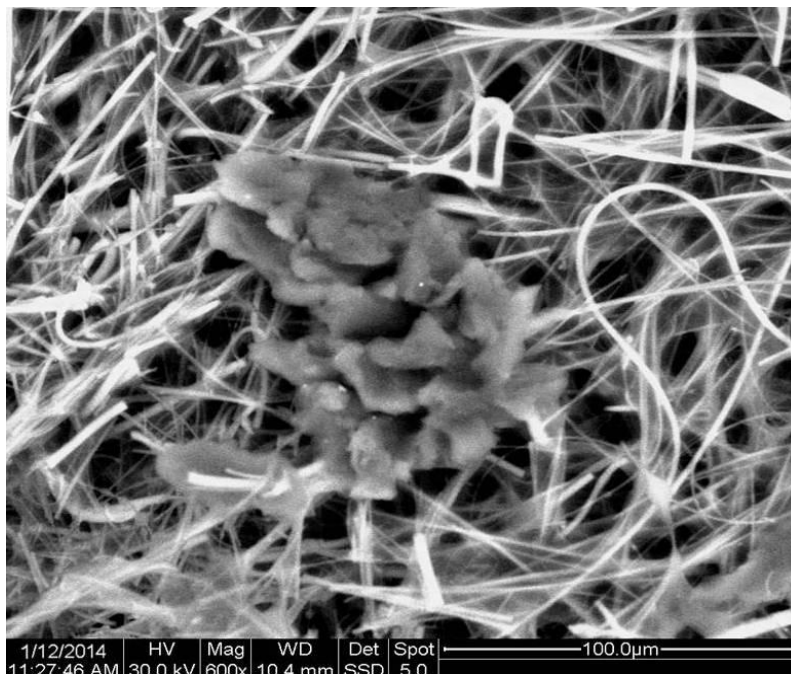
Εικόνα 9.9: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 3000x).



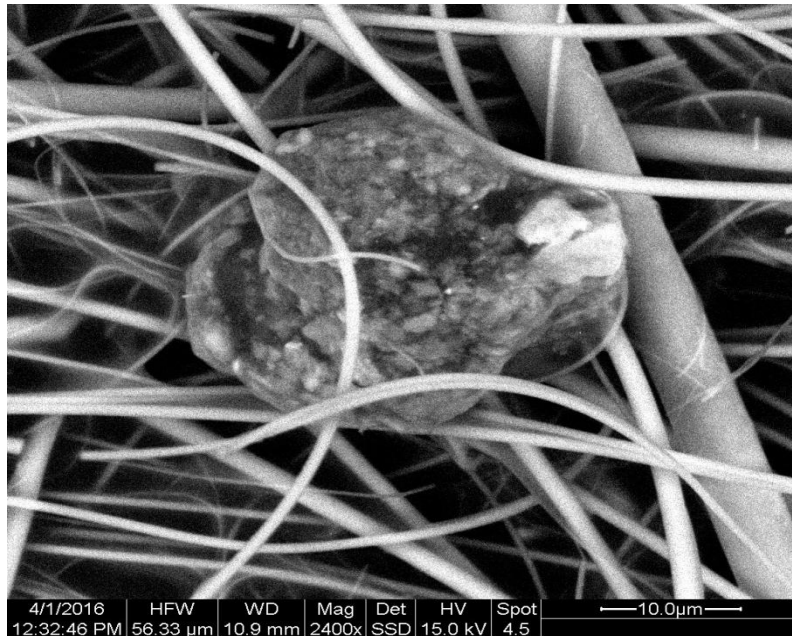
Εικόνα 9.10: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις καύσεις με σόμπα pellet (μεγέθυνση 600x).



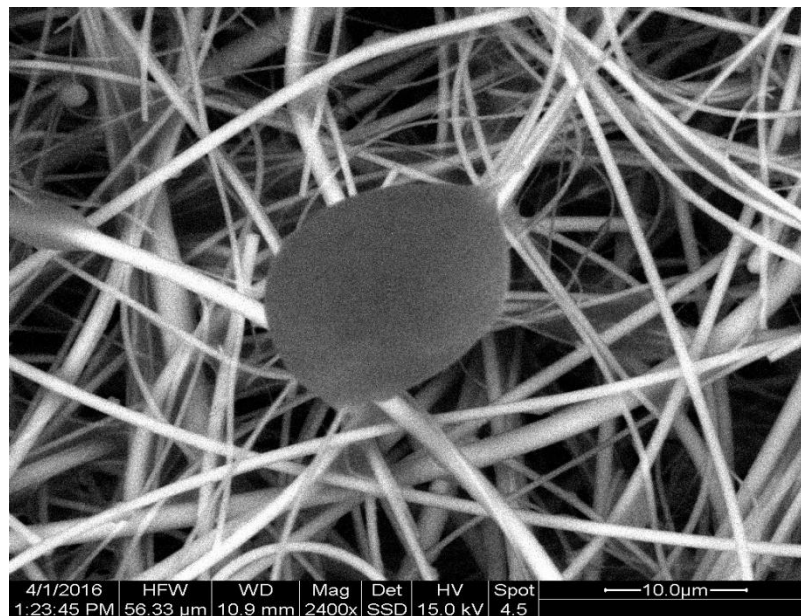
Εικόνα 9.11: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 600x).



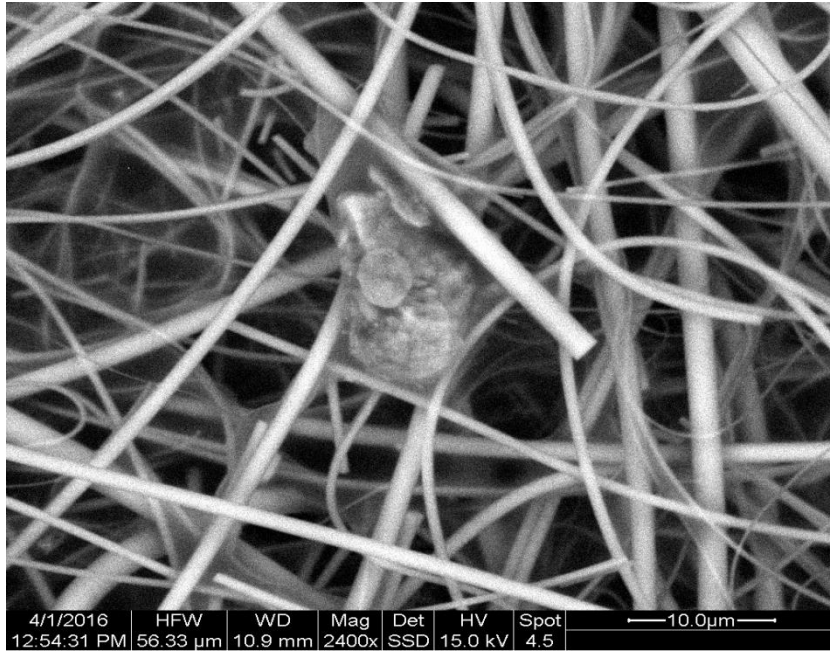
Εικόνα 9.12: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).



Εικόνα 9.13: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 2400x).



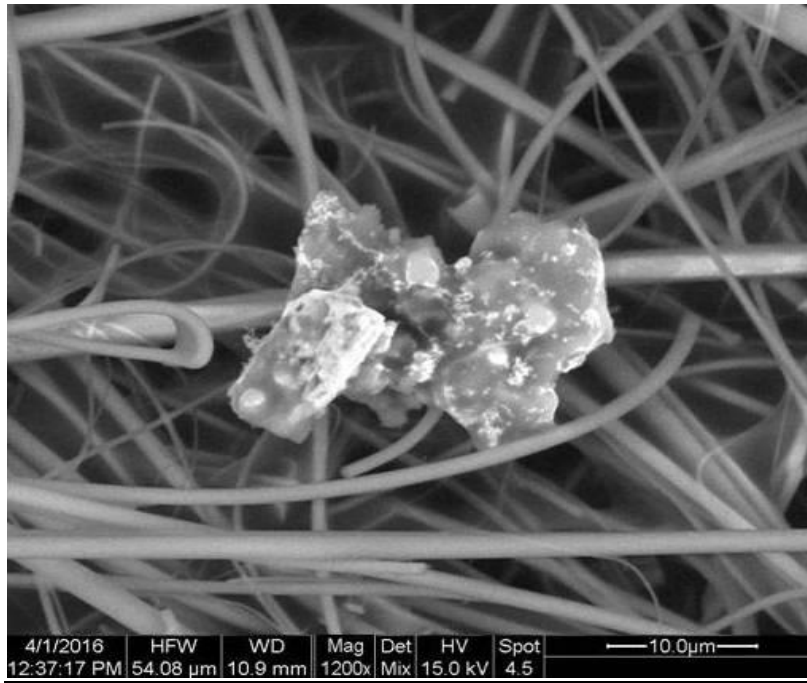
Εικόνα 9.14: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 2400x).



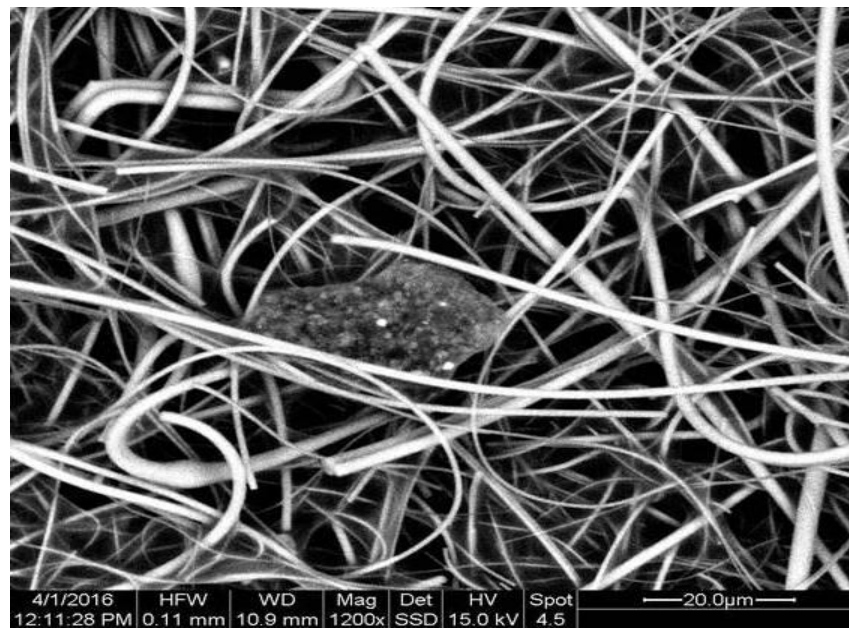
Εικόνα 9.15: Εικόνα SEM από το “pellet πύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με σόμπα pellet (μεγέθυνση 2400x).



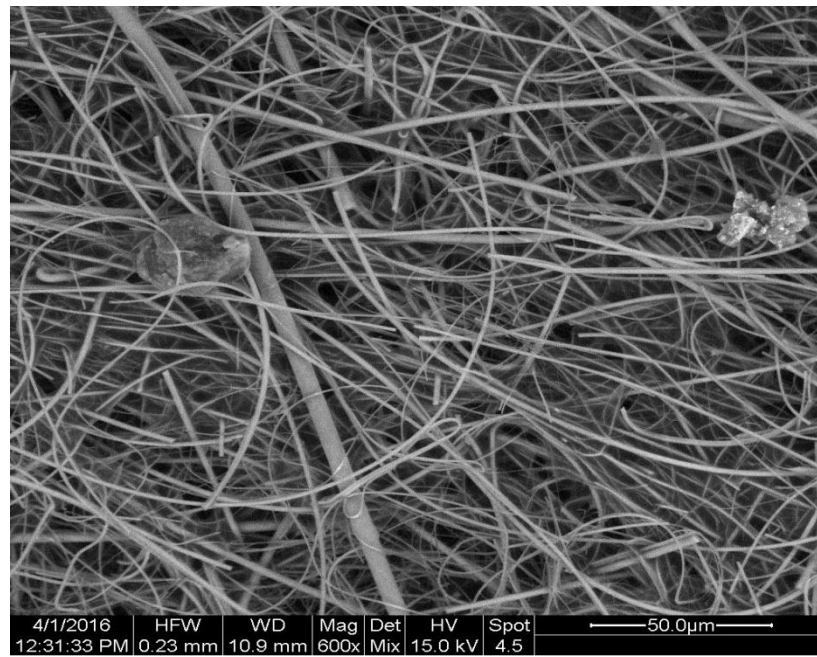
Εικόνα 9.16: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 1200x).



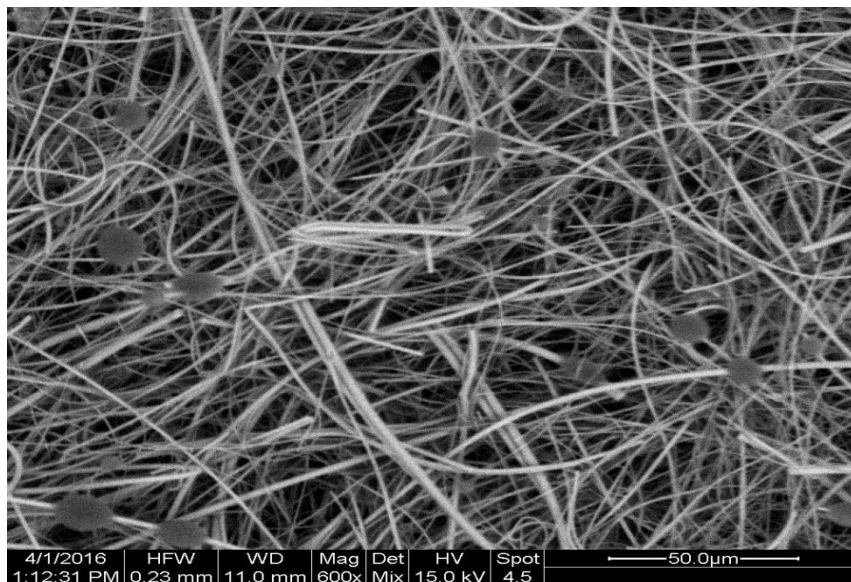
Εικόνα 9.17: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 1200x).



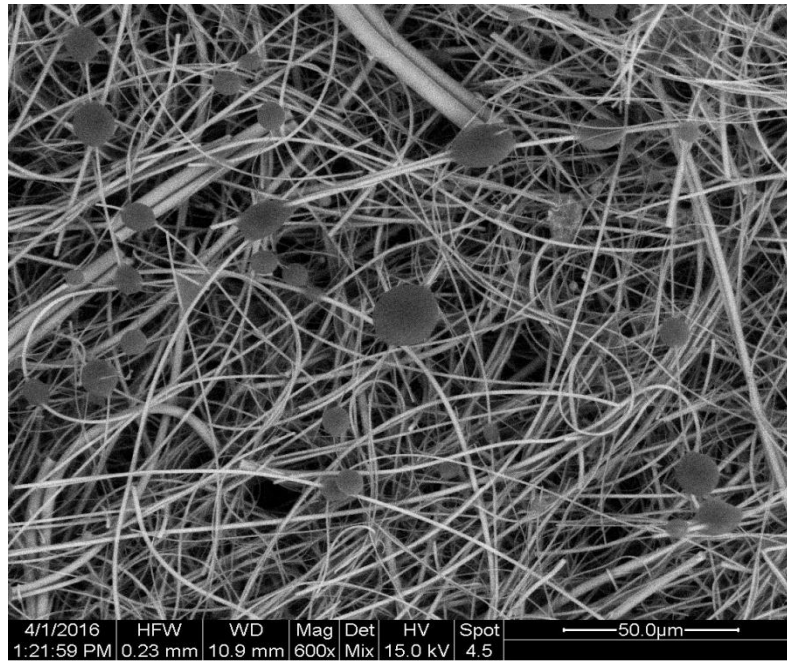
Εικόνα 9.18: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 1200x).



Εικόνα 9.19: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 600x).



Εικόνα 9.20: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).



Εικόνα 9.21: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 600x).

Παρακάτω παρατίθεται το μέγεθος κόκκων των εκπεμπομένων PM₁₀ σωματιδίων που υπολογίστηκε από τις παραπάνω φωτογραφίες των ειδών βιομάζας στο SEM και μια σχετική βιβλιογραφία (Πίνακας 9.14). Γενικά όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων PM₁₀ από καύση βιομάζας σε παλιές παραδοσιακές συσκευές καύσης, η αντίστοιχη βιβλιογραφία είναι σχεδόν ανύπαρκτη.

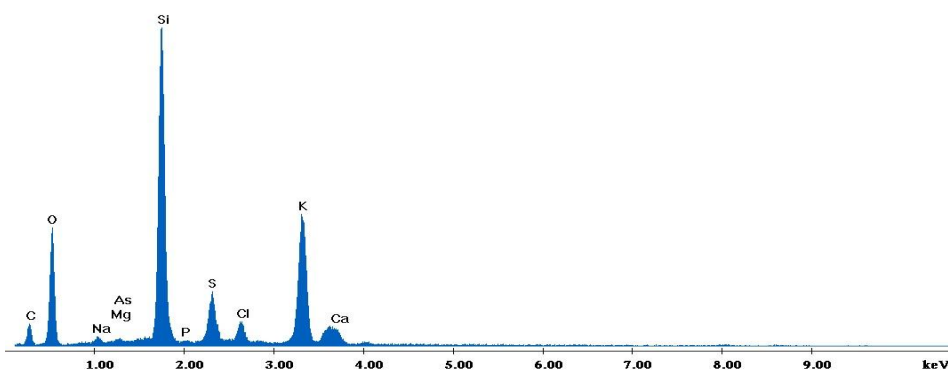
Πίνακας 9.14 : Ενδεικτικό μέγεθος κόκκων εκπεμπομένων PM₁₀ σωματιδίων διαφόρων ειδών βιομάζας σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε μm.

Είδος βιομάζας	Εργαστηριακές συνθήκες_ 20% O ₂	Εργαστηριακές συνθήκες_ 13% O ₂	Σόμπες Pellet	Τζάκι
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	30	17,5	15	
Ελιά	26	18	16	
100% Ελάτη	220	120	50	
Μπρικέτα	55	28		35
Ξύλο δρυός	30	10		20
(Kyritsis, 2001)			16,4-96	

9.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ **9.7.1 ΗΜΠΟΣΟΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ SEM-EDAX**

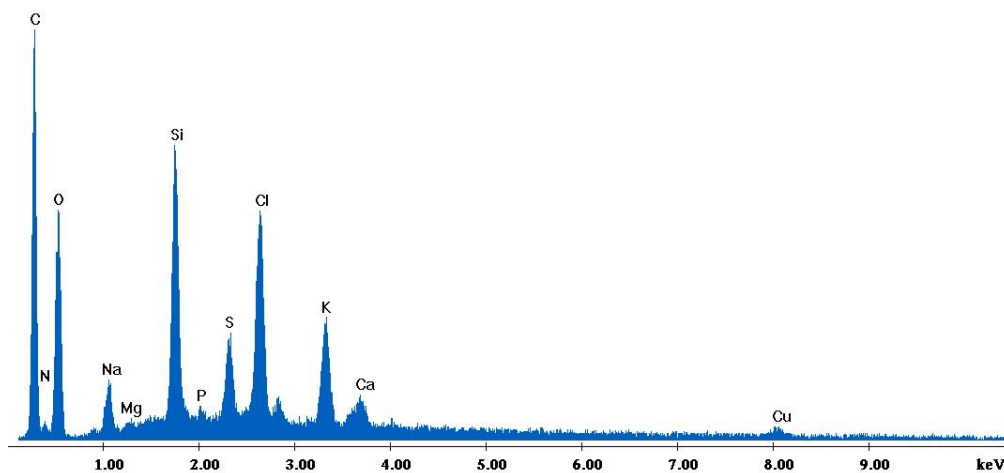
Στις εικόνες 9.22-9.25 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ημιποσοτικά αποτελέσματα των μετάλλων από ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε διάφορα είδη βιομάζας για όλες τις συνθήκες καύσης.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



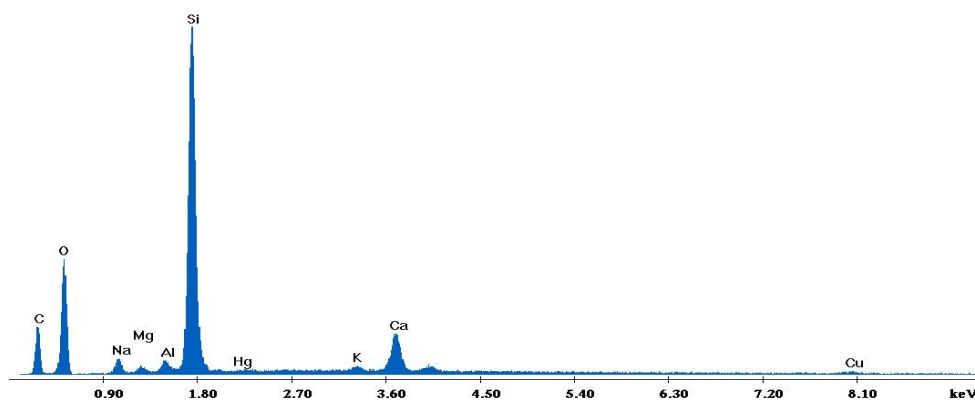
***Εικόνα 9.22:** Ανάλυση EDX της εικόνας SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂*

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

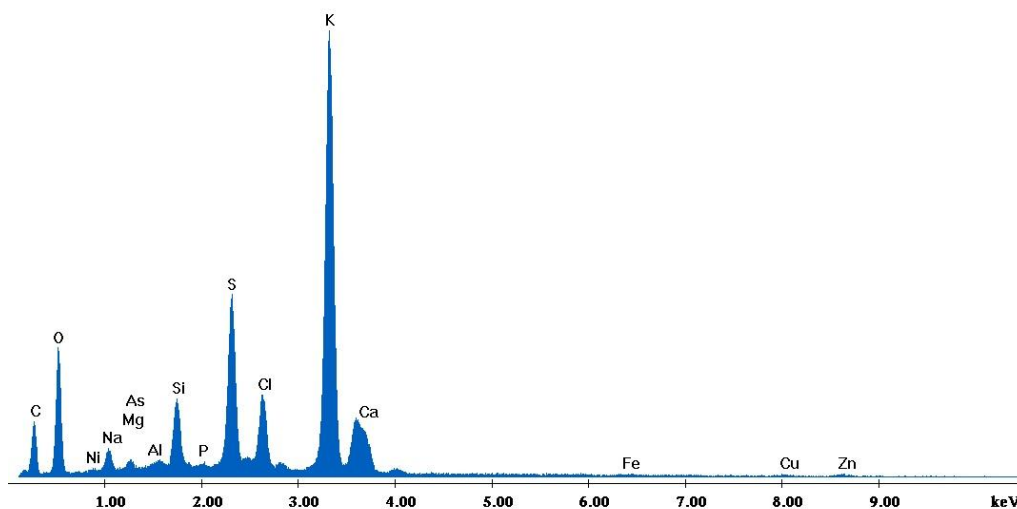


Εικόνα 9.23: Ανάλυση EDX της εικόνας SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 9.24: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με σόμπα pellet (μεγέθυνση 2400x).



Εικόνα 9.25: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 1200x).

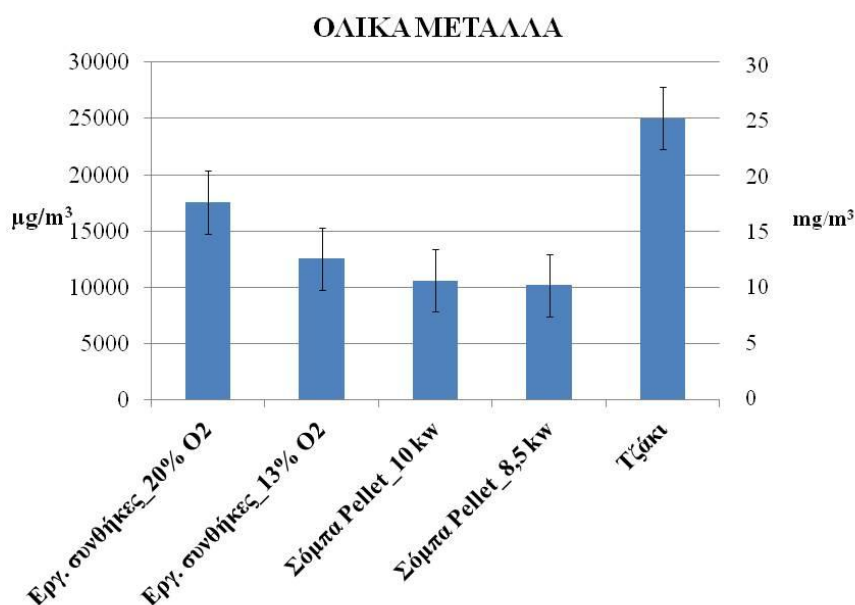
Παρατηρούμε ότι τα μέταλλα που έχουν επικαθίσει στα φίλτρα έπειτα από την καύση της βιομάζας δεν εμφανίζονται όλα στα αποτελέσματα του SEM-EDX. Ο λόγος είναι ότι κάποια από αυτά τα μέταλλα βρίσκονται σε ιχνοποσότητες στις εκπομπές των σωματιδίων και το συγκεκριμένο όργανο δεν έχει τόσο μεγάλη διακριτική ικανότητα (6nm), ώστε να είναι σε θέση να προσδιορίσει ιχνοστοιχεία αυτών και να ανιχνευτούν από το SEM-EDX. Το SEM-EDX ανίχνευσε στοιχεία όπως Si, O, C, Ca, Na, K, Al, Mg, Cl, S, P τα οποία εκπέμπονται μέσω της καύσης της βιομάζας και οι συγκεντρώσεις τους διαφέρουν ανάλογα με το είδος της βιομάζας αλλά και της συνθήκες καύσης τους (εικόνες 9.22-9.25).

Στην εικόνα 9.22 παρατηρούμε την παρουσία σε μεγάλο βαθμό του πυριτίου και σε πολύ μικρότερο ποσοστό του άνθρακα σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂, ενώ το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στην εικόνα 9.23 σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂, όπου κυριαρχεί ο άνθρακας. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη διάρκεια μιας ατελούς καύσης της βιομάζας λαμβάνει χώρα μια σειρά από φυσικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την μη πλήρη διαλυτοποίηση των ουσιών. Κατά

τη διάρκεια της καύσης της βιομάζας, δημιουργούνται κρυσταλλικές πυριτικές ενώσεις σε διάφορες αναλογίες, με μικρές ποσότητες από υαλώδες υλικό. Η χαμηλή θερμοκρασία τήξης των πυριτικών την καθιστά υπεύθυνη για το σχηματισμό πυριτικών ενώσεων. Συνεπώς, ο σχηματισμός αυτών των πυριτικών ενώσεων επηρεάζει τον μετασχηματισμό και την απελευθέρωση των αλκαλικών μετάλλων στην αέρια φάση και επακόλουθα το κλάσμα σχηματισμού των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό η ανάκτηση της συγκέντρωσης των μετάλλων καθίσταται αδύνατη και απαιτεί πιο αποτελεσματικές και δραστικές μεθόδους, όπως είναι η διαδικασία της χώνευσης, προκειμένου να γίνει ο υπολογισμός της. Επίσης, στην εικόνα 9.25 παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση καλίου στην μπρικέτα, γεγονός που έχει να κάνει με το ποσοστό περιεκτικότητάς της σε κάλιο.

9.7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στο σχήμα 9.5 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων (Ca, Na, K, Cr, Ni, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, Hg και As) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ που ανακτήθηκαν με τη μέθοδο της χώνευσης σε αυτόκλειστο όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 8 για όλες τις συνθήκες καύσεις.



Σχήμα 9.5: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των ολικών μετάλλων στα PM_{10} σωματίδια σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$, μετά την επεξεργασία των φίλτρων με τη μέθοδο της χώνευσης σε αυτόκλειστο.

Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια, η συγκέντρωση των μετάλλων είναι υψηλότερη από αυτή με 13% O₂ (17 έναντι 12 mg/m³). Στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW οι συγκεντρώσεις είναι γύρω στα 10 mg/m³ σε αντίθεση με το τζάκι που είχε την υψηλότερη συγκέντρωση από όλες τις συνθήκες φτάνοντας τα 25 mg/m³ (πίνακας 9.26).

Στον πίνακα 9.15 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων όλων των στοιχείων που μελετήθηκαν για όλες τις συνθήκες καύσης. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS), στο φασματόμετρο ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) και στο φασματόμετρο μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Στο AAS μελετήθηκαν τα εξής στοιχεία: Ca, Na, K, στο ICP-OES τα: Cr, Ni, Cu, Fe, Mg, Mn και Zn και στο ICP-MS μελετήθηκαν ο Hg και το As διότι οι συγκεντρώσεις τους ήταν πολύ χαμηλές.

Πίνακας 9.15: Μέσος όρος και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων σε mg/m^3 για όλες τις συνθήκες καύσης.

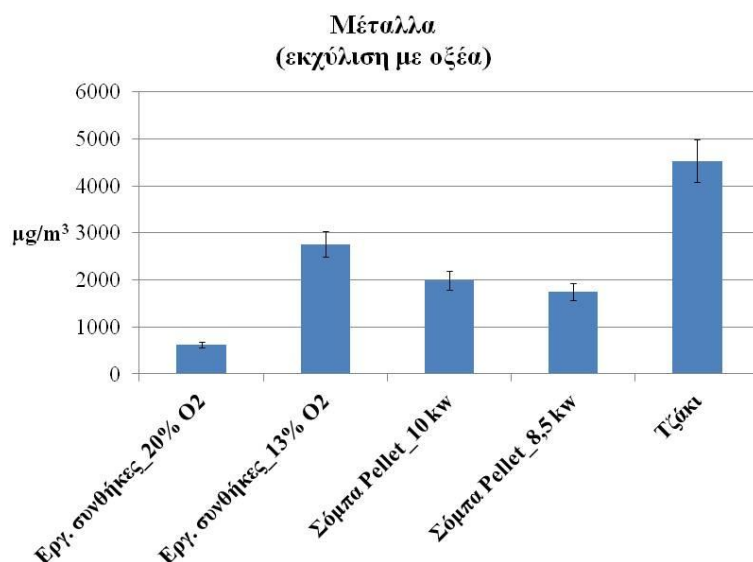
mg/m^3	Ca	Na	K	Cr	Ni	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Hg ($\mu\text{g/m}^3$)	As ($\mu\text{g/m}^3$)
Εργ. συνθήκες_20%	6,23 $\pm 0,63$	3,24 $\pm 0,66$	4,32 $\pm 0,55$	0,32 $\pm 0,03$	0,22 $\pm 0,05$	0,10 $\pm 0,02$	2,45 $\pm 0,41$	0,31 $\pm 0,07$	0,05 $\pm 0,01$	0,31 $\pm 0,05$	2,65 $\pm 0,55$	2,11 $\pm 0,24$
Εργ. συνθήκες_13%	4,32 $\pm 0,44$	2,44 $\pm 0,45$	3,17 $\pm 0,52$	0,24 $\pm 0,05$	0,17 $\pm 0,03$	0,03 $\pm 0,01$	1,53 $\pm 0,34$	0,39 $\pm 0,02$	0,04 $\pm 0,01$	0,22 $\pm 0,08$	2,43 $\pm 1,09$	2,05 $\pm 0,83$
Σόμπα Pellet_10 kW	3,56 $\pm 0,51$	2,02 $\pm 0,15$	2,75 $\pm 0,45$	0,17 $\pm 0,02$	0,14 $\pm 0,01$	0,02 $\pm 0,004$	1,50 $\pm 0,10$	0,26 $\pm 0,27$	0,04 $\pm 0,02$	0,16 $\pm 0,02$	1,84 $\pm 0,37$	1,63 $\pm 0,39$
Σόμπα Pellet_8,5 kW	3,35 $\pm 0,53$	2,34 $\pm 0,54$	2,53 $\pm 0,53$	0,16 $\pm 0,01$	0,12 $\pm 0,03$	0,02 $\pm 0,02$	1,33 $\pm 0,37$	0,20 $\pm 0,03$	0,04 $\pm 0,02$	0,09 $\pm 0,01$	1,89 $\pm 0,59$	1,76 $\pm 0,50$
Τζάκι	6,37 $\pm 0,60$	4,47 $\pm 0,42$	6,15 $\pm 0,51$	0,78 $\pm 0,17$	0,49 $\pm 0,12$	0,23 $\pm 0,05$	4,94 $\pm 0,66$	0,87 $\pm 0,34$	0,12 $\pm 0,02$	0,59 $\pm 0,16$	6,80 $\pm 2,45$	4,71 $\pm 1,43$

Από τον πίνακα 9.15 προκύπτει ότι στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ σημειώνεται μια υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με αυτή των σομπών pellet. Η διαδικασία χώνευσης των φίλτρων για την πλήρη διαλυτοποίησή τους με σκοπό την ανάκτηση όλων των μετάλλων αποδείχτηκε ως η αποτελεσματικότερη μέθοδος, ακόμη και σε συνθήκες ατελούς καύσης όπως είναι οι εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ και το τζάκι. Απ'ότι διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα, η παραλαβή των μετάλλων από τα φίλτρα είναι σχεδόν ποσοτική, σε σύγκριση με την εκχύλιση που αναφέρεται παρακάτω. Οι συγκεντρώσεις των σομπών pellet και της εργαστηριακής συνθήκης με 13% O₂ είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, γεγονός που δείχνει ότι οι συνθήκες στο εργαστήριο προσομοίασαν τις πραγματικές. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του τζακιού που αποτελεί ένα μέσο ατελούς καύσης σημειώθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθήκες, ακόμη και αυτών της εργαστηριακής συνθήκης με 20% O₂, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε (μόνον μπρικέτα και ξύλο δρυός, σε αντίθεση με το εργαστήριο που χρησιμοποιήθηκαν και τα pellets) αλλά και οι μη ελεγχόμενες συνθήκες που επικρατούν στο τζάκι σε αντίθεση με αυτές που εφαρμόζονται στο εργαστήριο, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη συνολική συγκέντρωση των μετάλλων.

Από τον παραπάνω πίνακα 9.15 διαπιστώνεται ότι για κάθε συνθήκη καύσης οι όποιες μεταβολές παρουσιάζονται μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων έχουν να κάνουν καθαρά με το είδος της βιομάζας και τη σύστασή του σε αυτά τα μέταλλα. Επιπλέον παρατηρείται μία αυξημένη συγκέντρωση Ca, Na, K και Fe, γεγονός που έχει να κάνει πρωτίστως με τη σύσταση σε αυτά τα στοιχεία των ειδών βιομάζας και δευτερευόντως με τα εδάφη στα οποία βρίσκονται και αναπτύσσονται τα διάφορα είδη δέντρων απ'όπου προέρχεται και η βιομάζα που χρησιμοποιούμε. Η ολόενα και περισσότερο χρήση λιπασμάτων ενισχύει την όποια συγκέντρωσή τους σε αυτά τα μέταλλα. Τα υπόλοιπα μέταλλα μετρούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ακόμη και σε συνθήκες πλήρους καύσης, και αυτό συμβαίνει γιατί η συγκέντρωση των στοιχείων αυτών στα είδη της βιομάζας είναι μικρή, αλλά και γιατί δεν υπάρχουν ισχυροί εξωτερικοί παράγοντες που να επηρεάζουν άμεσα τη συγκέντρωση αυτών στα είδη της βιομάζας κατά την καύση τους.

9.7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ ΜΕ ΟΞΕΑ

Η μέθοδος της εκχύλισης των φίλτρων σε λουτρό υπερήχων ακολουθήθηκε για την ανάκτηση των μετάλλων όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 8.4.1 για όλες τις συνθήκες καύσης. Στο σχήμα 9.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ που προέκυψαν.



Σχήμα 9.6: Μέσος όρος των μετάλλων σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με τη μέθοδο της εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων.

Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια, η συγκέντρωση των μετάλλων είναι χαμηλότερη από αυτή με 13% O₂ (627,32 έναντι 2765,41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW οι συγκεντρώσεις είναι 1991,99 και 1748,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα σε αντίθεση με το τζάκι που είχε την υψηλότερη συγκέντρωση από όλες τις συνθήκες φτάνοντας τα 4550,09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Σχήμα 9.8). Αυτό συμβαίνει καθώς η καύση με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων είναι ατελής και ορισμένες ενώσεις που παράγονται είναι δύσκολο να διαλυθούν με τη διαδικασία της όξινης εκχύλισης, η οποία όμως δεν παύει να είναι μια γρήγορη αλλά όχι πάντα αποτελεσματική μέθοδος για αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στους πίνακες 9.16-9.18 που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων όλων των μετάλλων που μελετήθηκαν για όλες τις συνθήκες καύσης. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS), στη φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου

πλάσματος (ICP-MS) και στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES). Στην AAS μελετήθηκαν τα εξής στοιχεία: Ca, Na, K ενώ στην ICP-OES τα εξής: Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu και Cd καθώς οι συγκεντρώσεις τους ήταν χαμηλότερες. Τέλος, στο ICP-MS μετρήθηκαν τα εξής στοιχεία: Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb.

Πίνακας 9.16: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων:

Ca, Na, K με την AAS σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ca	Na	K
Εργ. συνθήκες_20%	265,77±39,31	149,74±14,45	56,43±5,49
Εργ. συνθήκες_13%	626,52±128,55	698,28±175,99	1141,44±97,52
Σόμπα Pellet_10 kW	403,57±98,88	386,70±110,76	953,35±106,78
Σόμπα Pellet_8,5 kW	339,93±95,03	328,46±56,57	828,33±141,47
Τζάκι	812,1±157,35	1331,8±231,88	1906,12±212,78

Πίνακας 9.17: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων

(Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd) με την ICP-OES σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fe	Mg	Zn	Al	Ba	Cu	Cd
Εργ. συνθήκες_20%	5,64 ±0,94	63,75 ±8,76	51,92 ±10,65	6,71 ±1,53	5,21 ±3,05	5,79 ±1,90	1,03 ±0,81
Εργ. Συνθήκες_13%	43,10 ±8,39	120,19 ±24,84	95,53 ±15,85	15,12 ±7,11	3,56 ±1,42	3,40 ±1,00	0,95 ±1,15
Σόμπα Pellet_10 kW	54,53 ±13,85	82,23 ±23,75	80,37 ±17,60	13,42 ±2,37	4,52 ±1,19	5,29 ±1,60	0,06 ±0,08
Σόμπα Pellet_8,5 kW	57,66 ±13,02	71,66 ±15,08	77,82 ±16,32	21,22 ±13,85	6,10 ±5,90	5,42 ±2,80	0,06 ±0,05
Τζάκι	45,57 ±17,72	226,85 ±29,20	146,07 ±30,43	17,77 ±2,14	4,17 ±0,93	10,02 ±0,99	0,17 ±0,28

Πίνακας 9.18: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων **Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg, Pb** με την ICP-MS σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr	Mn	Co	Ni	As	Hg	Pb
Εργ. συνθήκες_20%	1,79 ±0,94	0,53 ±0,25	0,28 ±0,22	1,41 ±1,99	1,81 ±2,46	2,07 ±1,58	4,96 ±3,61
Εργ. συνθήκες_13%	2,81 ±0,54	0,64 ±0,54	0,30 ±0,19	0,86 ±0,60	1,43 ±1,44	1,53 ±1,10	6,84 ±3,55
Σόμπα Pellet_10 kW	2,45 ±0,27	0,55 ±0,37	0,18 ±0,16	0,40 ±0,39	0,24 ±0,06	1,19 ±0,50	2,94 ±1,58
Σόμπα Pellet_8,5 kW	2,63 ±0,97	0,45 ±0,40	0,48 ±1,17	1,77 ±3,24	0,18 ±0,09	1,03 ±0,93	5,55 ±10,43
Τζάκι	10,87 ±4,79	1,48 ±1,44	0,09 ±0,07	3,89 ±1,51	0,97 ±0,36	6,57 ±1,75	9,94 ±8,72

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι στις σόμπες pellet σημειώνεται μια υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με αυτή στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 . Το γεγονός ότι η καύση είναι σχεδόν πλήρης καθιστά τη συλλογή όλων των μετάλλων αποτελεσματικότερη χωρίς απώλειες κατά τη διαδικασία της καύσης.

Στον πίνακα 9.19 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων που προσδιορίστηκαν στη μελέτη αυτή με τη μέθοδο της έκπλυσης με οξέα (πίνακες 9.16-9.18) και με τη μέθοδο της χώνευσης (ολικά μέταλλα) (πίνακας 9.15) και οι αναλογίες τους για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά.

Πίνακας 9.19: Αναλογίες % του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των στοιχείων της μεθόδου εκχύλισης/ μέθοδο χώνευσης για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά.

	Άθροισμα μετάλλων (εκχύλιση) mg/m^3	Άθροισμα μετάλλων (χώνευση) mg/m^3	Άθροισμα (εκχύλιση)/ Άθροισμα (χώνευση) %
Εργ.συνθήκες_20%	0,606	17,57	3,5
Εργ.συνθήκες_13%	2,73	12,54	21,8
ΣόμπαPellet_10kW	1,97	10,61	18,6
ΣόμπαPellet_8,5kW	1,71	10,19	16,8
Τζάκι	4,50	25,01	18

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, τα ποσοστά των αναλογιών του συνόλου των συγκεντρώσεων κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα με εξαίρεση αυτά των

εργαστηριακών καύσεων με 20% O₂, όπου το ποσοστό του είναι πολύ μικρότερο σε σύγκριση με τις άλλες συνθήκες καύσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη καύση είναι ατελής και συνεπώς υπάρχει δυσκολία εκπλυσιμότητας των μετάλλων μετά τη διαδικασία καύσης της βιομάζας. Η δυσκολία αυτή επιφέρει μια ανακατανομή των μετάλλων σε μια κρυσταλλική δομή και τη δημιουργία δυσδιάλυτων πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα η έκπλυσή τους σε αυτή τη μορφή να είναι αρκετά δύσκολη, καθώς η δομή του κρυσταλλικού πλέγματος καταστρέφεται αποτελεσματικά από πολύ ισχυρό οξύ (βασιλικό νερό). Κρυσταλλικές ενώσεις Ca/Mg-πυριτικές, K/Al-πυριτικές και οξείδια του πυριτίου (SiO₂) δημιουργούνται σε διαφορετικές αναλογίες, με μικρές ποσότητες από άμορφο (υαλώδες) υλικό. Ο σχηματισμός πυριτικών επηρεάζει τον μετασχηματισμό και την απελευθέρωση των αλκαλικών μετάλλων στην αέρια φάση και επακόλουθα το κλάσμα σχηματισμού των σωματιδίων. Αλκαλικά μέταλλα σε πυριτικά ορυκτά έχουν χαμηλή διαλυτότητα σε όξινη εκχύλιση.

Στους πίνακες 9.20 και 9.21 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης των στοιχείων σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά μετά τη μέθοδο της χώνευσης και της εκχύλισης αντίστοιχα και γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλες μελέτες.

Πίνακας 9.20: Μέσος όρος συγκέντρωσης (%) των **Fe, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, As** για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά μετά τη μέθοδο χώνευσης, % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ και σύγκριση με άλλη μελέτη.

	Fe	Zn	Cu	Cr	Mn	Ni	As	TE(%)*	Schmidl et al., 2011
Εργ. συνθήκες_20%	1,60±0,27	0,20±0,03	0,07±0,01	0,21±0,02	0,03±0,005	0,15±0,03	0,003±0,0003	2,27	3,07
Εργ. συνθήκες_13%	1,64±0,37	0,23±0,08	0,03±0,01	0,25±0,06	0,05±0,01	0,18±0,03	0,003±0,001	2,38	2,38-3,27
Σόμπα Pellet_10 kW	2,47±0,16	0,27±0,03	0,03±0,01	0,28±0,03	0,07±0,03	0,23±0,02	0,002±0,001	3,35	2,38
Σόμπα Pellet_8,5 kW	2,78±0,77	0,19±0,03	0,04±0,04	0,33±0,03	0,08±0,04	0,26±0,05	0,003±0,001	3,68	3,27
Τζάκι	3,29±0,44	0,40±0,11	0,15±0,03	0,52±0,11	0,08±0,01	0,33±0,08	0,004±0,001	4,76	3,07

* Σύνολο στοιχείων: % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀.

Πίνακας 9.21: Μέσος όρος συγκέντρωσης (%) των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά μετά τη μέθοδο εκχύλισης και σύγκριση με άλλες μελέτες.

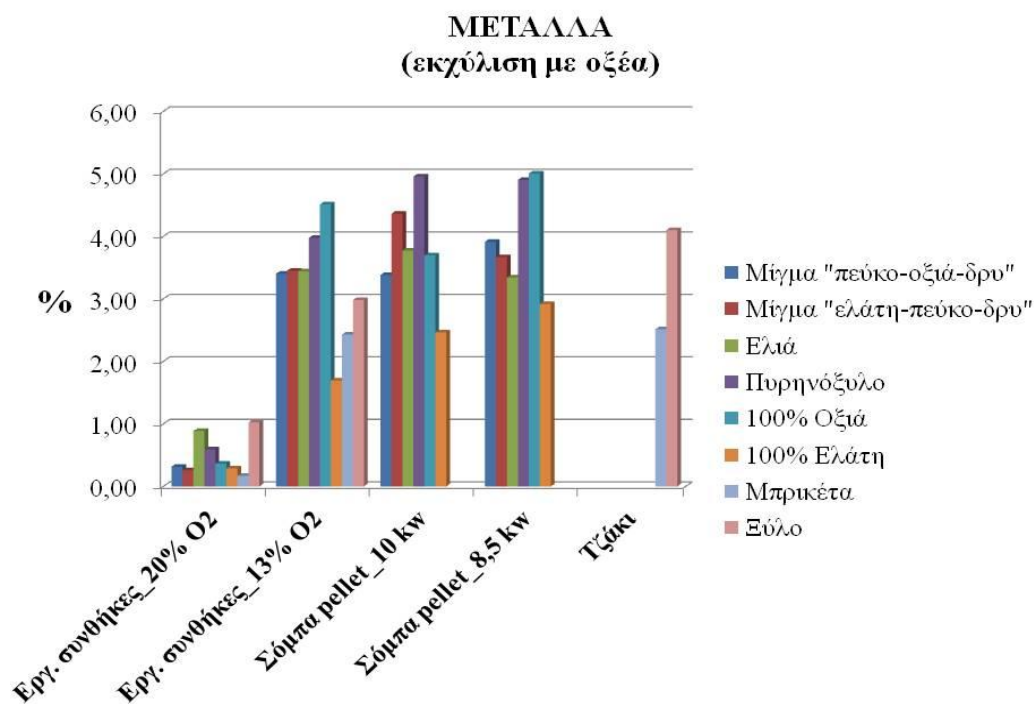
Είδος βιομάζας	Τρέχουσα μελέτη					Μέσος όρος	Schmidl et al., 2008	Fine et al., 2002	Schauer et al., 2001	Senior et al., 2000
	Εργ. συνθήκες 20%	Εργ. συνθήκες 13%	Σόμπα Pellet 10 kW	Σόμπα Pellet 8,5 kW	Τζάκι					
Στοιχείο	%	%	%	%	%		%	%	%	
Ca	0,17±0,04	0,67±0,15	0,67±0,29	0,71±0,28	0,54±0,17	0,55	0,032-0,378	NA	NA	
Na	0,10±0,01	0,75±0,20	0,64±0,40	0,69±0,19	0,89±0,11	0,61	0,0092-0,066	NA	0,09-0,18	
K	0,04±0,005	1,22±0,15	1,58±0,82	1,73±0,53	1,27±0,42	1,16	0,073-0,414	0,159-2,74	0,277-0,809	
Fe	0,004±0,001	0,05±0,01	0,09±0,03	0,12±0,04	0,03±0,01	0,058	0,0079-0,17	NA	0,001	
Mg	0,04±0,008	0,13±0,03	0,14±0,08	0,15±0,06	0,02±0,03	0,096	0,006-0,093	NA	NA	
Zn	0,03±0,007	0,10±0,02	0,13±0,06	0,16±0,05	0,10±0,04	0,10	0,0148-0,100	0,002-1,48	0,005-0,006	
Al	0,004±0,001	0,02±0,01	0,02±0,008	0,04±0,04	0,012±0,002	0,019	0,011-0,041	NA	0,0-0,006	
Ba	0,003±0,002	0,004±0,002	0,007±0,003	0,013±0,01	0,003±0,001	0,006	0,0003-0,0047	NA	0,0-0,002	
Cu	0,004±0,001	0,004±0,001	0,009±0,004	0,011±0,01	0,007±0,01	0,007	<0,0001-0,065	0,0018	0,0-0,001	
Cd	0,001±0,001	0,001±0,001	0,0001±0,0003	0,0001±0,0002	0,0001±0,0002	0,0005	<0,0003-0,0053	NA	0,0-0,002	
Cr	0,001±0,001	0,003±0,001	0,004±0,001	0,006±0,002	0,007±0,0002	0,0042	0,0157-0,052	NA	<LOD	
Mn	0,0004±0,0003	0,001±0,001	0,001±0,001	0,001±0,001	0,001±0,0006	0,0009	<0,0001-0,0187	0,0026	<LOD	
Co	0,0002±0,0001	0,0004±0,0002	0,0003±0,0003	0,001±0,002	0,0001±0,0002	0,0004	<0,0015-0,0038	NA	<LOD	
Ni	0,001±0,002	0,001±0,001	0,001±0,001	0,002±0,005	0,003±0,0001	0,0016	<0,0004-0,0131	NA	<LOD	
As	0,001±0,002	0,002±0,002	0,0004±0,0002	0,0004±0,0002	0,001±0,0003	0,001	<0,0010	NA	<LOD	
Pb	0,004±0,004	0,008±0,004	0,005±0,004	0,012±0,021	0,006±0,003	0,007	<0,001-0,0120	0,008-0,019	<LOD	
Hg*	0,003± 0,001 (0,09 ppm)	0,003±0,001	0,002±0,001	0,002±0,001	0,005±0,002	0,003	-	-	-	0,08-0,19 ppm

* Μέσος όρος συγκέντρωσης (%) στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ μετά τη μέθοδο χώνευσης.

Όπως φαίνεται στους πίνακες 9.26 και 9.27, όπου τα δεδομένα των πινάκων 9.21-9.24 υπολογίστηκαν σε % βασισμένα στις αντίστοιχες μάζες PM₁₀, για συγκριτικούς λόγους, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που βρέθηκαν μετά τις μεθόδους χώνευσης και εκχύλισης είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρονται σε άλλες μελέτες, (Schmidl et al., 2011; Schmidl et al., 2008; Fine et al., 2002; Schauer et al., 2001; Senior et al., 2000) παρόλο που οι συνθήκες καύσης και τα είδη της βιομάζας δεν είναι πάντα τα ίδια.

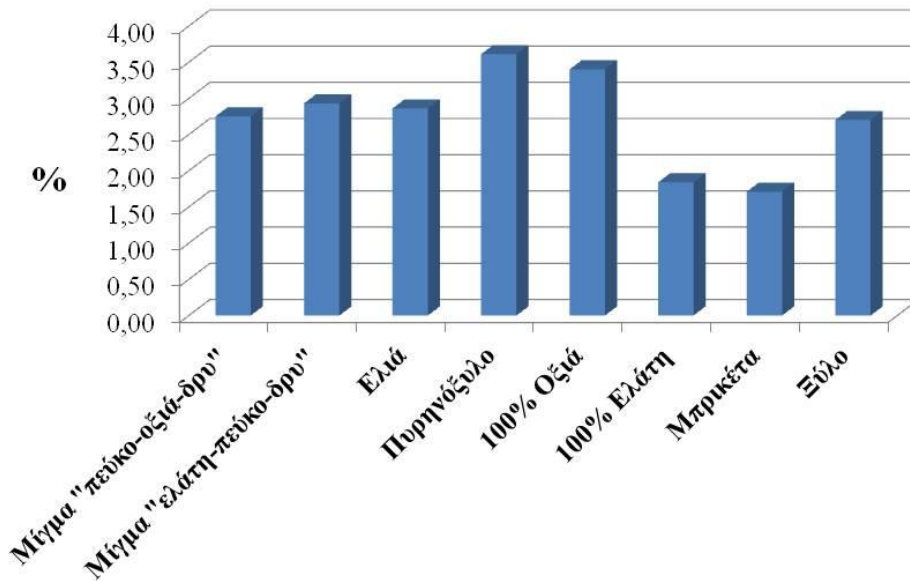
Στους πίνακες 9.22-9.26 που παρατίθενται στο παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, οι τυπικές αποκλίσεις και το εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg** και **Pb** σε όλες τις συνθήκες καύσης σε μg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά, μετά από έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

Στο σχήμα 9.7 (α) και (β) που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των μετάλλων (εκχύλιση με οξέα) σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀, για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά, αλλά και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.



(α)

ΜΕΤΑΛΛΑ
(εκχύλιση με οξέα)



(β)

Σχήμα 9.7: Ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των μετάλλων (εκχύλιση με οξέα) σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά (α) και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.

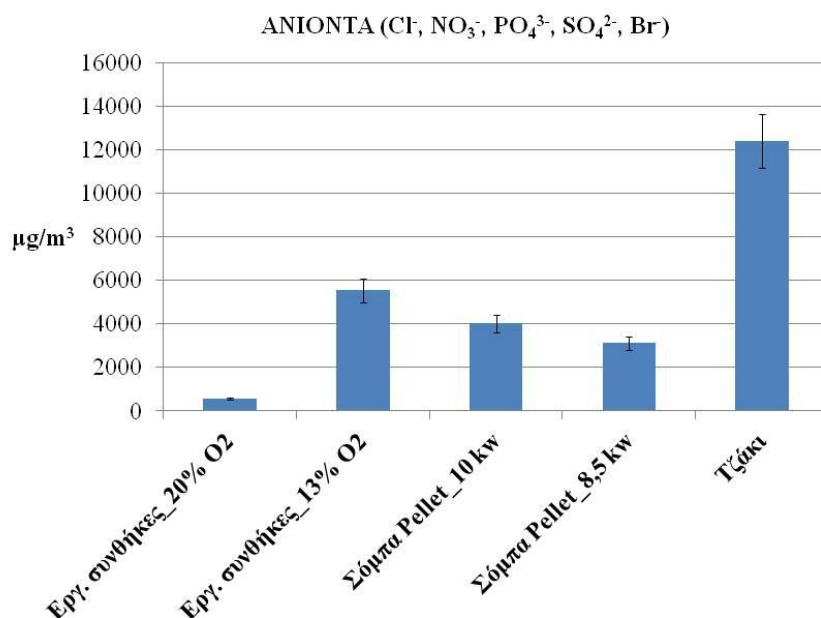
Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 το ξύλο είναι εκείνο που συγκεντρώνει το υψηλότερο ποσοστό σε μέταλλα σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη βιομάζας, ενώ στις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O_2 την υψηλότερη συγκέντρωση την εμφανίζει το pellet “100% Οξιά”. Στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW, το πυρηνόξυλο σημειώνει την μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλων και το pellet “100% Οξιά” αντίστοιχα. Τέλος, όσον αφορά το τζάκι το ξύλο είναι εκείνο που συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με την μπρικήτα. Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 , τα μέταλλα παρουσιάζουν τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τις υπόλοιπες συνθήκες καύσης και αυτό συμβαίνει καθώς η καύση αυτή είναι ατελής και τα μέταλλα δεν εκχυλίζονται εύκολα μετά τη διαδικασία καύσης της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα σχηματίζονται δυσδιάλυτες πυριτικές ενώσεις που επηρεάζουν τον μετασχηματισμό και την απελευθέρωση των

αλκαλικών μετάλλων στην αέρια φάση και επακόλουθα το κλάσμα σχηματισμού των σωματιδίων και δυσχεραίνουν τη διαλυτότητά τους στην όξινη εκχύλιση. Είδη όπως η ελιά και το pellet “100% ελάτη” παρουσιάζουν από τις λιγότερες συγκεντρώσεις μετάλλων γεγονός που οφείλεται και στην καθαρότητά τους ως καύσιμα προερχόμενα από φυσικές πρώτες ύλες ξυλείας χωρίς προσμίξεις όπως: χρωστική ουσία, κόλλα, βερνίκι, χρώμα, αλάτι και άμμο, συντηρητικά ξύλου και άλλες ακαθαρσίες. Συμπερασματικά θα έλεγε λοιπόν κανείς ότι και στις συγκεντρώσεις των μετάλλων, πλην των σωματιδίων PM₁₀, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο το είδος της βιομάζας όσο και οι συνθήκες καύσης του καθώς ένα ενδεδειγμένο σύστημα καύσης επιφέρει και καλύτερα αποτελέσματα.

9.8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Τα ανιόντα μελετήθηκαν σε αυτή τη μελέτη καθώς τα οξείδια αζώτου και θείου συμβάλλουν σημαντικά στην δημιουργία της όξινης βροχής και έχουν άμεσες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (προβλήματα σε άτομα με άσθμα, μεταβάλλουν τη διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα των προσροφημένων μετάλλων, κ.α.). Τα θειικά και νιτρικά άλατα που εγκλωβίζονται στα σωματίδια φέρουν άμεσες επιπτώσεις στα φυτικά και ζωικά είδη και τα οικοσυστήματα (Grantz et al., 2003). Τα σωματίδια μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα εναποτίθενται στην επιφάνεια των φυτών και των δένδρων, σε υδατικά συστήματα και στο έδαφος. Οι επιπτώσεις τους στα έμβια όντα και τα οικοσυστήματα είναι ανάλογα του μεγέθους, της σύστασης και της περιεκτικότητας σε προσροφημένα τοξικά μέταλλα, οργανικές ουσίες, θειικά και νιτρικά άλατα.

Η μέθοδος της εκχύλισης των φίλτρων με λουτρό υπερήχων ακολουθήθηκε για την ανάκτηση των υδατοδιαλυτών ανιόντων όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 8 για όλες τις συνθήκες καύσεις. Στο σχήμα 9.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ανιόντων σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και οι τυπικές αποκλίσεις τους.



Σχήμα 9.8: Μέσος όρος των υδατοδιαλυτών ανιόντων με τυπική απόκλιση σε µg/m³ με τη μέθοδο της εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων.

Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια, η συγκέντρωση των ανιόντων είναι κατά πολύ χαμηλότερη από αυτή με 13% O₂ (572,11 έναντι 5543,48 µg/m³). Στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW οι συγκεντρώσεις είναι 4032,12 και 3114,03 µg/m³ αντίστοιχα σε αντίθεση με το τζάκι που είχε την υψηλότερη συγκέντρωση από όλες τις συνθήκες φτάνοντας τα 12380,75 µg/m³. Οι συγκεντρώσεις στις συνθήκες καύσης αυτές έχουν την ίδια τάση με αυτές του σχήματος 9.8, όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μετά από εκχύλιση των φίλτρων. Η τάση αυτή σημειώνεται καθώς η καύση με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων είναι ατελής και ορισμένες ενώσεις που παράγονται είναι δύσκολο να διαλυθούν με τη διαδικασία της όξινης εκχύλισης η οποία όμως αποτελεί μια γρήγορη μέθοδο προκειμένου να γίνει μια πρώτη εκτίμηση.

Στον πίνακα 9.27 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων όλων των ανιόντων που μελετήθηκαν για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά, το άθροισμά τους, το % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ και η σύγκρισή τους με άλλη μελέτη.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον ιοντικό χρωματογράφο (IC) και μελετήθηκαν τα εξής ανιόντα: Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Br⁻.

Πίνακας 9.27: Μέσος όρος και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- με τον IC σε mg/m^3 , το άθροισμά τους για όλες τις συνθήκες καύσης, το % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} και σύγκριση με άλλη μελέτη.

mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-	Sum	TE(%)*	Schmidl et al., 2011
Εργ. συνθήκες_20%	0,089 ±0,02	0,245 ±0,05	0,094 ±0,03	0,100 ±0,02	0,045 ±0,01	0,57	0,37	0,74-6,10
Εργ. συνθήκες_13%	0,469 ±0,06	0,231 ±0,06	4,031 ±0,50	0,349 ±0,06	0,461 ±0,07	5,54	5,93	5,9-8,2
Σόμπα Pellet_10 kW	0,346 ±0,05	0,131 ±0,05	2,940 ±0,28	0,237 ±0,05	0,378 ±0,06	4,03	6,67	5,9-8,2
Σόμπα Pellet_8,5 kW	0,266 ±0,04	0,124 ±0,06	2,292 ±0,43	0,193 ±0,07	0,236 ±0,06	3,11	6,50	5,9-8,2
Τζάκι	2,883 ±0,58	0,508 ±0,13	7,826 ±1,07	0,623 ±0,12	0,540 ±0,17	12,38	8,25	1,21-5,30

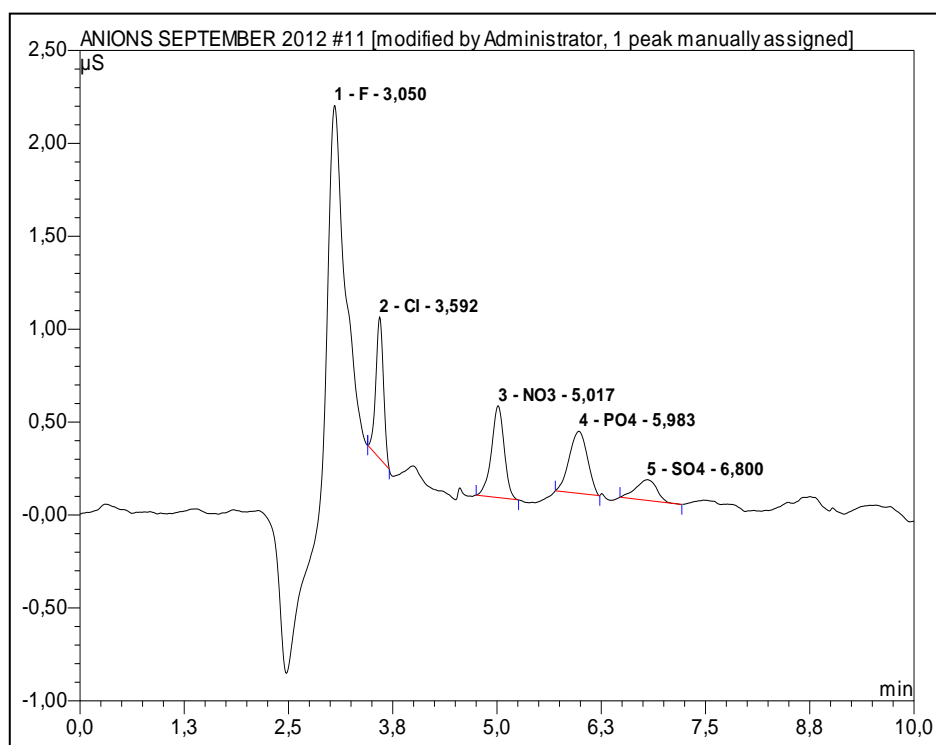
* Σύνολο στοιχείων: % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} .

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούνται πιο αναλυτικά ως προς το καθένα ανιόν οι συγκεντρώσεις στις διάφορες συνθήκες καύσης. Όπως ειπώθηκε και για το σχήμα 9.9, οι εργαστηριακές συνθήκες με 13% O_2 σημειώνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές με 20% O_2 και πέραν της διαδικασίας εκχύλισης των φίλτρων, όσον αφορά τα ανιόντα παίζουν σημαντικό ρόλο οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της βιομάζας ξύλου καθώς επηρεάζουν το περιεχόμενο και την συγκέντρωση των εκπομπών. Διαπιστώνεται ότι για κάθε συνθήκη καύσης οι όποιες μεταβολές παρουσιάζονται μεταξύ των συγκεντρώσεων των ανιόντων έχουν να κάνουν καθαρά με το είδος της βιομάζας και τη σύστασή του σε αυτά τα στοιχεία. Αυτό που επίσης παρατηρείται είναι η υψηλή συγκέντρωση των φωσφορικών, η παρουσία των οποίων σημειώθηκε και μέσα από τα ημιποσοτικά αποτελέσματα του SEM-EDX και δικαιολογείται από την ολοένα και περισσότερο χρήση φωσφορικών λιπασμάτων. Τα υπόλοιπα υδατοδιαλυτά ανιόντα έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις ακόμη και σε συνθήκες πλήρους καύσης, και αυτό γιατί τόσο η σύσταση των στοιχείων αυτών στα είδη της βιομάζας, όσο και η εκχυλισιμότητά τους, είναι μικρές, όσο και γιατί δεν υπάρχουν ουσιαστικοί εξωτερικοί παράγοντες που να επηρεάζουν άμεσα τη

συγκέντρωση αυτών στα είδη της βιομάζας κατά την καύση τους.

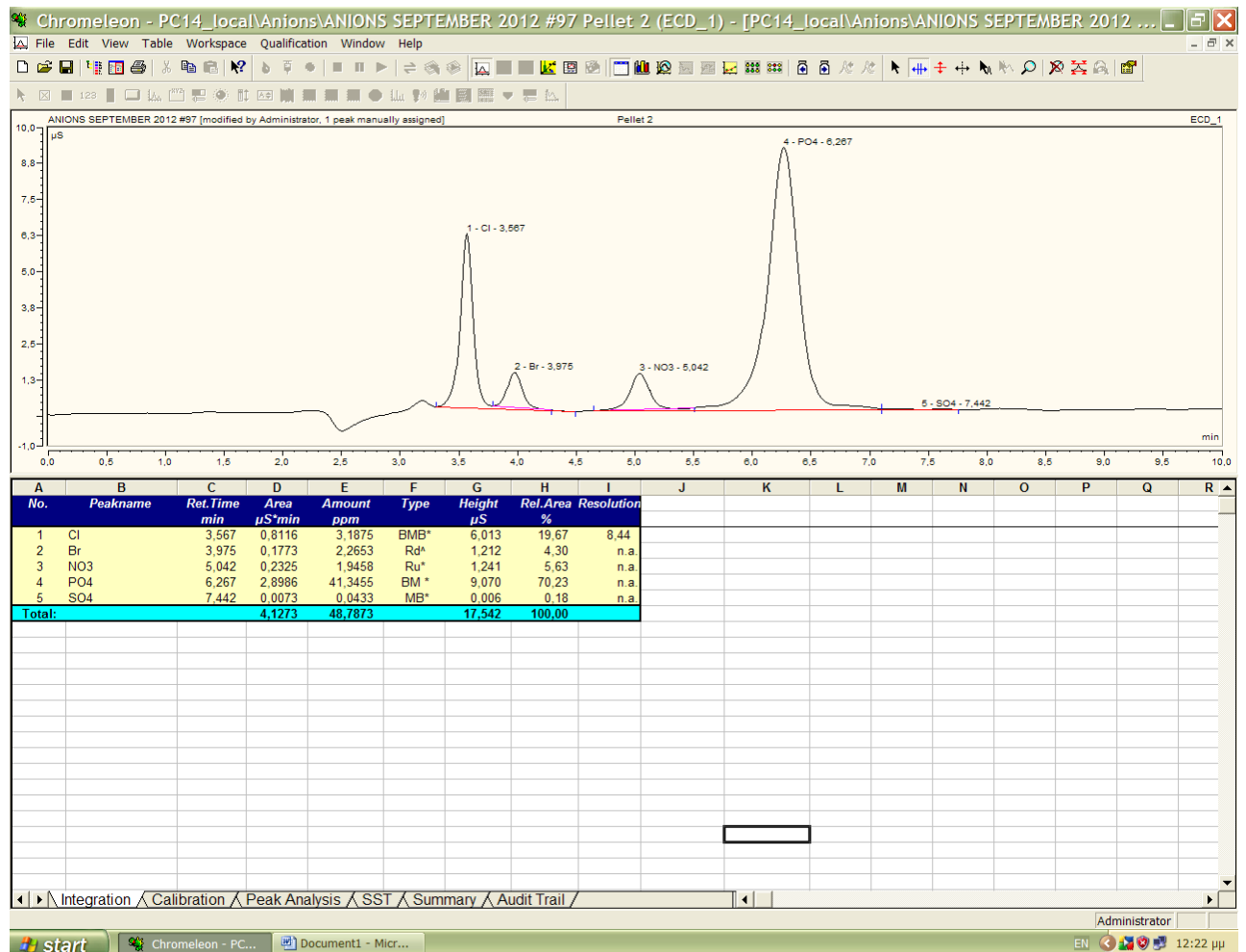
Τα δεδομένα του πίνακα 9.27 υπολογίστηκαν σε % βασισμένα στις αντίστοιχες μάζες PM₁₀, για συγκριτικούς λόγους και είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρονται σε άλλη μελέτη (Schmidl et al., 2011) παρόλο που οι συνθήκες καύσης και τα είδη της βιομάζας δεν είναι πάντα τα ίδια.

Στο σχήμα 9.9 που ακολουθεί παρατίθενται ενδεικτικά δύο χρωματογραφήματα ειδών βιομάζας σε διαφορετικές συνθήκες καύσης.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount ppm	Type
1	3,05	F	2,441	0,756	52,99	1,914	BM *
2	3,59	Cl	1,226	0,454	31,83	1,784	MB*
3	5,02	NO3	0,541	0,101	7,09	0,847	BMB*^
4	5,98	PO4	0,334	0,082	5,78	1,176	BMB*
5	6,80	SO4	0,113	0,033	2,31	0,194	BMB*
Total:			4,656	1,427	100,00	5,915	

(α)

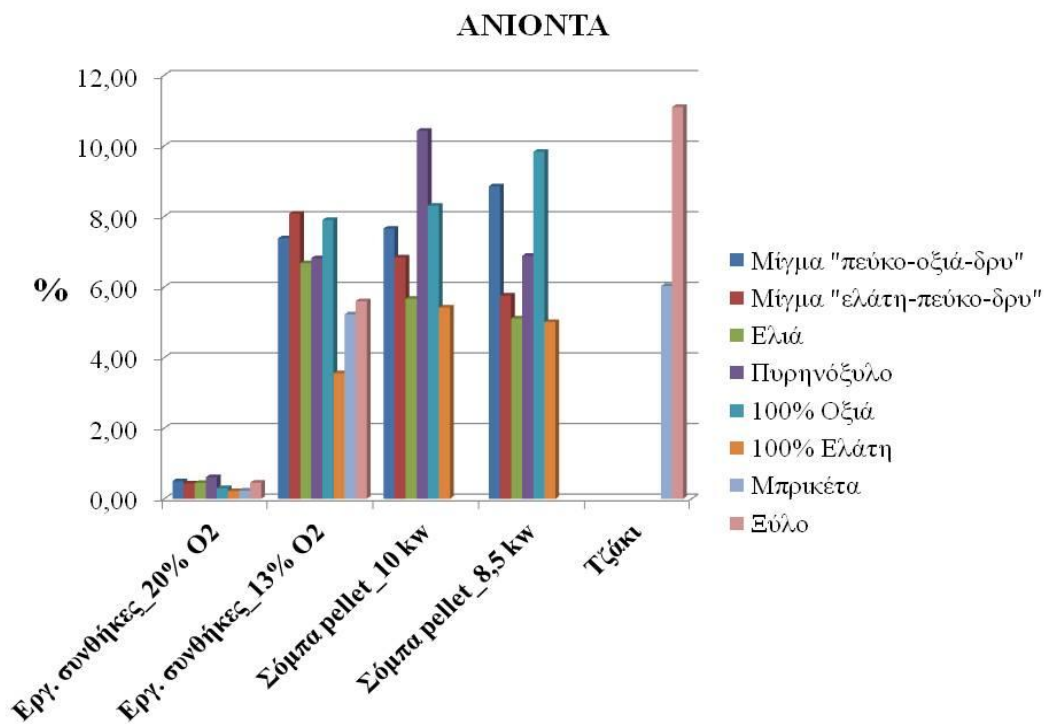


(β)

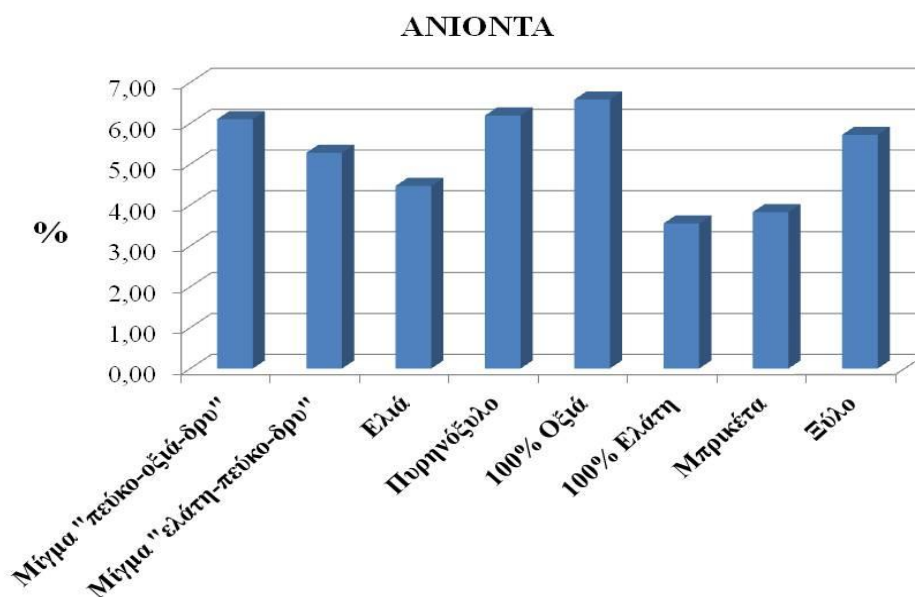
Σχήμα 9.9: Χρωματογραφήματα των “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια (α) και του pellet “πέυκο-οξιά-δρυ” σε σόμπα pellet των 10 kW (β).

Στους πίνακες 9.28-9.32 που παρατίθενται στο παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, οι τυπικές αποκλίσεις και το εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: **Cl⁻**, **NO₃⁻**, **PO₄³⁻**, **SO₄²⁻**, **Br⁻** σε όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Στο σχήμα 9.10 (α) και (β) που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των ανιόντων σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀, για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά, αλλά και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.



(α)



(β)

Σχήμα 9.10: Ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των ανιόντων σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά (α) και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ οι συγκεντρώσεις των ειδών βιομάζας είναι κατά πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθήκες καύσης και αυτό συμβαίνει διότι οι συνθήκες αυτές αποτελούν μια ατελή καύση που έχει σαν αποτέλεσμα τα ανιόντα να μην εκχυλίζονται εύκολα μετά τη διαδικασία καύσης της βιομάζας. Οι συγκεντρώσεις των ανιόντων μεταξύ των διαφόρων ειδών βιομάζας κυμαίνονται σε αρκετά κοντινά επίπεδα σε κάθε συνθήκη καύσης αλλά και στο σύνολο των διαφορετικών συνθηκών καύσης. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, είδη όπως η ελιά και το “pellet 100% ελάτη” αποτελούν καθαρούς τύπους βιομάζας, χωρίς προσμίξεις και άλλες συνθετικές ουσίες και επιπλέον εμφανίζουν από τις πιο χαμηλές συγκεντρώσεις σε καύση σε σόμπα pellet που υποδηλώνει ότι ένα ενδεδειγμένο σύστημα καύσης επιφέρει και καλύτερα αποτελέσματα. Καταλήγοντας θα έλεγε κανείς ότι στις συγκεντρώσεις των ανιόντων, όπως και σε αυτές των μετάλλων και γενικότερα των σωματιδίων PM₁₀, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο το είδος της βιομάζας όσο και οι συνθήκες καύσης του.

9.9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού των μορφών άνθρακα (ολικός, οργανικός, ανόργανος και στοιχειακός) περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 8.12 και στον παρακάτω πίνακα 9.33 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων όλων των μορφών άνθρακα που μελετήθηκαν για όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m³. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-VCSH) και στον αναλυτή στοιχειακού άνθρακα (CHN-800 elemental analyzer).

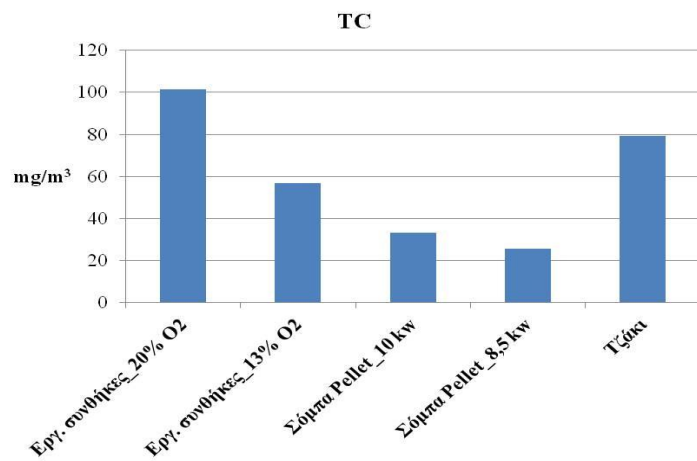
Ο ανόργανος άνθρακας που μετρήθηκε σύμφωνα και με το Ευρωπαϊκό πρότυπο 13137:2001 σε όλα τα είδη της βιομάζας και σε όλες τις συνθήκες καύσης βρέθηκε να είναι μηδενικός καθότι κατά την καύση της βιομάζας λαμβάνει χώρα η πλήρης οξείδωση του οργανικού μέρους του καυσίμου σε CO₂ και H₂O που στη συνέχεια ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

Συνεπώς, ο ολικός άνθρακας ισούται με το άθροισμα του οργανικού άνθρακα και του στοιχειακού άνθρακα: TC=OC+EC

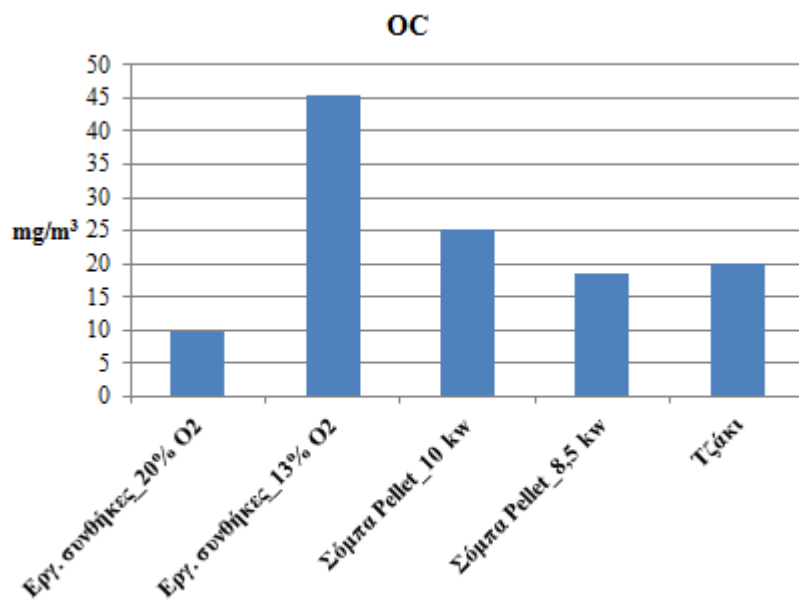
Πίνακας 9.33: Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των μορφών άνθρακα: TC, EC, OC με τον TOC και CHN analyzer σε mg/m³.

mg/m ³	TC	EC	OC
Εργ. συνθήκες_20% O ₂	101,56±5,34	91,70±5,06	9,86±3,09
Εργ. συνθήκες_13% O ₂	56,84±3,25	11,46±2,82	45,38±2,81
Σόμπα Pellet _10 kW	33,16±8,62	7,92±6,08	25,24±3,21
Σόμπα Pellet _8,5 kW	25,60±4,50	6,92±3,36	18,68±1,58
Τζάκι	79,41±9,69	59,32±5,83	20,09±4,25

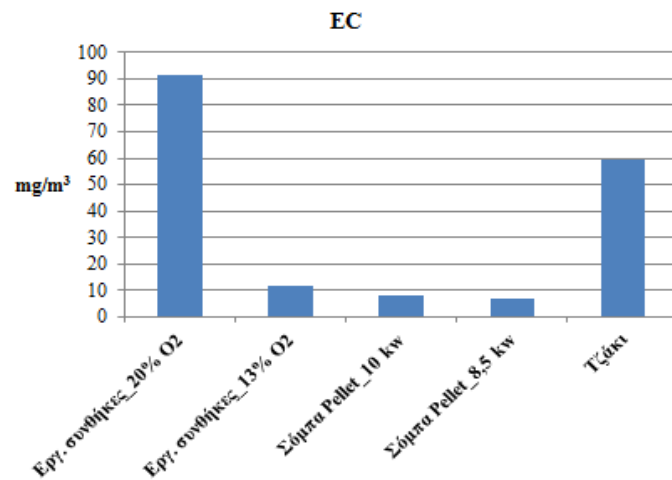
Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια, η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή με 13% O₂. Στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα σε αντίθεση με το τζάκι που έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις δύο σόμπες, σχεδόν διπλάσια, αλλά χαμηλότερη σε σχέση με τις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂. Οι υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα αποτελούν ένδειξη μιας ατελούς καύσης και στην οποία ο οργανικός άνθρακας βρίσκεται σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση. Το αντίστροφο ακριβώς συμβαίνει σε μια πλήρη καύση όπου το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης το καταλαμβάνει ο οργανικός άνθρακας και σε μικρότερο ποσοστό ο στοιχειακός. Ο στοιχειακός άνθρακας παράγεται από ατελή καύση ανθρακούχου υλικού, είναι μη πτητικός σε συνθήκες περιβάλλοντος, και είναι γνωστός για τις ιδιότητές του να απορροφά το φως. Συνεπώς σε μια πλήρη καύση ο οργανικός άνθρακας εμφανίζεται στα PM₁₀ σωματίδια, ενώ σε μια ατελή στην τέφρα (Bolbou et al., 2010). Στα σχήματα 9.11-9-13 παρουσιάζονται σε μορφή ιστογραμμάτων ξεχωριστά οι τρεις μορφές του άνθρακα (ολικός, οργανικός και στοιχειακός) σε διάφορες συνθήκες καύσης.



Σχήμα 9.11: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα σε mg/m³.



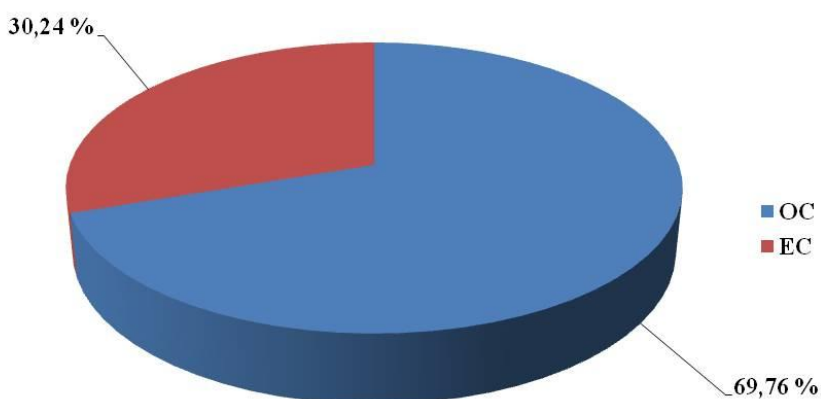
Σχήμα 9.12: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα σε mg/m³.



Σχήμα 9.13: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα σε mg/m³.

Παρακάτω παρατίθεται ένα ενδεικτικό παράδειγμα σε γράφημα πίτας (σχήμα 9.14) όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μορφών άνθρακα σε % για το pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” σε καύση σόμπας pellet των 8,5 kW. Όπως παρατηρείται πρόκειται για μια πλήρη καύση στην οποία επικρατεί σχεδόν κατά το τριπλάσιο ποσοστό ο οργανικός άνθρακας σε σχέση με τον στοιχειακό.

ΕΛΑΤΗ-ΠΕΥΚΟ-ΔΡΥ
ΣΟΜΠΑ PELLETT 8,5 kW



Σχήμα 9.14: Γράφημα πίτας για τις συγκεντρώσεις μορφών άνθρακα σε % για το pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” σε καύση σόμπας pellet των 8,5 kW.

Στους πίνακες 9.34-9.38 που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων όλων των μορφών άνθρακα που μελετήθηκαν για όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας ξεχωριστά καθώς επίσης και οι τυπικές αποκλίσεις τους και το εύρος τιμών τους.

Πίνακας 9.34: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM_{10} σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O_2 για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-20% O_2	TC	Εύρος τιμών	EC	Εύρος τιμών	OC	Εύρος τιμών
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	65,75±3,23	59,82-71,36	59,22±0,64	58,39-59,73	7,83±2,69	5,05-10,48
Μίγμα "ελάτη"-πεύκο-δρυς"	67,68±1,82	65,21-70,02	59,61±3,48	56,01-62,62	8,15±2,05	6,22-11,02
Ελιά	71±3,27	64,87-75,71	67,33±0,76	66,32-67,96	3,25±0,91	1,98-4,05
Πυρηνόξυλο πυρηελαιουργείου	71,42±4,07	65,90-75,27	69,07±3,48	64,18-72,28	3,73±1,04	2,61-4,79
100% Ελάτη	63,85±1,75	61,22-65,96	59,78±2,68	56,76-62,67	4,16±2,00	2,81-7,14
100% Οξιά	65,68±2,94	62,41-69,09	60,62±4,01	56,41-64,10	5,05±1,56	2,84-6,30
Μπρικέτα	62,87±3,55	59,08-66,12	55,14±2,38	53,12-57,76	7,73±2,93	4,54-10,30
Ξύλο δρυός	67,70±2,00	65,93-69,88	58,20±0,95	57,26-59,16	9,40±1,55	7,76-10,72

Πίνακας 9.35: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-13% O ₂	TC	Εύρος τιμών	EC	Εύρος τιμών	OC	Εύρος τιμών
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	59,89±9,09	51,94-71,89	14,58±3,24	12,32-19,36	45,31±6,14	39,08-52,54
Μίγμα "ελάτη"-πεύκο-δρυς"	61,61±2,17	59,97-64,78	11,00±3,05	7,66-13,67	50,61±4,10	47,04-55,61
Ελιά	65,37±1,25	63,72-66,74	12,10±3,69	6,76-15,15	53,27±2,72	50,43-56,96
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	61,08±3,50	56,83-65,37	10,45±4,25	6,81-15,56	50,63±4,23	45,08-54,66
100% Ελάτη	59,36±3,29	56,68-64,16	10,66±2,91	7,37-14,16	48,71±1,94	46,89-50,73
100% Οξιά	61,95±2,74	58,31-64,60	12,68±3,35	9,65-16,05	49,27±4,03	45,45-54,95
Μπρικέτα	62,59±1,29	61,40-64,39	14,13±0,55	13,34-14,62	48,46±1,49	47,05-50,17
Ξύλο δρυός	58,39±2,59	55,47-61,43	13,00±3,38	7,99-15,36	45,39±4,49	41,42-51,44

Πίνακας 9.36: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες σόμπας των 10 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-10 kW	TC	Εύρος τιμών	EC	Εύρος τιμών	OC	Εύρος τιμών
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	54,75±1,51	52,91-56,29	13,22±3,16	10,16-16,63	41,53±3,02	37,56-44,68
Μίγμα "ελάτη"-πεύκο-δρυς"	54,37±3,09	49,94-57,01	11,14±4,51	6,93-16,95	43,22±7,35	32,98-50,09
Ελιά	55,24±1,22	53,76-56,75	12,58±1,34	11,53-14,34	42,66±2,48	39,42-45,23
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	54,97±1,77	53,64-57,57	12,30±1,87	10,18-13,93	42,67±3,08	39,71-46,30
100% Ελάτη	55,19±2,15	53,59-58,36	14,08±2,61	11,41-17,01	41,11±1,64	38,74-42,20
100% Οξιά	55,41±1,94	53,03-57,07	12,87±3,43	7,74-14,85	42,54±2,16	40,03-45,29

Πίνακας 9.37: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες σόμπας των 8,5 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-8,5 kW	TC	Εύρος τιμών	EC	Εύρος τιμών	OC	Εύρος τιμών
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	53,26±2,01	51,01-55,46	15,37±3,40	10,30-17,51	37,89±2,34	35,32-40,71
Μίγμα "ελάτη"-πεύκο-δρυς"	53,35±1,28	51,65-54,73	16,13±2,03	13,66-18,42	37,21±0,81	36,31-37,99
Ελιά	54,64±2,12	51,64-56,52	14,20±0,61	13,66-14,78	40,43±2,60	36,95-42,83
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	53,63±1,76	51,91-55,90	12,56±3,06	10,00-16,25	41,07±1,40	39,65-42,65
100% Ελάτη	53,70±1,36	52,02-55,16	15,27±2,88	12,36-19,24	38,43±1,74	35,91-39,65
100% Οξιά	53,31±2,28	50,64-56,06	12,49±2,05	9,68-14,31	40,82±2,25	38,30-43,74

Πίνακας 9.38: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες τζακιού για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

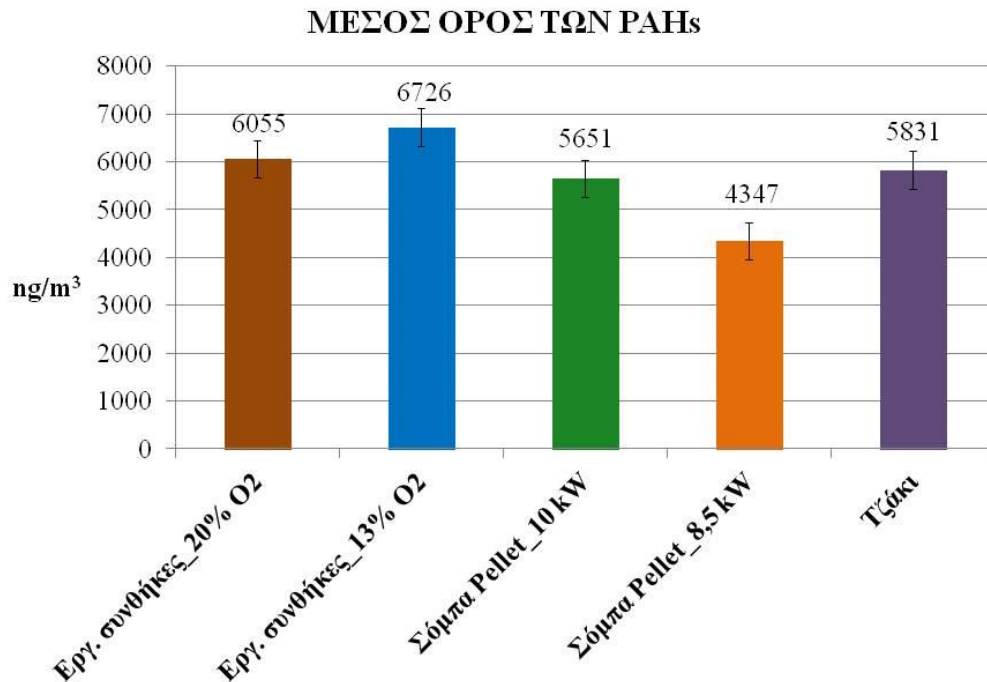
Είδος Βιομάζας-Τζάκι	TC	Εύρος τιμών	EC	Εύρος τιμών	OC	Εύρος τιμών
Μπρικέτα	52,85±1,98	51,45-55,78	39,30±2,17	36,57-41,88	13,54±1,60	11,99-15,63
Ξύλο δρυός	53,35±1,61	51,30-55,22	40,42±2,09	37,52-42,42	12,93±0,67	12,15-13,77

Από τους παραπάνω πίνακες διαπιστώνεται ότι για κάθε συνθήκη καύσης, οι συγκεντρώσεις και στις τρεις μορφές άνθρακα δεν έχουν διακυμάνσεις ανάμεσα στα είδη της βιομάζας, γεγονός που σημαίνει ότι οι συνθήκες καύσης είναι αυτές που κυρίως επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις και όχι τόσο το είδος της βιομάζας καθεαυτό. Εκπομπές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα από συστήματα καύσης βιομάζας έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και κυμαίνονται από 7-55 % επί των PM₁₀ για τον στοιχειακό άνθρακα και 2-52 % επί των PM₁₀ για τον οργανικό άνθρακα (Schmidl et al., 2011; Sheesley et al., 2003). Στην παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις επί των PM₁₀ για τον **στοιχειακό άνθρακα** κυμαίνονται από **10-70 %** και για τον **οργανικό άνθρακα 4-50 %**.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή ενός χαμηλότερου ποσοστού σε O₂ στην έξοδο των απαερίων παρέχει μια καλύτερη καύση της βιομάζας και επομένως μειωμένες εκπομπές σωματιδίων PM₁₀. Συμπερασματικά, η ποιότητα και αποτελεσματικότητα της βιομάζας, καθώς επίσης και η διαδικασία καύσης επιδρούν καταλυτικά στις εκπομπές σωματιδίων.

9.10 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ PAHs

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των PAHs σε ng/m³ σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας (20% και 13% O₂ στα απαέρια), σε δύο σόμπες pellet (10 και 8,5 kW) και στο τζάκι τόσο στο σύνολο των ειδών βιομάζας όσο και για το κάθε είδος ξεχωριστά.



Σχήμα 9.15: Μέσος όρος των PAHs σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε ng/m³.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs σε όλες τις συνθήκες καύσης είναι σχετικά παρόμοιες μιας και καταλαμβάνουν ένα πολύ μικρό ποσοστό (~1%) του οργανικού τους άνθρακα και συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση των συνθηκών καύσης αλλά και του είδους του καυσίμου στις συγκεντρώσεις αυτές.

Εργαστηριακές συνθήκες

Στους πίνακες 9.39 και 9.40 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των μεμονωμένων PAHs σε ng/m³ που μετρήθηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ και 20% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά. Όπως παρατηρείται το άθροισμα του μέσου όρου των μεμονωμένων εκπεμπόμενων PAHs για κάθε είδος βιομάζας κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για τις εργαστηριακές συνθήκες καύσεις με συγκεντρώσεις περίπου **6700** ng/m³ για τις καύσεις με 13% O₂ και **6050** για τις καύσεις με 20% O₂ αλλά λόγω της διαφορετικής πτητικότητας των PAHs παρατηρούνται διακυμάνσεις μεταξύ τους.

Πίνακας 9.39: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

13% O ₂	Ελάτη- πεύκο-δρυ	Πορηνόξυ λο	100% Ελάτη	Πεύκο- οξιά-δρυ	Ελιά	Μπρικέτα	Ξύλο δρυός	
Nap	136,77 ±5,93	520,35 ± 4,61	2318,72 ± 11,47	566,25 ± 19,85	5745,68 ± 14,20	136,58 ± 26,16	1088,55 ± 33,71	
2-MeNap	156,52 ±3,77	1343,21 ±19,84	2275,27 ±14,39	1149,49 ±21,24	5554,74 ±38,30	258,33 ±67,87	641,83 ±36,71	
Acy	128,79 ±4,79	504,11 ±9,91	402,29 ±8,98	293,62 ±15,26	443,42 ±35,54	321,72 ±9,01	236,95 ±24,67	
Ace	52,26 ±3,82	324,21 ±4,90	181,76 ±15,79	132,84 ±16,87	433,89 ±33,64	111,24 ±19,48	82,21 ±11,45	
Flu	287,14 ±11,89	1257,89 ±15,73	1087,75 ±25,17	1013,24 ±10,95	2405,44 ±16,81	675,71 ±16,87	282,19 ±24,15	
Ant	66,68 ±4,49	727,47 ±16,76	202,64 ±7,66	281,83 ±16,77	943,45 ±35,43	158,96 ±26,17	91,71 ±10,18	
Fla	753,12 ±25,26	1455,05 ±22,53	836,00 ±21,28	778,30 ±20,82	1494,09 ±17,98	977,65 ±22,86	581,04 ±18,10	
Pyr	107,34 ±12,58	492,35 ±9,81	152,47 ±17,25	153,62 ±18,75	392,92 ±19,59	149,46 ±14,80	93,37 ±7,38	
BaA	23,24 ±2,84	216,47 ±2,27	59,11 ±6,41	80,51 ±11,46	223,79 ±25,96	49,31 ±1,77	28,26 ±0,93	
Chr	70,64 ±4,63	491,29 ±16,09	191,73 ±8,96	168,28 ±21,59	451,06 ±20,76	110,88 ±11,46	126,65 ±15,48	
BbF	42,20 ±6,79	152,15 ±14,60	54,88 ±5,74	90,04 ±9,53	66,70 ±7,17	50,44 ±6,48	21,03 ±2,06	
BkF	22,57 ±2,11	110,55 ±11,69	24,57 ±2,90	24,46 ±3,46	42,07 ±5,41	31,80 ±4,37	12,62 ±0,74	
BeP	24,03 ±2,20	88,25 ±13,67	28,94 ±1,91	39,53 ±5,25	10,81 ±1,44	34,29 ±0,62	26,50 ±2,32	
BaP	10,40 ±1,27	69,10 ±17,03	16,93 ±2,39	23,76 ±3,02	8,12 ±1,81	21,52 ±1,06	11,37 ±0,48	
Per	<d.l.	10,77 ±1,36	<d.l.	3,93 ±0,69	<d.l.	5,55 ±0,56	<d.l.	
Ind	2,35 ±0,25	<d.l.	3,88 ±0,20	23,60 ±2,85	<d.l.	<d.l.	5,82 ±0,78	
BgP	2,60 ±0,21	72,10 ±1,67	<d.l.	21,66 ±1,57	25,80 ±2,66	3,78 ±0,65	6,61 ±1,04	
Άθροισμα PAHs σε κάθε βιομάζας	1886,66	7835,35	7836,94	4844,94	18241,98	3097,21	3336,71	6725,68

Πίνακας 9.40: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

20% O ₂	Ελάτη- πεύκο-δρυ	Πυρηνόξυλο	100% Ελάτη	Πεύκο- οξιά-δρυ	Ελιά	Μπρικήτα	Ξύλο δρυός	
Nap	<d.l.	<d.l.	315,56 ±6,02	<d.l.	719,47 ±8,93	1038,62 ±15,46	20,06 ±0,95	
2-MeNap	<d.l.	<d.l.	448,56 ±14,81	581,41 ±11,04	1329,94 ±8,86	1875,56 ±16,14	<d.l.	
Acy	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	40,00 ±4,5	<d.l.	<d.l.	
Ace	<d.l.	17,19 ±1,24	<d.l.	<d.l.	39,25 ±1,47	0,93 ±0,14	18,18 ±1,16	
Flu	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	186,52 ±8,54	<d.l.	<d.l.	
Ant	<d.l.	2539,43 ±102,26	<d.l.	117,27 ±14,56	2328,35 ±15,38	114,36 ±5,36	63,47 ±2,01	
Fla	<d.l.	5461,00 ±333,41	95,13 ±1,73	291,31 ±7,93	4862,00 ±11,46	254,22 ±8,94	1100,79 ±9,50	
Pyr	57,33 ±3,19	1643,20 ±45,16	123,12 ±10,56	169,25 ±13,64	1653,69 ±20,67	197,64 ±3,52	144,97 ±27,17	
BaA	36,95 ±3,56	2056,22 ±68,63	67,82 ±3,20	101,46 ±7,87	1963,17 ±21,19	58,52 ±1,91	43,35 ±6,51	
Chr	53,28 ±4,63	2075,51 ±19,77	171,02 ±9,78	156,53 ±6,95	1907,98 ±29,52	144,13 ±14,48	105,12 ±4,30	
BbF	45,20 ±2,03	612,50 ±18,70	52,11 ±6,89	68,00 ±6,13	508,92 ±11,22	33,91 ±3,31	27,48 ±2,82	
BkF	19,99 ±1,12	317,11 ±22,51	12,37 ±1,52	32,90 ±1,71	244,81 ±15,10	17,53 ±1,25	7,99 ±0,97	
BeP	22,39 ±1,89	588,11 ±22,60	41,71 ±5,96	47,72 ±3,00	497,29 ±12,50	16,83 ±0,52	44,36 ±4,40	
BaP	16,87 ±1,70	767,47 ±32,09	16,95 ±1,66	41,41 ±1,32	645,45 ±25,52	14,59 ±0,53	40,15 ±1,52	
Per	<d.l.	85,55 ±6,64	<d.l.	4,50 ±0,74	73,05 ±2,86	<d.l.	7,79 ±0,64	
Ind	4,52 ±0,46	<d.l.	<d.l.	52,66 ±2,04	<d.l.	5,00 ±0,50	22,98 ±1,67	
BgP	10,37 ±0,82	229,70 ±18,14	12,03 ±1,75	39,76 ±0,94	216,24 ±4,78	4,30 ±0,52	27,88 ±1,22	
Αθροισμα PAHs σε κάθε βιομάζας	266,91	16392,99	1356,39	1704,17	17216,14	3776,13	1674,59	6055,33

Σόμπες pellet

Στους πίνακες 9.41 και 9.42 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των PAHs σε ng/m³ στις σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW για κάθε τύπο pellet χωριστά. Οι συγκεντρώσεις των PAHs από τις καύσεις στην σόμπα pellet των 10 kW ήταν περίπου **5600 ng/m³**, ενώ στην σόμπα pellet των 8,5 kW ήταν **4300 ng/m³** (Σχήμα 9.15) Και οι δύο περιπτώσεις δείχνουν ότι οι εκπομπές των PAHs είναι χαμηλότερες από ό,τι αυτές στο εργαστήριο, παρόλο που οι διαφορές είναι πολύ μικρές και μη αξιολογήσιμες.

Πίνακας 9.41: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε σόμπα pellet των 10 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

10 kW	Ελάχιστη- πεύκο-δρυ	Πυρηνόξυλο	100% Ελάχιστη	Πεύκο- οξιά-δρυ	Ελιά	
Nap	818,13 ±6,24	704,13 ±8,56	579,85 ±17,61	<d.l.	2714,13 ±5,78	
2-MeNap	1603,90 ±9,66	1458,11 ±13,70	521,85 ±10,54	<d.l.	2740,02 ±12,79	
Acy	180,44 ±6,14	348,17 ±14,46	271,44 ±21,11	136,88 ±4,39	283,82 ±9,36	
Ace	111,23 ±9,47	199,84 ±9,10	80,04 ±5,43	60,58 ±2,05	71,20 ±1,11	
Flu	878,84 ±15,75	1532,50 ±18,00	410,93 ±7,93	461,88 ±1,66	1325,63 ±17,83	
Ant	142,70 ±11,79	599,40 ±14,18	119,51 ±7,62	127,13 ±2,33	556,88 ±15,37	
Fla	586,42 ±66,81	1997,23 ±7,14	789,87 ±16,92	836,59 ±7,71	1660,21 ±10,34	
Pyr	115,33 ±4,02	244,62 ±18,08	153,98 ±9,99	134,07 ±3,81	223,70 ±17,08	
BaA	36,68 ±2,86	140,40 ±10,79	61,56 ±2,90	43,08 ±2,73	140,52 ±11,48	
Chr	88,07 ±5,31	422,54 ±10,03	129,15 ±7,97	108,82 ±7,60	312,43 ±11,52	
BbF	29,18 ±1,29	65,73 ±2,03	72,72 ±2,33	72,45 ±2,45	58,52 ±2,16	
BkF	22,19 ±1,29	32,84 ±2,03	51,65 ±0,99	31,90 ±1,08	35,48 ±0,88	
BeP	11,86 ±0,88	59,60 ±2,21	35,53 ±1,11	42,09 ±1,53	59,67 ±1,05	
BaP	4,48 ±0,47	58,60 ±1,90	16,69 ±1,19	23,29 ±1,87	62,15 ±1,87	
Per	<d.l.	7,15 ±0,21	4,94 ±0,23	4,28 ±0,57	8,97 ±0,62	
Ind	3,56 ±0,73	<d.l.	20,78 ±1,10	12,22 ±1,03	<d.l.	
BgP	<d.l.	26,74 ±0,95	20,71 ±0,85	13,20 ±1,18	19,19 ±0,85	
Άθροισμα PAHs σε κάθε βιομάζας	4633,01	7897,60	3341,21	2108,45	10272,51	5650,55

Πίνακας 9.42: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε σόμπα pellet των 8,5 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

8,5 kW	Ελάτη- πεύκο-δρυ	Πυρηνόξυλο	100% Ελάτη	Πεύκο- οξιά-δρυ	Ελιά	
Nap	771,39 ±20,20	102,02 ±2,80	212,13 ±2,69	1254,43 ±21,08	1581,69 ±11,46	
2-MeNap	565,15 ±19,25	397,45 ±11,28	291,22 ±8,74	911,52 ±8,03	1815,36 ±13,79	
Acy	155,59 ±7,70	196,43 ±9,12	134,68 ±2,71	239,42 ±13,81	293,78 ±8,33	
Ace	63,88 ±2,56	64,37 ±2,49	78,38 ±1,87	93,20 ±2,12	170,46 ±9,14	
Flu	404,06 ±4,16	857,75 ±20,56	450,73 ±8,61	653,41 ±8,92	1153,12 ±19,09	
Ant	71,05 ±2,51	411,29 ±8,52	78,88 ±2,03	128,47 ±1,83	497,32 ±12,69	
Fla	873,94 ±18,26	1424,53 ±81,79	737,05 ±10,50	161,06 ±8,08	1361,38 ±30,62	
Pyr	46,45 ±2,18	252,02 ±8,13	97,88 ±2,77	179,69 ±13,50	226,66 ±16,87	
BaA	33,55 ±3,53	127,34 ±1,87	25,30 ±1,85	49,67 ±1,35	111,36 ±20,12	
Chr	82,72 ±2,36	370,29 ±8,45	97,66 ±1,76	123,56 ±1,73	275,87 ±19,72	
BbF	48,98 ±1,98	57,50 ±2,23	49,72 ±1,15	90,03 ±1,47	60,15 ±8,85	
BkF	35,65 ±2,81	32,62 ±2,02	22,76 ±0,97	47,77 ±2,41	33,88 ±2,60	
BeP	26,60 ±2,20	52,41 ±1,87	29,89 ±1,11	44,03 ±1,23	53,13 ±2,35	
BaP	16,69 ±2,06	64,64 ±0,81	10,86 ±1,09	21,65 ±1,57	53,47 ±1,86	
Per	5,51 ±1,23	10,74 ±0,77	3,25 ±0,70	3,69 ±1,10	12,51 ±1,04	
Ind	4,87 ±0,83	<d.l.	<d.l.	21,45 ±0,76	<d.l.	
BgP	5,65 ±0,64	20,27 ±0,93	2,32 ±0,18	20,65 ±1,21	15,40 ±1,33	
Άθροισμα PAHs σε κάθε βιομάζας	3211,73	4441,67	2322,71	4043,69	7715,54	4347,07

Τζάκι

Η καύση ξύλου στο τζάκι είναι ένας συνδυασμός φλεγόμενης και σιγοκαιγόμενης καύσης. Ως εκ τούτου, οι εκπομπές αυτές κυριαρχούνται από σωματίδια που αποτελούνται και από τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Συνολικά, τα αναφερόμενα στοιχεία για τα χαρακτηριστικά των εκπομπών από τζάκια, δείχνουν ότι η συμβολή στον ατμοσφαιρικό αέρα από αυτή την κατηγορία των συσκευών καύσης ξύλου είναι ένα μίγμα εκπομπών PM₁₀ με οργανικές ενώσεις,

αιθάλη και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Bølling et al., 2009). Η συγκέντρωση των PAHs φτάνει περίπου στα **5800 ng/m³**, υψηλότερα επίπεδα εκπομπών σε σχέση με τις σόμπες pellet (Σχήμα 9.15).

Πίνακας 9.43: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε τζάκι για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Τζάκι	Μπρικέτα	Ξύλο δρυός	
Nap	4062,30 ±114,45	<d.l.	
2-MeNap	2530,70 ±216,70	<d.l.	
Acy	707,47 ±10,56	<d.l.	
Ace	246,67 ±21,60	33,99 ±2,03	
Flu	<d.l.	<d.l.	
Ant	351,44 ±20,83	55,77 ±2,06	
Fla	1214,82 ±12,75	653,44 ±15,20	
Pyr	329,15 ±10,82	80,43 ±8,16	
BaA	152,88 ±17,85	88,26 ±7,53	
Chr	273,25 ±20,99	108,07 ±20,94	
BbF	157,83 ±15,92	71,91 ±12,38	
BkF	<d.l.	126,58 ±12,23	
BeP	69,96 ±10,37	67,34 ±2,57	
BaP	38,29 ±1,78	110,85 ±10,64	
Per	<d.l.	5,62 ±1,47	
Ind	15,29 ±1,87	46,60 ±2,53	
BgP	23,37 ±1,56	38,84 ±1,68	
Άθροισμα PAHs σε κάθε βιομάζας	10173,43	1487,69	5830,56

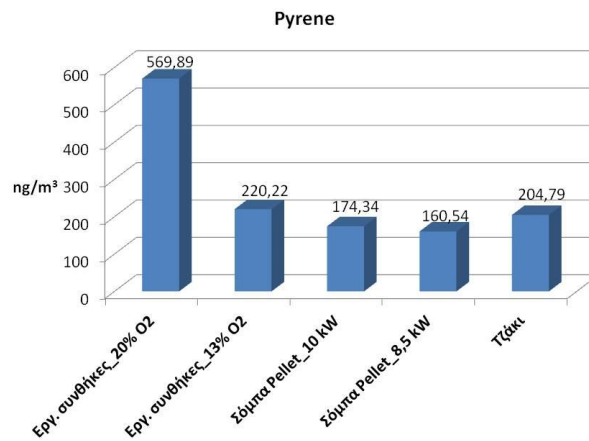
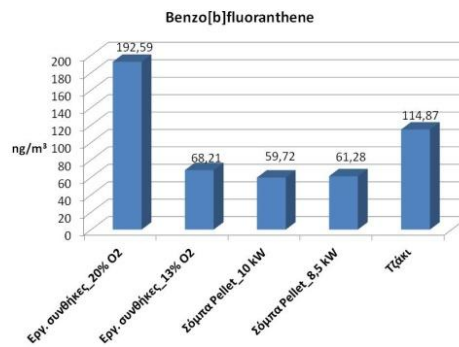
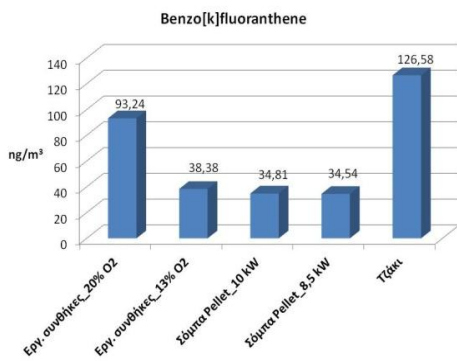
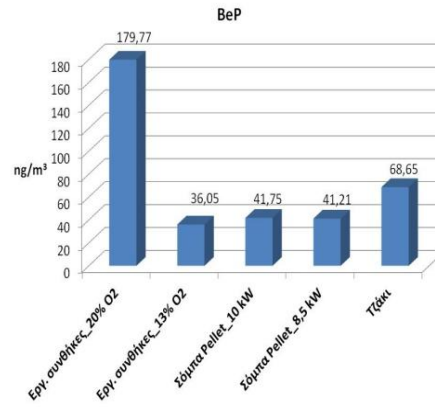
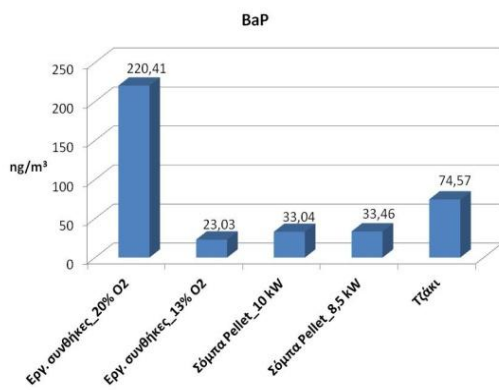
Τα ληφθέντα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά άλλων μελετών (Πίνακας 9.44) όπου οι εκπομπές των PAHs είναι παρόμοιες και κυμαίνονται από περίπου 7500 έως 15600 ng/m³ ανάλογα κάθε φορά το είδος της βιομάζας, τη χώρα προέλευσής τους και το σύστημα καύσης τους (Bhargava et al., 2004; Ding et al., 2012). Παρατηρείται ότι το είδος συσκευής καύσης έχει μια μεγαλύτερη επίδραση στις εκπομπές των PM₁₀

απ'ότι το είδος της βιομάζας καθαυτό. Υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών εκπομπών συνδέονται με χαμηλή απόδοση καύσης και υψηλή πιθανότητα εμφάνισης οργανικών ενώσεων, π.χ. βενζο(a)πυρένιο ή βενζο(b)φλουορανθένιο, οι οποίες μπορούν να αποφευχθούν εφαρμόζοντας υψηλή θερμοκρασία καύσης και επαρκή διαθεσιμότητα οξυγόνου στη φλόγα, ενισχυμένη από καλή ανάμιξη και επαρκή μακρόχρονη παραμονή στη ζώνη καύσης.

Πίνακας 9.44: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε διαφορετικές συνθήκες καύσης και σχετική βιβλιογραφία.

Συνθήκες καύσης	PAHs (ng/m ³)	
	(παρούσα έρευνα)	(references)
Εργαστηριακές συνθήκες_20% O ₂	6055	9110-15630 [Bhargava et al., 2004]
Εργαστηριακές συνθήκες _13% O ₂	6725	7500 [Ding et al., 2012]
Σόμπα Pellet _10 kW	5650	7500 [Ding et al., 2012]
Σόμπα Pellet _8,5 kW	4347	7500 [Ding et al., 2012]
Τζάκι	5830	9110-15630 [Bhargava et al., 2004]

Στο σχήμα 9.16 που ακολουθεί παρουσιάζονται για ορισμένους χαρακτηριστικούς PAHs όπως βενζο(a)πυρένιο, βενζο(e)πυρένιο, βενζο(k)φλουορανθένιο, βενζο(b)φθορανθένιο και πυρένιο οι συγκεντρώσεις σε ng/m³ σε μορφή ιστογράμματος σε διαφορετικές συνθήκες καύσης. Όπως αναμένονταν στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂, οι συγκεντρώσεις αυτών των PAHs είναι υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές των υπολοίπων συνθηκών καύσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το βενζο(a)πυρένιο το οποίο αποτελεί έναν θεσμοθετημένο δείκτη ατμοσφαιρικής ρύπανσης.



Σχήμα 9.16: Μέσος όρος σε ng/m^3 των βενζο(α)πυρενίου, βενζο(ε)πυρενίου, βενζο(κ)φλουορανθενίου, βενζο(β)φθορανθενίου και πυρενίου σε διαφορετικές συνθήκες καύσης.

9.11 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ

Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες 9.45-9.46 στους οποίους απεικονίζεται το ισοζύγιο μάζας για το “pellet ελιάς” και για το pellet “πέυκο-οξιά-δρυ” σε διάφορες συνθήκες καύσης και ένα ενδεικτικό παράδειγμα γραφήματος πίτας για το είδος “pellet ελιάς” σε συνθήκες καύσης σε σόμπα pellet των 8,5 kW σε % επί των PM₁₀ εκπομπών (σχήμα 9.17).

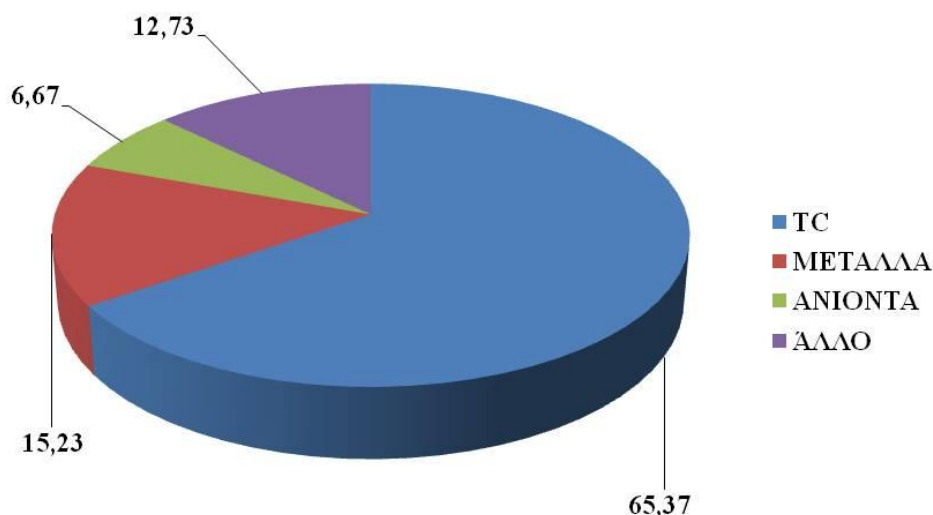
Πίνακας 9.45: Ισοζύγιο μάζας για το “pellet ελιάς” για τις διάφορες συνθήκες καύσης σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

ΕΛΙΑ (%)	TC	ΜΕΤΑΛΛΑ	ΑΝΙΟΝΤΑ	ΑΛΛΟ
Εργ. συνθήκες_20%	71	21,12	0,45	7,43
Εργ. συνθήκες_13%	65,37	15,23	6,67	12,73
Σόμπα Pellet_10 kW	55,24	15,45	5,67	23,64
Σόμπα Pellet_8,5 kW	54,64	16,74	3,33	25,29

Πίνακας 9.46: Ισοζύγιο μάζας για το pellet “πέυκο-οξιά-δρυ” για τις διάφορες συνθήκες καύσης σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

ΠΕΥΚΟ-ΟΞΙΑ-ΔΡΥ (%)	TC	ΜΕΤΑΛΛΑ	ΑΝΙΟΝΤΑ	ΑΛΛΟ
Εργ. συνθήκες_20%	65,75	23,47	0,5	10,28
Εργ. συνθήκες_13%	59,89	19,76	7,38	12,97
Σόμπα Pellet_10 kW	54,75	15,18	7,65	22,42
Σόμπα Pellet_8,5 kW	53,26	14,03	8,86	23,85

ΕΛΙΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ_13% O₂



Σχήμα 9.17: Ισοζύγιο μάζας για το “pellet ελιάς” σε συνθήκες καύσης σε σόμπα pellet των 8,5 kW σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

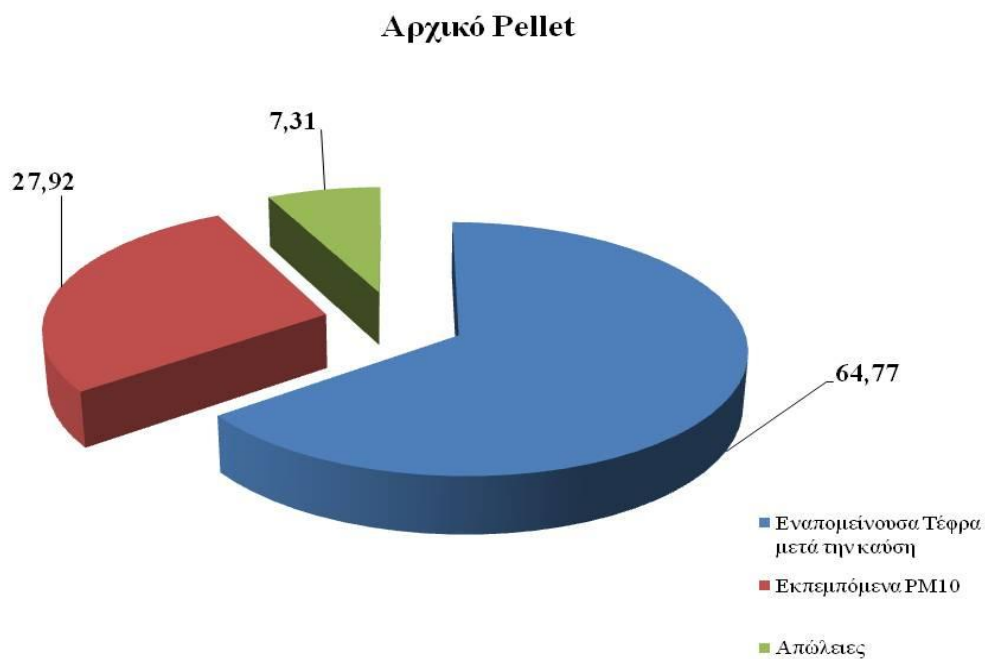
Από τα παραπάνω παρατηρεί κανείς ότι το ποσοστό των προσδιορισθέντων ουσιών των PM₁₀ σωματιδίων που έχουν επικαθίσει στα φίλτρα κυμαίνεται από 75-93%. Το μεγαλύτερο ποσοστό το καταλαμβάνει όπως είναι φυσικό ο ολικός άνθρακας στον οποίο περιλαμβάνεται τόσο ο οργανικός όσο και ο στοιχειακός άνθρακας. Δεύτερο στη σειρά έρχεται η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων και έπεται η συγκέντρωση των ανιόντων (πίνακες 9.45-9.46). Στον οργανικό άνθρακα συμπεριλαμβάνονται επίσης και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) καθότι οργανικές ουσίες, το ποσοστό των οποίων είναι πολύ μικρό καθώς οι συγκεντρώσεις τους μετρήθηκαν σε ng/m³.

Στα παραπάνω ισοζύγια μάζας, απεικονίστηκαν τα ολικά μέταλλα που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της χώνευσης και όχι τα μέταλλα που ανακτήθηκαν με έκπλυση των φίλτρων με οξέα καθότι οι συγκεντρώσεις των πρώτων είναι κατά πολύ υψηλότερες των δεύτερων, γεγονός που δεν μπορεί να αγνοηθεί και θα πρέπει να υπολογιστεί στο συνολικό ισοζύγιο. Ωστόσο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η όξινη

εκχύλιση επιλέχθηκε αρχικά ως μια γρήγορη και απλή μέθοδος για να αφαιρεθούν όλα τα ανόργανα συστατικά που θα μπορούσαν να εκχυλιστούν εύκολα και να προσομοιάσει το περιβάλλον, όταν οι εκπομπές PM_{10} ξεπλένονται από το νερό της βροχής ή άλλα υδατικά συστήματα. Έτσι, αυτό το είδος της μεθόδου μπορεί να δώσει μια σχετικά γρήγορη απάντηση στο περιβαλλοντικό κίνδυνο που διατρέχουν οι άνθρωποι. Κατά τη διαδικασία της καύσης της βιομάζας, τα μέταλλα σε διάφορες μορφές αναδιανέμονται σε μια κρυσταλλική δομή και η εκχύλισή τους σε αυτή τη μορφή είναι αρκετά δύσκολη, επειδή η δομή του κρυσταλλικού πλέγματος πρέπει να καταστραφεί επαρκώς και αποτελεσματικά από πολύ ισχυρά οξέα και υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Υλικά όπως τα Ca/Mg-πυριτικά, K/Al-πυριτικά και SiO_2 δημιουργήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες, με ποσότητες από άμορφα (υαλώδη) υλικά. Η χαμηλή θερμοκρασία τήξης των πυριτικών είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό τους. Ο πυριτικός σχηματισμός επηρεάζει τον μετασχηματισμό και την απελευθέρωση των αλκαλικών μετάλλων στην αέρια φάση και επακόλουθα το σχηματισμό του κλάσματος των μικροσωματιδίων. Αλκαλικά μέταλλα σε πυριτικά ορυκτά έχουν χαμηλή διαλυτότητα σε όξινη εκχύλιση. Το γεγονός αυτό καθιστά την ανάκτηση συγκέντρωσης των μετάλλων δύσκολη και την στροφή σε πιο αποτελεσματικές και δραστικές μεθόδους, όπως είναι η διαδικασία της χώνευσης με βασιλικό νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση των στοιχείων που μελετήθηκαν βρέθηκε να είναι παρούσα στη διαδικασία της χώνευσης. Για την αξιολόγηση της ακρίβειας της διαδικασίας χώνευσης και να είναι βέβαιο ότι δεν υπήρχε εμφανής απώλεια συγκέντρωσης μετάλλων κατά τη διάρκεια της καύσης, διεξήχθη και υπολογίστηκε στη μελέτη αυτή ισοζύγιο μάζας σε αρχικό pellet (πίνακας 9.47), όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 9.18. Οι ανακτήσεις υπολογίστηκαν από το άθροισμα των διαφόρων κλασμάτων και το συνολικό περιεχόμενο στο δείγμα πριν την καύση (PM_{10} , τέφρα, απώλειες, pellet). Η τέφρα μετρήθηκε και αυτή με τη μέθοδο της χώνευσης όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 8.4.2. Η ανάκτηση για όλα τα στοιχεία που μελετήθηκαν στο δείγμα ήταν περίπου στο 93%. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπήρχε εμφανής απώλεια μάζας κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και της διαδικασίας προεπεξεργασίας. Οι μικρές απώλειες που παρατηρήθηκαν (~7 %) προέρχονται από τα τοιχώματα του φούρνου σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης και από τις συνδέσεις με τον ψυκτήρα και τις παγίδες.

Πίνακας 9.47: Σύσταση επί τοις % των διαφόρων κλασμάτων που προκύπτουν από την καύση του αρχικού pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” ως προς τα μέταλλα.

	Αρχικό Pellet (πριν από την καύση)	Εναπομείνουσα τέφρα (μετά την καύση)		Εκπεμπόμενα PM ₁₀		Απώλειες	
	μg	μg	%	μg	%	μg	%
Ca	20692,47	15761,08	76,17	3985,2	19,26	946,19	4,57
Na	9939,17	7082,57	71,26	2256,6	22,70	600	6,04
K	95313,83	58843,43	61,74	28470,4	29,87	8000	8,39
Fe	3942,89	2515,49	63,80	1377,4	34,93	50	1,27
Mg	1473,1	1074,38	72,93	361,7	24,55	37,02	2,51
Zn	372,19	153,49	41,24	198,7	53,39	20	5,37
Cu	50,43	26,83	53,20	23	45,61	0,6	1,19
Cr	329,56	115,66	35,10	211,9	64,30	2	0,61
Άθροισμα - % του Pellet	132114	85572,93	64,77	36884,9	27,92	9655,81	7,31



Σχήμα 9.18: Ισοζύγιο μάζας του pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” ως προς τα μέταλλα μετά την καύση.

9.12 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Τα παραπάνω αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των συστατικών που αναλύθηκαν συγκρίνονται και συσχετίζονται μεταξύ τους για μια πιο συνοπτική και ολοκληρωμένη θεώρηση και με στατιστική ανάλυση των συστατικών (μήτρες συσχέτισης) εξάγονται κάποια συμπεράσματα για τις διαφορές μεταξύ των διαφόρων συνθηκών καύσης καθώς επίσης και για την προέλευση των πηγών εκπομπής και τις ενώσεις που σχηματίζονται.

Η στατιστική ανάλυση έγινε με το πρόγραμμα Systat 12 της SYSTAT Software, Chicago, IL, USA. Στους πίνακες 9.48-9.54, παρουσιάζονται οι μήτρες συσχετισμού (Correlation matrix) που προέκυψαν. Οι μήτρες συσχέτισης Pearson χρησιμοποιούνται για να εντοπίσουν πιθανές σχέσεις μεταξύ των συστατικών και ενώσεων που πιθανώς δημιουργούνται. Επίσης, τα συστατικά που παρουσιάζουν κάποια συσχέτιση μεταξύ τους πιθανόν να προέρχονται από κοινή πηγή εκπομπής. Όσο πιο κοντά στη μονάδα είναι ο συντελεστής συσχέτισης (r^2) τόσο μεγαλύτερη είναι η συσχέτιση των στοιχείων. Όταν ο συντελεστής παίρνει αρνητικές τιμές τότε τα στοιχεία έχουν αρνητική συσχέτιση μεταξύ τους.

Correlation Matrix (Μήτρα Συσχετισμού)

Στην Μήτρα Συσχετισμού πραγματοποιείται συσχέτιση μεταξύ των παρακάτω μεταβλητών. Όταν ο παράγοντας συσχέτισης υπερβαίνει το **0,8** υπάρχει μια πολύ δυνατή συσχέτιση μεταξύ των 2 αυτών μεταβλητών.

Πίνακας 9.48: Μήτρα συσχέτισης των επιμέρους μετάλλων για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης.

Pearson Correlation Matrix

	Ca	Na	K	Cr	Ni	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Hg	As	PM ₁₀
Ca	1,000												
Na	0,842	1,000											
K	0,819	0,824	1,000										
Cr	0,687	0,887	0,847	1,000									
Ni	0,698	0,922	0,818	0,970	1,000								
Cu	0,774	0,926	0,901	0,961	0,941	1,000							
Fe	0,756	0,934	0,872	0,960	0,982	0,958	1,000						
Mg	0,586	0,618	0,794	0,664	0,643	0,644	0,714	1,000					
Mn	0,678	0,815	0,831	0,791	0,799	0,812	0,868	0,911	1,000				
Zn	0,841	0,826	0,944	0,803	0,778	0,834	0,848	0,871	0,901	1,000			
Hg	0,613	0,706	0,743	0,806	0,822	0,752	0,853	0,817	0,822	0,751	1,000		
As	0,688	0,758	0,845	0,703	0,732	0,735	0,809	0,913	0,949	0,908	0,817	1,000	
PM ₁₀	-0,772	-0,700	-0,707	-0,669	-0,628	-0,682	-0,624	-0,571	-0,574	-0,697	-0,573	-0,594	1,000

Πίνακας 9.49: Μήτρα συσχέτισης των επιμέρους μετάλλων και ανιόντων για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης.

	Ca	Na	K	Fe	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻
Ca	1,000								
Na	0,898	1,000							
K	0,711	0,553	1,000						
Fe	0,941	0,884	0,577	1,000					
Cl ⁻	0,317	0,942	0,839	0,122	1,000				
NO ₃ ⁻	-0,073	0,275	0,181	0,019	0,920	1,000			
PO ₄ ³⁻	0,801	0,163	-0,317	0,066	0,916	0,757	1,000		
SO ₄ ²⁻	0,141	0,237	-0,216	0,100	0,941	0,833	0,991	1,000	
Br ⁻	0,027	0,308	-0,335	0,331	0,683	0,486	0,913	0,876	1,000

Πίνακας 9.50: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων.

	EC	OC	TC	METALS	PAHs	PM ₁₀
EC	1,000					
OC	-0,684	1,000				
TC	0,837	-0,173	1,000			
METALS	0,315	-0,908	-0,256	1,000		
PAHs	-0,167	-0,605	-0,680	0,883	1,000	
PM ₁₀	-0,832	0,164	0,990	0,264	0,686	1,000

Πίνακας 9.51: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων.

	EC	OC	TC	METALS	PAHs	PM ₁₀
EC	1,000					
OC	-0,260	1,000				
TC	0,318	0,833	1,000			
METALS	0,990	-0,395	0,746	1,000		
PAHs	0,532	0,956	-0,025	0,647	1,000	
PM ₁₀	0,649	0,567	0,961	0,533	-0,300	1,000

Πίνακας 9.52: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε σε σόμπα pellet των 10 kW.

	EC	OC	TC	METALS	PAHs	PM ₁₀
EC	1,000					
OC	0,824	1,000				
TC	0,931	0,974	1,000			
METALS	0,941	-0,584	0,753	1,000		
PAHs	0,603	0,949	0,769	-1,000	1,000	
PM ₁₀	0,971	0,935	0,991	0,833	0,846	1,000

Πίνακας 9.53: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε σόμπα pellet των 8,5 kW.

	EC	OC	TC	METALS	PAHs	PM ₁₀
EC	1,000					
OC	0,333	1,000				
TC	0,661	0,928	1,000			
METALS	0,921	-0,060	0,317	1,000		
PAHs	0,052	0,959	0,783	-0,341	1,000	
PM ₁₀	0,474	0,988	0,974	0,940	0,904	1,000

Πίνακας 9.54: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε τζάκι.

	EC	OC	TC	METALS	PAHs	PM ₁₀
EC	1,000					
OC	0,787	1,000				
TC	0,979	0,896	1,000			
METALS	0,965	0,597	0,891	1,000		
PAHs	0,813	0,999	0,914	0,630	1,000	
PM ₁₀	0,907	0,974	0,974	0,764	0,983	1,000

Από τις συσχετίσεις των επιμέρους μετάλλων για το σύνολο των PM₁₀ σωματιδίων που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης (πίνακας 9.48) αλλά και από τις συσχετίσεις των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ (πίνακες 9.49-9.54) παρατηρούνται τα εξής κάτωθι:

- Από τα βασικότερα συστατικά της βιομάζας θεωρούνται το: Ca, Na, K, Fe και Zn. Τα στοιχεία αυτά αλληλεπιδρούν και συσχετίζονται μεταξύ τους για το σύνολο των συνθηκών καύσης υποδηλώνοντας την κοινή τους προέλευση αυτή της βιομάζας, αλλά και της πηγής ανάπτυξης της βιομάζας, που είναι το έδαφος.
- Γενικά παρατηρούνται συσχετίσεις μεταξύ των βαρέων μετάλλων (ιχνοστοιχείων), λόγω της κοινής τους πηγής που είναι το έδαφος, μεταφέροντάς τα στα δέντρα μέσω των ριζών τους.
- Όσον αφορά τα ανιόντα παρατηρείται συσχέτιση με κάποια από τα πιο βασικά συστατικά της βιομάζας όπως το Ca, Na, K και Fe όπου οφείλεται στην ύπαρξη αλάτων όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το φωσφορικό ασβέστιο-απατίτης [Ca₃(PO₄)₂] και το χλωριούχο κάλιο (KCl).
- Οι ακόλουθες συσχετίσεις αφορούν τα συστατικά για το σύνολο των PM₁₀ για κάθε είδος καύσης ξεχωριστά.
- Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂, όπως και στο τζάκι ο στοιχειακός άνθρακας (EC) συσχετίζεται με τον ολικό (TC), γεγονός λογικό καθότι οι συγκεκριμένες συνθήκες καύσης είναι ατελείς.
- Στις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂, όπως και στις δύο σόμπες των 10 και 8,5 kW, ο οργανικός άνθρακας (OC) συσχετίζεται με τον ολικό (TC), γεγονός λογικό καθότι οι συγκεκριμένες συνθήκες καύσης είναι πλήρεις.
- Σε όλες τις συνθήκες συσχέτισης τα PM₁₀ σωματίδια συσχετίζονται με τον ολικό άνθρακα (TC), καθώς το ποσοστό του TC στα PM₁₀ είναι πολύ υψηλό αναλογικά με τα υπόλοιπα στοιχεία (~70%).
- Και στις δύο σόμπες pellet τα PM₁₀ σωματίδια συσχετίζονται με τα μέταλλα, ενώ ασθενή συσχέτιση παρουσιάζεται στις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂ και στο τζάκι. Στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ δεν υπάρχει καμία συσχέτιση λόγω της ατελούς καύσης της.

- Σε όλες τις συνθήκες καύσης, πλην των εργαστηριακών συνθηκών με 20% O₂ (λόγω ατελούς καύσης), τα PAHs συσχετίζονται με τον οργανικό άνθρακα (OC), γεγονός αναμενόμενο καθότι τα PAHs αποτελούν οργανικές ενώσεις και σε αυτές τις συνθήκες καύσης επικρατεί ο οργανικός άνθρακας (OC).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. A. Bhargava, R.N. Khanna, S.K. Bhargava, S. Kumar, Exposure risk to carcinogenic PAHs in indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 4761-4767.
2. A. Bolbou, H. Bauer, M. Ochsenkühn-Petropoulou, H. Puxbaum, Contribution of carbonaceous and ionic components of PM_{2.5} aerosols in the urban area of Athens, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 1404-1413.
3. A. K. Bølling, J. Pagels, K. E. Yttri, L. Barregard, G. Sallsten, P. E Schwarze and C. Boman, Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties, *Particle and Fibre Toxicology*, 2 (2009) 1-20.
4. C. Boman, Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion, *Energy Technology and Thermal Process Chemistry, Umeå University, Sweden*, (2005).
5. U. Chaiyo and S. Garivait, Trace Elements and Carbon Contents in Particulate Emissions from Tropical Deciduous Forest Fires in Chiangai, Thailand, Proceeding of 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IACSIT Press, Singapore (2011).
6. O. C. Chin, K. M. Siddiqui, Characteristics of some biomass briquettes prepared under modest die pressures, *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000) 223-228.
7. J. Ding, J. Zhong, Y. Yang, B. Li, G. Shen, Y. Su, C. Wang, W. Li, H. Shen, B. Wang, R. Wang, Y. Huang, Y. Zhang, H. Cao, Y. Zhu, S. L.M. Simonich, S. Tao, Occurrence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and

- their derivatives in a rural Chinese home through biomass fuelled cooking, *Environmental Pollution*, 169 (2012) 160-166.
8. P. M. Fine, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States, *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 1442-1451.
 9. D.A. Grantz, J.H.B. Garner, D.W. Johnson, Ecological effects of particulate matter, *Environment International*, 29 (2003) 213-239.
 10. L.S. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, A. Potter, Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 4183-4195.
 11. S. Kyritsis, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the Conference Held in Sevilla, Spain, 5-9 June 2000, Τόμος 1, *Earthscan*, (2001).
 12. T. Nussbaumer, C. Czasch, N. Klippel, L. Johansson, C. Tullin, Particulate Emissions from Biomass Combustion in IEA Countries, Survey on Measurements and Emission Factors, *International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 32 Swiss Federal Office of Energy (SFOE), Zürich*, (2008).
 13. I. Obernberger, T. Brunner, G. Bärnthaler, Chemical properties of solid biofuels-significance and impact, *Biomass & Bioenergy*, 30 (2006) 973-982.
 14. I. Obernberger, G.Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 653-669.
 15. G. Qiu, Testing of flue gas emissions of a biomass pellet boiler and abatement of particle emissions, *Renewable Energy*, 50 (2013) 94-102.
 16. J. J. Schauer, M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources, 3, C-1 –C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 1716-1728.
 17. C. Schmidl, M. Luissler, E. Padouvas, L. Lasselsberger, M. Rzaca, C. Ramirez-Santa Cruz, M. Handler, G. Peng, H. Bauer, H. Puxbaum, Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems, *Atmospheric Environment*, 45 (2011) 7443-7454.
 18. C. Schmidl, H. Bauer, A. Dattler, R. Hitzenberger, G. Weissenboeck, I. L.

- Marr, H. Puxbaum, Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 9070-9079.
19. C. Senior, J. Helble, A. Sarofim, Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources, *Fuel Processing Technology*, 65-66 (2000) 263-288.
 20. R. Sheesley, J. Schauer, Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *Journal of geophysical research*, 108 (2003) 1-15.
 21. A. Skreiberg, O. Skreiberg, J. Sandquist, L. Sorum, TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures, *Fuel*, 90 (2011) 2182-2197.
 22. P. Straka, J. Náhunková, M. Zaloudková, Analysis of unburned carbon in industrial ashes from biomass combustion by thermogravimetric method using Boudouard reaction, *Thermochimica Acta*, 575 (2014) 188-194.
 23. K.M. Win, T. Persson, C. Bales, Particles and gaseous emissions from realistic operation of residential wood pellet heating systems, *Atmospheric Environment*, 59 (2012) 320-327.
 24. A. Williams, J.M. Jones, L. Ma, M. Pourkashanian, Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012) 113-137.
 25. Y. Xu, B. Chen, Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 146 (2013) 485-493.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια διέξοδο που θα δώσει λύση σε πολλά ενεργειακά προβλήματα ιδιαίτερα της χώρας μας που παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από τις πετρελαιοπαραγωγές χώρες. Ταυτόχρονα η υφιστάμενη κατάσταση απέδειξε ότι τα δασικά υπολείμματα που μένουν στο δάσος, όχι μόνο δεν αξιοποιούνται αλλά ταυτόχρονα δημιουργούν πολύ συχνά πρόσθετους κινδύνους για την ανάφλεξή τους και την πρόκληση πυρκαγιάς στο δάσος. Θεωρείται ότι, η χρήση της βιομάζας ως καύσιμη ύλη συμβάλλει σε μεγάλο ποσοστό στην προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και στην εξοικονόμηση χρημάτων σε κάθε νοικοκυριό ή επιχείρηση. Υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για άμεση προσωπική χρήση και εφαρμογή βιομάζας για τη θέρμανση των οικιών ή των επαγγελματικών χώρων. Συμπερασματικά λοιπόν η βιομάζα ως πράσινη μορφή ενέργειας, συνάδει με τους στόχους της Ευρωπαϊκής Κοινότητας για την αειφόρο - πράσινη ανάπτυξη.

Η παρούσα διατριβή είχε ως στόχο τη διερεύνηση της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την διάρκεια της καύσης των pellets σε διάφορες συνθήκες καύσης και ειδικότερα, τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ανθρακούχου ύλης, των υδατοδιαλυτών ανιόντων, των μετάλλων και των PAHs. Εξετάστηκαν διάφορα είδη pellets **ελληνικής προέλευσης**, σε διαφορετικές συνθήκες καύσης, τα οποία παράγονται και χρησιμοποιούνται στον ελλαδικό χώρο, κυρίως για λόγους οικιακής θέρμανσης. Τα τελευταία χρόνια λόγω του έντονου ενδιαφέροντος από πλευράς των πολιτών για το καινούργιο αυτό είδος καυσίμου, άρχισαν διάφοροι φορείς και Πανεπιστήμια να διεξάγουν έρευνες για να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι η χρήση του ασφαλή από πλευράς εκπομπών, συμφέρουσα από άποψη οικονομική και πρακτική από άποψη συνθηκών και απαιτήσεων της καύσης του.

Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στον προσδιορισμό των αιωρούμενων σωματιδίων από την καύση των pellets καθώς τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν έντονο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον ως προς την ποιότητα του αέρα και συνεπώς την ανθρώπινη υγεία. Στην Ελλάδα πλήθος μελετών έχουν εξετάσει τη σύσταση, τη μορφολογία και την προέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, όμως δεν είναι πολλές οι μελέτες που έχουν ασχοληθεί με τα εκπεμπόμενα PM₁₀

σωματίδια από καύση pellets και την χημική σύστασή τους, τα οποία έχουν μπει στη ζωή μας τα τελευταία χρόνια. Ο τρόπος της δειγματοληψίας, τα είδη που χρησιμοποιούνται όπως και οι μετέπειτα αναλύσεις που ακολουθούν είναι παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις και τη σύσταση των σωματιδίων και διαμορφώνουν ανάλογα τα αποτελέσματα. Χρειάζεται τακτική μέτρηση και παρακολούθηση των συγκεντρώσεων, με χρήση συνδυασμένων τεχνικών ή/και εναλλακτικών μεθόδων και αξιολόγηση των πιθανών παρεμβολών, ώστε να διασφαλιστούν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής με τα αποτελέσματα άλλων μελετών διεθνώς, παρατηρούνται ομοιότητες στις τιμές στα επίπεδα συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων.

Στην έρευνα αυτή, εξετάστηκαν διάφοροι παράγοντες που οδηγούν σε εκπομπές PM_{10} από την καύση διαφόρων ειδών βιομάζας που χρησιμοποιούνται σε συσκευές θέρμανσης. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην άμεση μέτρηση των εκπομπών PM_{10} και την επίδραση των χαρακτηριστικών της βιομάζας και τις συνθήκες καύσης του καυσίμου σχετικά με το σχηματισμό των εκπομπών σωματιδίων. Οκτώ τύποι βιομάζας εμπορικά διαθέσιμοι χρησιμοποιήθηκαν προς εξέταση, όπως: μίγμα “πεύκο-οξιά-δρυ”, “μίγμα “ελάτη-πεύκο-δρυ”, “ελιά”, “πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου”, “100% οξιά”, “100% ελάτη”, “μπρικέτα” και “ξύλο δρυός” .

Για τη μελέτη των PM_{10} σωματιδίων και της σύστασής τους αναπτύχθηκε ένα εργαστηριακό σύστημα που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες (σόμπες pellet) όσον αφορά τις εκπομπές. Σε πρωταρχικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν καύσεις σε συνθήκες που προσομοιάζουν ένα παραδοσιακό τζάκι ανοιχτού τύπου (με 20% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων) και εν συνεχεία με βελτιστοποιήσεις δημιουργήθηκαν καλύτερες συνθήκες καύσης της βιομάζας (με 13% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων) που προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες (σόμπες pellet). Το συγκεκριμένο σύστημα δειγματοληψίας παρέχει τη δυνατότητα ολικής δειγματοληψίας καθώς οι συνθήκες είναι ελεγχόμενες και έτσι δεν παρατηρούνται τυχόν απώλειες και σφάλματα. Συνεπώς με αυτόν τον τρόπο προέκυψαν συμπεράσματα ως προς τα είδη pellets, τις επιτρεπτές συσκευές καύσης και τις σωστές συνθήκες καύσης. Οι τρεις αυτοί παράγοντες είναι που καθόρισαν και τα αποτελέσματα των εκπομπών.

Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπών των σωματιδίων σύμφωνα με το πρότυπο του **ΕΛΟΤ EN 303.05** είναι τα 150 mg/m^3 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συνθήκες με

20% O₂ στα απαέρια, οι εκπομπές σωματιδίων στα περισσότερα είδη βιομάζας ξεπερνούν τα όρια αυτά, σε σχέση με αυτές με 13% O₂. Αυτό επιβεβαιώνει τον κανόνα που θέλει χαμηλότερο ποσοστό O₂ στα απαέρια να επιτρέπει καλύτερες συνθήκες καύσης της βιομάζας και κατά συνέπεια λιγότερες εκπομπές σωματιδίων.

Τα pellets που προέρχονται από ελιά που είναι ένα είδος βιομάζας σχετικά νέο στην Ελλάδα, έχουν τις λιγότερες εκπομπές σωματιδίων κατά τη διάρκεια της καύσης σε σχέση με τα υπόλοιπα εξετασθέντα είδη pellets. Επιπλέον, το pellet “100% οξιά” έχει τις λιγότερες εκπομπές σωματιδίων σε αντίθεση με το pellet “100% ελάτη” το οποίο έχει την υψηλότερη. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι, η ποιότητα των καυσίμων από ξύλο καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητες και τη χημική σύνθεσή του και έχει άμεσο αντίκτυπο στις εκπομπές σωματιδίων. Εκτός από την περιεκτικότητα σε νερό και τις συνέπειές του, πολλές άλλες παράμετροι όπως: κόλλες, βερνίκια, χρωστικές ουσίες, συντηρητικά ξύλου και άλλες ακαθαρσίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των καυσίμων. Τα pellets που δεν είναι μίγματα πολλών δέντρων, αλλά προέρχονται από ένα και έχουν πιστοποιηθεί, όπως επίσης και τα “pellets ελιάς” που άρχισαν να γίνονται γνωστά στο ευρύ κοινό τα τελευταία χρόνια, θεωρούνται περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικά σε σχέση με τα άλλα είδη που είναι μίγματα και πολλά από αυτά δεν έχουν πιστοποιηθεί. Χρησιμοποιώντας υψηλής ποιότητας καύσιμο είναι το πρωταρχικό μέλημα. Υψηλής ποιότητας καύσιμα θεωρούνται εκείνα που παράγονται από φυσικό ξύλο στελέχους πρώτης ύλης, χωρίς προσμίξεις και με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Καύσιμο από μη-στέλεχος ξύλου, όπως ο φλοιός, περιέχει πολύ τέφρα, αλκαλικά και βαρέα μέταλλα. Μεταξύ των διαφόρων τύπων διαθέσιμων καυσίμων από ξύλο, η απευθείας καύση καυσίμων υψηλής ποιότητας, όπως τα pellets ξύλου που παράγονται από φυσικά, μη μολυσμένα βλαστικά ξύλου, παράγουν τα λιγότερα ποσοστά εκπομπών PM₁₀. Σε γενικές γραμμές, όλοι θα πρέπει να είναι πολύ προσεκτικοί και πολύ καλά ενημερωμένοι όσον αφορά την ποιότητα και την αποτελεσματικότητα της βιομάζας ξύλου όπως επίσης και τις συνθήκες καύσης και να επιλέγουν εκείνα τα οποία έχουν πιστοποιηθεί σύμφωνα με το πρότυπο EN 14961-2.

Επιπλέον, η ποσότητα του καυσίμου και η ρύθμιση του αέρα είναι οι κύριες παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τις εκπομπές PM₁₀. Σωματίδια από συνθήκες ατελούς καύσης είναι πιο τοξικά από τα σωματίδια που δημιουργούνται κάτω υπό συνθήκες πλήρους καύσης. Ουσιαστικές διαφορές στην ποιότητα καύσης μεταξύ των παραδοσιακών και σύγχρονων συσκευών τεχνολογίας εντοπίστηκαν, οι

οποίες επηρέασαν και την τοξικότητα των εκπομπών. Οι σόμπες pellet παρουσίασαν τις χαμηλότερες εκπομπές PM₁₀ σε αντίθεση με τις παλιές συσκευές τεχνολογίας, όπως το τζάκι, όπου οι εκπομπές ήταν υψηλότερες. Η υψηλή συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στα 20% O₂ σε σχέση με το 13% O₂, δείχνει ότι οι συνθήκες καύσης ήταν ακατάλληλες δημιουργώντας περισσότερες εκπομπές σωματιδίων. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε μέταλλα. Η ανοιχτή καύση της βιομάζας είναι μια σημαντική πηγή εκπομπών ΠΑΥ που αυξάνει τα επίπεδα συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων και ΠΑΥ. Συγκεκριμένα είδη ΠΑΥ, όπως: Pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene, Benzo[b]fluoranthene και Benzo[k]fluoranthene θεωρούνται ιδιαίτερα επικίνδυνες ουσίες για την υγεία του ανθρώπου.

Συμπερασματικά, τόσο η ποιότητα και απόδοση της βιομάζας όσο και το μέσο και συνθήκες καύσης της επηρεάζουν άμεσα και σημαντικά τις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες μπορούν να αποφευχθούν με υψηλή θερμοκρασία καύσης, επαρκή διαθεσιμότητα οξυγόνου στη φλόγα, ενισχυμένη από καλή ανάμιξη και επαρκώς μεγάλο χρόνο παραμονής στη ζώνη καύσης. Ένα είδος βιομάζας απαλλαγμένο από προσμίξεις και χημικές ουσίες, μια σύγχρονη συσκευή καύσης με λειτουργίες αναπτυγμένης τεχνολογίας και μια σωστή χρήση της συσκευής προς επίτευξη ιδανικών συνθηκών καύσης συντελούν στις λιγότερες συγκεντρώσεις των PM₁₀ σωματιδίων και των στοιχείων που περιέχονται σε αυτά.

Μια σειρά από ευρωπαϊκές προδιαγραφές βρίσκονται σε εφαρμογή για τη βιομάζα. Η πιστοποίηση της ποιότητας των pellets βιομάζας είναι απαραίτητη τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για πρακτικούς λόγους, καθώς ένα πιστοποιημένο προϊόν έχει πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες διάθεσής του στην αγορά. Pellets που δεν είναι συμβατά με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα, δημιουργούν λειτουργικά προβλήματα στις σόμπες και στους καυστήρες, με συνέπεια τον τακτικό καθαρισμό τους από τα άκαυτα υπολείμματα και τα υπολείμματα κολλώδους ουσίας που αφήνουν πίσω τους. Στη μεγάλη πλειοψηφία των Ευρωπαϊκών χωρών, υπάρχουν λίγοι ή και καθόλου νόμοι που να καθορίζουν την ποιότητα των pellets ξύλου. Είναι συχνό το φαινόμενο, δε, οι κανονισμοί ποιότητας των pellets να καλύπτονται από την νομοθεσία που διέπει γενικά τη βιομάζα. Μέχρι σήμερα λίγες είναι εκείνες οι Ευρωπαϊκές χώρες που έχουν θεσπίσει νόμους για τον καθορισμό της ποιότητας των pellets. Από τις αρχές

του 2010 έχει εκδοθεί το πρότυπο **EN 14961-1** που αναφέρεται γενικά στη βιομάζα και στα pellets για βιομηχανικές μόνο χρήσεις. Πιστοποίηση για οικιακή μόνο χρήση δεν έχει ακόμη θεσμοθετηθεί. Το πιο εξειδικευμένο πρότυπο αποκλειστικά για τα pellets ξύλου θα ονομάζεται **EN 14961-2** και όταν τεθεί σε ισχύ όλα τα επιμέρους εθνικά πρότυπα ποιότητας θα οφείλουν να εναρμονιστούν με αυτό. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (CEN) υιοθέτησε το πρότυπο EN 303-5 όπου σύμφωνα με αυτό οι λέβητες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, θέτοντας ελάχιστα όρια για την απόδοσή τους καθώς και όρια εκπομπών για τους λέβητες που καίνε στερεά καύσιμα.

Επιπλέον, παρόλο που τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει συνεχής πρόοδος στην έρευνα και έχουν δοθεί ποικίλες προσεγγίσεις στην ανάλυση των σωματιδίων αυτών, ακόμα δεν έχει καθιερωθεί μια βάση δεδομένων μέσω της οποίας θα μπορούσε να στηριχθεί η θεσμοθέτηση ορίων εκπομπής, επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία, στοιχείων από την καύση των pellets, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ο στοιχειακός άνθρακας, αλλά και μια σειρά άλλων στοιχείων. Η παρούσα εργασία συμβάλει στην καθιέρωση αυτής της βάσης δεδομένων αναφορικά με τα PM₁₀ αλλά και με τα επιτρεπτά όρια εκπομπής των στοιχείων τους, με στόχο τη διαφύλαξη της ανθρώπινης υγείας και την προστασία του περιβάλλοντος.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

Συγκεκριμένα, προτείνονται οι παρακάτω δράσεις έρευνας κι ανάπτυξης:

1. Αξιολόγηση και καθορισμός προοπτικών των ενεργειακών και συμβατικών καλλιεργειών μέσω ερευνητικών δραστηριοτήτων που θα διερευνούν τους πιο κατάλληλους τύπους βιομάζας σύμφωνα με τα εδαφοκλιματικά χαρακτηριστικά διαφόρων περιοχών της Ελλάδας.
2. Θέσπιση πλαισίου ολιστικής διαχείρισης στον τομέα της βιομάζας επικεντρώνοντας σε προσπάθειες έρευνας κι ανάπτυξης στις ενεργειακές καλλιέργειες που ευδοκιμούν στην Ελλάδα.
3. Αξιολόγηση και συνέργεια με διεθνείς ερευνητικές δραστηριότητες στον τομέα τεχνολογιών παραγωγής και χρήσης βιοενέργειας. Εξίσου σημαντική είναι και η αξιοποίηση του συνόλου των επιμέρους ερευνητικών

αποτελεσμάτων και της συσσωρευμένης τεχνογνωσίας από τα Πανεπιστημιακά Ιδρύματα και τα Ερευνητικά Κέντρα.

4. Υποστήριξη της έρευνας τεχνολογιών παραγωγής μέσω της σύμπραξης βιομηχανίας - ερευνητικών οργανισμών, διευκολύνοντας πιλοτικές εφαρμογές και διασφαλίζοντας επιχειρηματικές δραστηριότητες.
5. Ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της επιχειρηματικότητας στα πλαίσια της εφοδιαστικής αλυσίδας στον τομέα της ενέργειας από βιομάζα που προϋποθέτει ένα σταθερό και μακροχρόνιο νομοθετικό πλαίσιο, καθώς και παροχή κινήτρων για ανάπτυξη νέων αποτελεσματικότερων μηχανισμών και εφαρμογών.
6. Ανάπτυξη προδιαγραφών των ποιοτικών χαρακτηριστικών της ενέργειας από βιομάζα βάσει των τοπικών ιδιοτεροτήτων της Ελλάδας.
7. Καταγραφή και αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης στην εφοδιαστική αλυσίδα βιοενέργειας από τεχνική και οικονομική πλευρά για την κατάστρωση ενός βιώσιμου μακροπρόθεσμου σχεδιασμού συλλέγοντας δεδομένα Ελλάδας και Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η έρευνα αυτή οφείλει να συμβαδίζει με τους εθνικούς στόχους και να ανανεώνεται σε διαρκή βάση ακολουθώντας τις παγκόσμιες εξελίξεις.
8. Αξιολόγηση νέων συμβατικών πρώτων υλών, υπολειμμάτων και απορριμμάτων από ανεξάρτητους επιστημονικούς φορείς μέσω δεικτών αειφορίας που συμβαδίζουν με τα αντίστοιχα Ευρωπαϊκά πρότυπα, λαμβάνοντας υπόψη τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις παραγωγής και χρήσης τους, την ενεργειακή κατανάλωση, τις κοινωνικές επιπτώσεις κτλ, με σκοπό τον καθορισμό, αλλά και την υποστήριξη εκείνων που παρουσιάζουν μέγιστο δείκτη περιβαλλοντικού οφέλους προς το κόστος παραγωγής.
9. Ανάπτυξη μοντέλων διαχείρισης εφοδιαστικής αλυσίδας βιομάζας, βιοενέργειας και βιοκαυσίμων και αποθήκευσής τους, βασισμένων σε υπάρχοντα οδικά συστήματα και υποδομές, και καθορισμός προοπτικών βελτιστοποίησής τους. Απαραίτητη είναι και η διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών αποθήκευσης της βιομάζας λαμβάνοντας υπόψη την εποχικότητα των πρώτων υλών και την προέλευσή τους.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Η έννοια της αιφορίας εκφράζεται μέσα από περιβαλλοντικούς, οικονομικούς και κοινωνικούς περιορισμούς (Clift, 2007)

Σχήμα 1.2: Είδη ηλιακής ενέργειας

Σχήμα 6.1: Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας από στερεή βιομάζα στην ΕΕ από το 2000 έως το 2010 (σε Mt) (www.georhythmiki.gr)

Σχήμα 6.2: Παραγωγή, κατανάλωση και εμπόριο pellets στο κόσμο σήμερα σε τόννους (AEBIOM, 2010)

Σχήμα 6.2 (α): Κατανάλωση pellets στην Ευρώπη σε τόννους (AEBIOM, 2010)

Σχήμα 6.3: Εξέλιξη της παραγωγής pellets στην Αυστρία (www.prasinienergeiaoikonomia.gr)

Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ανάπτυξης συλλογής φίλτρων από διατάξεις καύσης

Σχήμα 7.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

Σχήμα 8.1: Αναλυτής EC

Σχήμα 9.1: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O_2 (α) και με 20% O_2 (β) στα απαέρια.

Σχήμα 9.2: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών για κάθε τύπο βιομάζας στις καύσεις σε σόμπες pellet των 10 (α) και 8,5 kW (β) αντίστοιχα.

Σχήμα 9.3: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών από την καύση της “μπρικέτας” και του “ξύλου” σε παραδοσιακό ανοιχτό τζάκι.

Σχήμα 9.4: Μέσος όρος των PM_{10} εκπομπών σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε mg/m^3 (α) και για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά (β).

Σχήμα 9.5: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των ολικών μετάλλων στα PM_{10} σωματίδια σε $μg/m^3$, μετά την επεξεργασία των φίλτρων με τη μέθοδο της χώνευσης σε αυτόκλειστο.

Σχήμα 9.6: Μέσος όρος των μετάλλων σε $μg/m^3$ με τη μέθοδο της εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων.

Σχήμα 9.7: Ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των μετάλλων (εκχύλιση με οξέα) σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά (α) και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.

Σχήμα 9.8: Μέσος όρος των υδατοδιαλυτών ανιόντων με τυπικά απόκλιση σε $μg/m^3$ με τη μέθοδο της εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων.

Σχήμα 9.9: Χρωματογραφήματα των “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 στα απαέρια (α) και του pellet “πέυκο-οξιιά-δρυ” σε σόμπα pellet των 10 kW (β).

Σχήμα 9.10: Ο μέσος όρος του αθροίσματος της συγκέντρωσης των ανιόντων σε % στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM_{10} για όλα τα είδη της βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά (α) και στο σύνολο των συνθηκών καύσης.

Σχήμα 9.11: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα σε mg/m^3 .

Σχήμα 9.12: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα σε mg/m^3 .

Σχήμα 9.13: Μέσος όρος της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα σε mg/m^3 .

Σχήμα 9.14: Γράφημα πίτας για τις συγκεντρώσεις μορφών άνθρακα σε % για το pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” σε καύση σόμπας pellet των 8,5 kW.

Σχήμα 9.15: Μέσος όρος των PAHs σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε ng/m³.

Σχήμα 9.16: Μέσος όρος σε ng/m³ των βενζο(a)πυρενίου, βενζο(e)πυρενίου, βενζο(k)φλουορανθενίου, βενζο(b)φθορανθενίου και πυρενίου σε διαφορετικές συνθήκες καύσης.

Σχήμα 9.17: Ισοζύγιο μάζας για το “pellet ελιάς” σε συνθήκες καύσης σε σόμπα pellet των 8,5 kW σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

Σχήμα 9.18: Ισοζύγιο μάζας στο αρχικό pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” για το άθροισμα των διαφόρων κλασμάτων και το συνολικό περιεχόμενο στο δείγμα..

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση παθητικών ηλιακών συστημάτων
- Εικόνα 1.2:** Ηλιακός συλλέκτης
- Εικόνα 1.3:** Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων
- Εικόνα 1.4:** Αιολικό πάρκο στο Κορφοβούνι Άρτας.
- Εικόνα 1.5:** Σχηματική αναπαράσταση υδροδυναμικού συστήματος
- Εικόνα 1.6:** Σχηματική διάταξη παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τον κυματισμό της θάλασσας
- Εικόνα 1.7:** Σχηματική αναπαράσταση εκμετάλλευσης βιομάζας
- Εικόνα 2.1:** Η διεργασία του κύκλου του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (www.cres.gr, 2012)
- Εικόνα 2.2:** Καυσόξυλα
- Εικόνα 2.3:** Πυρηνόξυλο
- Εικόνα 2.4:** Κουκούτσια ροδάκινου
- Εικόνα 2.5:** Μπρικέτες
- Εικόνα 2.6:** Θρύμματα ξύλων
- Εικόνα 2.7:** Pellet από κονιοποιημένη βιομάζα
- Εικόνα 2.8:** Τεμαχιστής Κορμών
- Εικόνα 2.9:** Τεμαχιστής κλαδοκάθαρων
- Εικόνα 2.10:** Μηχανή με μήτρα τύπου πυρήνα
- Εικόνα 2.11:** Σάκοι αποθήκευσης των 15 kg
- Εικόνα 2.12:** Παραγωγική διαδικασία των pellets
- Εικόνα 2.13:** Πιστοποίηση των pellets
- Εικόνα 3.1:** Σχηματική απεικόνιση των τριών σταδίων από τα οποία διέρχεται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της καύσης της.
- Εικόνα 3.2:** Παραδοσιακό τζάκι
- Εικόνα 3.3:** Γραφική απεικόνιση της λειτουργίας ενός παραδοσιακού τζακιού
- Εικόνα 3.4:** Προκατασκευασμένο τζάκι από μαντέμι
- Εικόνα 3.5:** Ενεργειακό τζάκι
- Εικόνα 3.6:** Ενεργειακή εστία
- Εικόνα 3.7:** Λειτουργία ενεργειακού τζακιού αέρα
- Εικόνα 3.8:** Ενεργειακό τζάκι νερού
- Εικόνα 3.9:** Λέβητας pellets
- Εικόνα 3.10:** Λέβητας ξύλου
- Εικόνα 3.11:** Λέβητας πυρηνόξυλου
- Εικόνα 3.12:** Λέβητας wood-chips
- Εικόνα 3.13:** Σόμπα ξύλων
- Εικόνα 3.14:** Σόμπα pellets
- Εικόνα 4.1:** Σύγκριση του μεγέθους των PM με τη διάμετρο του κόκκου της άμμου και της τρίχας ανθρώπου.
- Εικόνα 4.2:** Διεισδυτικότητα αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.
- Εικόνα 7.1:** Είδη βιομάζας (α) και μπρικέτα (β)

Εικόνα 7.2: Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ με 13% οξυγόνο στην έξοδο των απαερίων,(α): προγραμματισμός φούρνου και είσοδος για υποδοχή της βιομάζας, (β): έξοδος φούρνου και δειγματολήπτης.

Εικόνα 7.3: Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀.

Εικόνα 7.4: Ο σωληνωτός φούρνος της εταιρείας Thermawatt

Εικόνα 7.5: Ο δειγματολήπτης 6186 FRM δύο σταδίων (Παρασκευάς, 2013)

Εικόνα 7.6: Ειδικές βάσεις στήριξης των φίλτρων του δειγματολήπτη

Εικόνα 7.7: Απεικόνιση του δειγματολήπτη 6186 FRM Thermo Elecrton δύο σταδίων.

Εικόνα 7.8: Η αντλία Leybold D4A Trivac A Dual Stage

Εικόνα 7.9: Παγίδα

Εικόνα 7.10: Ψυκτήρας

Εικόνα 7.11: Πηλός

Εικόνα 7.12: Αναλυτής αερίων

Εικόνα 7.13: Σόμπα pellet 8,5 kW, (α):σε μη λειτουργία, (β):κατά τη διάρκεια καύσης.

Εικόνα 7.14: Διάταξη καύσης pellet και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε σόμπα pellet 8,5 kW, (α): η καμινάδα της σόμπας pellet για την έξοδο των απαερίων, (β): ο σωλήνας αλουμινίου συνδεδεμένος με την καμινάδα από τη μία πλευρά, (γ): η αντλία της διάταξης συνδεδεμένη με τον δειγματολήπτη,(δ): ο σωλήνας αλουμινίου συνδεδεμένος με τον δειγματολήπτη.

Εικόνα 7.15: Σόμπα pellet 10 kW

Εικόνα 7.16: Διάταξη καύσης pellet και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε σόμπα pellet 10 kW.

Εικόνα 7.17: Διάταξη καύσης βιομάζας και δειγματοληψίας των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε παραδοσιακό τζάκι (α): χωνί αλουμινίου,(β): κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα συνδεδεμένη η μία πλευρά με τον δειγματολήπτη και η άλλη με έναν εύκαμπτο σωλήνα αλουμινίου, (γ): συνολική εικόνα της διάταξης στο τζάκι.

Εικόνα 7.18: Συσκευή υπερκαθαρού ύδατος

Εικόνα 7.19: Αυτόκλειστο Part μεγάλης χωρητικότητας (125 mL)

Εικόνα 7.20: Λουτρό υπερήχων

Εικόνα 7.21: Φασματόμετρο AAS

Εικόνα 7.22: Φασματόμετρο ICP-OES

Εικόνα 7.23: Φασματόμετρο ICP-MS

Εικόνα 7.24: IC

Εικόνα 7.25: Αέριος Χρωματογράφος με Φασματόμετρο Μάζας (GC/MS)

Εικόνα 7.26: TOC

Εικόνα 7.27: CHN-800 elemental analyzer

Εικόνα 7.28: SEM-EDAX

Εικόνα 7.29: Όργανο θερμικής ανάλυσης

Εικόνα 9.1: Θερμοβαρουμετρική και διαφορική θερμοβαρουμετρική ανάλυση στο Pellet “Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου”.

Εικόνα 9.2: Θερμοβαρουμετρική και διαφορική θερμοβαρουμετρική ανάλυση στο Pellet “100% Οξιά”.

Εικόνα 9.3: Blank φίλτρο δειγματοληψίας

Εικόνα 9.4: Επιβαρυμένα φίλτρα από τις εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ στα απαέρια.

Εικόνα 9.5: Επιβαρυμένα φίλτρα από τις εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂ στα απαέρια.

Εικόνα 9.6: Επιβαρυμένα φίλτρα από τις δειγματοληπτικές καύσεις σε σόμπες pellet των 10 και 8,5 kW αντίστοιχα.

Εικόνα 9.7: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις καύσεις με σόμπα pellet (μεγέθυνση 3000x).

Εικόνα 9.8: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 3000x).

Εικόνα 9.9: Εικόνα SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 3000x).

Εικόνα 9.10: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις καύσεις με σόμπα pellet (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.11: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.12: Εικόνα SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.13: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 2400x).

Εικόνα 9.14: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 2400x).

Εικόνα 9.15: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με σόμπα pellet (μεγέθυνση 2400x).

Εικόνα 9.16: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 1200x).

Εικόνα 9.17: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 1200x).

Εικόνα 9.18: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 1200x).

Εικόνα 9.19: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.20: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.21: Εικόνα SEM από το “ξύλο δρυός” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.22: Ανάλυση EDX της εικόνας SEM από το “pellet ελιάς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂

Εικόνα 9.23: Ανάλυση EDX της εικόνας SEM από το “pellet 100% Ελάτη” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ (μεγέθυνση 600x).

Εικόνα 9.24: Εικόνα SEM από το “pellet πεύκο-οξιά-δρυς” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με σόμπα pellet (μεγέθυνση 2400x).

Εικόνα 9.25: Εικόνα SEM από το “μπρικέτα” στις εργαστηριακές συνθήκες καύσης με τζάκι (μεγέθυνση 1200x).

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά των Pellets (www.aghinous.gr, 2014)
- Πίνακας 2.2:** Εθνικά πρότυπα ποιότητας για τα pellets της Αυστρίας, της Σουηδίας, της Γερμανίας και της Ιταλίας καθώς και το πρότυπο EN 14961-1 που αναφέρεται στη βιομάζα και στα pellets **για βιομηχανικές μόνο χρήσεις**
- Πίνακας 2.3:** Πρότυπα προσδιορισμού ιδιοτήτων των pellets.
- Πίνακας 3.1:** Διαφορές παραδοσιακού-ενεργειακού τζακιού
- Πίνακας 3.2:** Κατηγορίες καυσίμου, ισχύς και όρια εκπομπών για τους λέβητες με στερεά καύσιμα σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 303-5.
- Πίνακας 3.3:** Τρόποι θέρμανσης και εκπομπές τους σε CO₂
- Πίνακας 3.4:** Βαθμός απόδοσης, ισχύς και οριακές τιμές εκπομπών ρύπων για λέβητες με στερεά καύσιμα βιομάζας σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 303-5.
- Πίνακας 7.1:** Χαρακτηριστικά αντλίας του πειράματος
- Πίνακας 7.2:** Χαρακτηριστικά ICP-OES
- Πίνακας 7.3:** Χαρακτηριστικά ICP-MS
- Πίνακας 7.4:** Χαρακτηριστικά IC
- Πίνακας 8.1:** Πρότυπα προσδιορισμού ιδιοτήτων pellets.
- Πίνακας 8.2:** Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με AAS (manual of AAS, AA240FS, Varian)
- Πίνακας 8.3:** Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με ICP-OES (manual of ICP-OES, Optima 7000DV, Perkin Elmer)
- Πίνακας 8.4:** Όρια Ανίχνευσης των μετάλλων με ICP-MS
- Πίνακας 8.5:** Σύσταση πρότυπων διαλυμάτων ανιόντων
- Πίνακας 8.6:** Πρόγραμμα ταυτοποίησης των PAHs (SIM mode) στο φασματογράφο μαζών
- Πίνακας 9.1:** Στοιχειακή ανάλυση σύμφωνα με τα πρότυπα EN 14774-3, EN 15104, EN 15289 και EN 14918
- Πίνακας 9.2:** Κλάσεις διαστάσεων
- Πίνακας 9.3:** Κατηγορίες τέφρας
- Πίνακας 9.4:** Κατηγορίες υγρασίας
- Πίνακας 9.5:** Κατηγορίες θείου
- Πίνακας 9.6:** Κατηγορίες αζώτου
- Πίνακας 9.7:** Κλάσεις ποιοτικής κατάταξης των pellets [ENPlus]
- Πίνακας 9.8:** Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες εργαστηριακής δειγματοληψίας με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων (παροχή αντλίας: 5,4 m³/h).
- Πίνακας 9.9:** Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες εργαστηριακής δειγματοληψίας με 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων (παροχή αντλίας: 3,5 m³/h).
- Πίνακας 9.10:** Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε σόμπα pellet 10 kW.

Πίνακας 9.11: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε σόμπα pellet 8,5 kW.

Πίνακας 9.12: Βάρος των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, συγκεντρώσεις PM₁₀, τυπική απόκλιση και εύρος τιμών σε συνθήκες πραγματικής δειγματοληψίας σε τζάκι.

Πίνακας 9.13: Μέσος όρος των PM₁₀ σε mg/m³ σε διαφορετικές συνθήκες καύσης για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά και σχετική βιβλιογραφία.

Πίνακας 9.14: Ενδεικτικό μέγεθος κόκκων εκπεμπομένων PM₁₀ σωματιδίων διαφόρων ειδών βιομάζας σε διαφορετικές συνθήκες καύσης σε μμ.

Πίνακας 9.15: Μέσος όρος και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων σε mg/m³ για όλες τις συνθήκες καύσης.

Πίνακας 9.16: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων: Ca, Na, K με την AAS σε mg/m³ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

Πίνακας 9.17: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων (Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd) με την ICP-OES σε mg/m³ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

Πίνακας 9.18: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg, Pb με την ICP-MS σε mg/m³ με έκπλυση των φίλτρων με οξέα.

Πίνακας 9.19: Αναλογίες % του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των στοιχείων της μεθόδου εκχύλισης/ μέθοδο χώνευσης για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά.

Πίνακας 9.20: Μέσος όρος συγκέντρωσης (%) των Fe, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, As για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά μετά τη μέθοδο χώνευσης, % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ και σύγκριση με άλλη μελέτη.

Πίνακας 9.21: Μέσος όρος συγκέντρωσης (%) των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ για όλες τις συνθήκες καύσης ξεχωριστά μετά τη μέθοδο εκχύλισης και σύγκριση με άλλες μελέτες.

Πίνακες 9.22-9.26: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg** και **Pb** σε όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά, μετά από έκπλυση των φίλτρων με οξέα. (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ)

Πίνακας 9.27: Μέσος όρος και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ανιόντων: **Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Br⁻** με τον IC σε mg/m³, το άθροισμά τους για όλες τις συνθήκες καύσης, το % της συνολικής συγκέντρωσης των στοιχείων στα εκπεμπόμενα σωματίδια PM₁₀ και σύγκριση με άλλη μελέτη.

Πίνακες 9.28-9.32: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: **Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Br⁻** σε όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά. (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ)

Πίνακας 9.33: Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των μορφών άνθρακα: TC, EC, OC με τον TOC και CHN analyzer σε mg/m³.

Πίνακας 9.34: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.35: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.36: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες σόμπας των 10 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.37: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες σόμπας των 8,5 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.38: Μέσοι όροι των μορφών άνθρακα σε % επί των PM₁₀ σε συνθήκες τζακιού για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.39: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.40: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.41: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε σόμπα pellet των 10 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.42: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε σόμπα pellet των 8,5 kW για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.43: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε τζάκι για κάθε τύπο βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.44: Μέσος όρος των PAHs σε ng/m³ σε διαφορετικές συνθήκες καύσης και σχετική βιβλιογραφία.

Πίνακας 9.45: Ισοζύγιο μάζας για το “pellet ελιάς” για τις διάφορες συνθήκες καύσης σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

Πίνακας 9.46: Ισοζύγιο μάζας για το pellet “πεύκο-οξιά-δρυ” για τις διάφορες συνθήκες καύσης σε % επί των PM₁₀ εκπομπών.

Πίνακας 9.47: Ισοζύγιο μάζας στο είδος pellet “ελάτη-πεύκο-δρυ” για το άθροισμα των διαφόρων κλασμάτων και το συνολικό περιεχόμενο στο δείγμα.

Πίνακας 9.48: Μήτρα συσχέτισης των επιμέρους μετάλλων για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης.

Πίνακας 9.49: Μήτρα συσχέτισης των επιμέρους μετάλλων και ανιόντων για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε όλες τις συνθήκες καύσης.

Πίνακας 9.50: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 20% O₂ στην έξοδο των απαερίων.

Πίνακας 9.51: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε εργαστηριακές συνθήκες καύσης με 13% O₂ στην έξοδο των απαερίων.

Πίνακας 9.52: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε σόμπα pellet των 10 kW.

Πίνακας 9.53: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε σόμπα pellet των 8,5 kW.

Πίνακας 9.54: Μήτρα συσχέτισης των συστατικών για το σύνολο των PM₁₀ που προήλθαν από όλα τα είδη βιομάζας σε τζάκι.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ

PM₁₀	Particulate matter emissions - Αιωρούμενα σωματίδια
TC	Total carbon - Ολικός άνθρακας
OC	Organic carbon - Οργανικός άνθρακας
EC	Elemental carbon - Στοιχειακός άνθρακας
CC	Carbonate carbon - Ανόργανος άνθρακας
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
VOCs	Volatile organic compounds - Πτητικές οργανικές ενώσεις
CO	Carbon monoxide - Μονοξείδιο του άνθρακα
CO₂	Carbon dioxide - Διοξείδιο του άνθρακα
OGC	Organic gaseous carbon - Οργανικά αέρια άνθρακα
NO_x	Nitrogen oxides - Οξείδια του αζώτου
SO₂	Sulfur dioxide - Διοξείδιο του θείου
HC	Hydrocarbon - Υδρογονάνθρακας
AAS	Atomic absorption spectrometry - Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης
ICP-OES	Inductively coupled plasma -optical emission spectrometry - Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος
ICP-MS	Inductively coupled plasma - mass spectrometry - Φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
IC	Ion chromatography - Ιοντική χρωματογραφία
GC-MS	Gas chromatograph-mass spectrometer - Αέρια χρωματογραφία- φασματομετρία μαζών
SEM	Scanning electron microscope - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy - Φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X
NDIR	Non Dispersive InfraRed gas analyzer - Μη διασποράς υπερύθρων αναλυτής αερίων
TG/DTG	Thermogravimetry and differential thermogravimetry - Θερμοσταθμική/διαφορική ανάλυση
FD	Flame ionization detector - Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας
SPME	Solid phase microextraction - Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης
Nap	Naphthalene
2-MeNap	2-Methylnaphthalene
Acy	Acenaphthylene
Ace	Acenaphthene
Flu	Fluorene
Phe	Phenanthrene
Ant	Anthracene
Fla	Fluoranthene
Pyr	Pyrene
BaA	Benz[a]anthracene
Chr	Chrysene
BbF	Benzo[b]fluoranthene
BkF	Benzo[k]fluoranthene
BeP	Benzo[e]pyrene
BaP	Benzo[a]pyrene
Per	Perylene
Ind	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
DbA	Debenz[a,h]anthracene
BgP	Benzo[ghi]perylene

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στους πίνακες 9.22-9.26 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, οι τυπικές αποκλίσεις και το εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε όλες τις συνθήκες καύσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.22: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε εργαστηριακές συνθήκες με 20% O₂ σε μg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

20% μg/m ³	Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	Μίγμα "ελάτη-πεύκο-δρυς"	Ελιά	Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	100% Ελάτη	100% Οξιά	Μπρικέτα	Ξύλο δρυός
Ca	157,35±23,51 Εύρος τιμών: 120-193,23	200,46±19,04 Εύρος τιμών: 183,44-228,88	161,82±25,13 Εύρος τιμών: 131-200,23	316,50±20,37 Εύρος τιμών: 289,22-336,88	254,73±34,80 Εύρος τιμών: 221,44-299,44	222,69±14,62 Εύρος τιμών: 204,77-239,22	159,81±56,11 Εύρος τιμών: 118,33-223,66	652,81±120,84 Εύρος τιμών: 532,77-774,44
Na	285,58±31,44 Εύρος τιμών: 225,78-330,33	79,35±4,29 Εύρος τιμών: 73,45-85,11	408,10±13,10 Εύρος τιμών: 387,44-387,44	65,59±3,58 Εύρος τιμών: 60,34-69,45	56,32±2,47 Εύρος τιμών: 53,33-59,88	50,50±11,37 Εύρος τιμών: 40,77-65,77	59,92±7,29 Εύρος τιμών: 55,22-68,33	192,55±42,00 Εύρος τιμών: 145,55-226,44
K	16,55±3,28 Εύρος τιμών: 11,77-25,44	37,57±2,55 Εύρος τιμών: 35,66-42	68,37±11,95 Εύρος τιμών: 29,66-81,33	76,97±3,21 Εύρος τιμών: 73-80,11	65,46±2,61 Εύρος τιμών: 61,33-68	54,69±6,95 Εύρος τιμών: 45,44-62,33	50,03±5,94 Εύρος τιμών: 44-55,88	81,81±7,39 Εύρος τιμών: 77-90,33
Fe	6,40±1,65 Εύρος τιμών: 3,33-11,22	7,68±0,62 Εύρος τιμών: 6,88-8,33	5,15±1,69 Εύρος τιμών: 3,33-9,88	4,10±0,46 Εύρος τιμών: 3,55-4,77	6,57±0,62 Εύρος τιμών: 5,88-7,44	6,02±0,68 Εύρος τιμών: 5,44-7,00	3,18±0,63 Εύρος τιμών: 2,66-3,88	5,99±1,16 Εύρος τιμών: 4,66-6,77
Mg	10,89±11,66 Εύρος τιμών: 1,00-42,44	67,44±4,24 Εύρος τιμών: 63,44-74,11	31,45±12,82 Εύρος τιμών: 7,67-71,89	46,30±3,17 Εύρος τιμών: 43-51,55	104,99±6,16 Εύρος τιμών: 99,22-113,77	115,86±11,02 Εύρος τιμών: 105,88-130,88	30,66±4,30 Εύρος τιμών: 25,77-33,88	102,40±16,67 Εύρος τιμών: 83,55-115,22
Zn	65,01±37,87 Εύρος τιμών: 21-215,33	52,44±4,94 Εύρος τιμών: 48,22-58,22	34,49±11,48 Εύρος τιμών: 25,56-77,67	62,55±2,04 Εύρος τιμών: 59,66-65	31,61±2,36 Εύρος τιμών: 28,22-34,33	34,88±9,57 Εύρος τιμών: 23,22-43,00	46,62±9,94 Εύρος τιμών: 36,11-55,88	87,77±6,94 Εύρος τιμών: 80,77-94,66
Al	3,57±4,87 Εύρος τιμών: 0,12-20	12,57±0,21 Εύρος τιμών: 12,33-12,88	3,87±2,59 Εύρος τιμών: 0,23-12,45	9,13±0,85 Εύρος τιμών: 7,77-10	6,21±0,89 Εύρος τιμών: 5,22-7,22	6,00±0,75 Εύρος τιμών: 5,22-6,88	9,33±0,84 Εύρος τιμών: 8,44-10,11	3,03±1,25 Εύρος τιμών: 1,66-4,11
Ba	19,08±20,53 Εύρος τιμών: 10,78-85,45	1,81±0,30 Εύρος τιμών: 1,44-2,22	13,69±2,53 Εύρος τιμών: 9-18	1,86±0,18 Εύρος τιμών: 1,66-2,11	1,06±0,12 Εύρος τιμών: 0,88-1,22	0,94±0,14 Εύρος τιμών: 0,77-1,11	1,51±0,33 Εύρος τιμών: 1,22-1,88	1,77±0,22 Εύρος τιμών: 1,55-2
Cu	9,69±9,11 Εύρος τιμών: 1,66-36,55	3,97±0,39 Εύρος τιμών: 3,55-4,55	4,28±1,90 Εύρος τιμών: 1,33-7,44	3,37±0,25 Εύρος τιμών: 3,11-3,77	3,19±0,35 Εύρος τιμών: 2,77-3,66	2,91±0,36 Εύρος τιμών: 2,44-3,33	4,44±0,73 Εύρος τιμών: 3,66-5,11	14,51±2,09 Εύρος τιμών: 12,22-16,33

Cd	2,69±3,23 Εύρος τιμών: 0,22-10,22	0,90±0,14 Εύρος τιμών: 0,77-1,11	2,17±2,173 Εύρος τιμών: 0,11-8,77	0,50±0,12 Εύρος τιμών: 0,33-0,66	0,48±0,12 Εύρος τιμών: 0,33-0,66	0,47±0,24 Εύρος τιμών: 0,22-0,77	0,58±0,12 Εύρος τιμών: 0,44-0,66	0,44±0,11 Εύρος τιμών: 0,33-0,55
Cr	1,73±0,04 Εύρος τιμών: 1,70-1,77	<0.000	2,80±0,08 Εύρος τιμών: 2,71-2,87	2,12±0,05 Εύρος τιμών: 2,08-2,18	2,61±0,07 Εύρος τιμών: 2,55-2,69	2,26±0,07 Εύρος τιμών: 2,20-2,34	0,50±0,03 Εύρος τιμών: 0,48-0,53	0,54±0,03 Εύρος τιμών: 0,51-0,56
Mn	0,53±0,04 Εύρος τιμών: 0,50-0,58	0,12±0,04 Εύρος τιμών: 0,08-0,15	0,98±0,04 Εύρος τιμών: 0,93-1,01	0,36±0,04 Εύρος τιμών: 0,33-0,40	0,68±0,08 Εύρος τιμών: 0,59-0,75	0,59±0,08 Εύρος τιμών: 0,52-0,68	0,52± 0,04 Εύρος τιμών: 0,49-0,57	0,46±0,02 Εύρος τιμών: 0,44-0,48
Co	0,07±0,03 Εύρος τιμών: 0,05-0,10	0,03±0,03 Εύρος τιμών: 0,01-0,06	0,34±0,04 Εύρος τιμών: 0,31-0,39	0,28±0,04 Εύρος τιμών: 0,25-0,32	0,45±0,07 Εύρος τιμών: 0,37-0,50	0,41± 0,04 Εύρος τιμών: 0,38-0,46	0,61±0,06 Εύρος τιμών: 0,56-0,68	0,03±0,01 Εύρος τιμών: 0,02-0,04
Ni	0,06±0,02 Εύρος τιμών: 0,04-0,07	<0.000	5,39±0,09 Εύρος τιμών: 5,29-5,46	0,53±0,04 Εύρος τιμών: 0,50-0,57	0,62±0,07 Εύρος τιμών: 0,55-0,68	1,34±0,04 Εύρος τιμών: 1,31-1,38	0,50±0,07 Εύρος τιμών: 0,45-0,58	<0.000
As	0,91±0,04 Εύρος τιμών: 0,87-0,95	0,46±0,06 Εύρος τιμών: 0,41-0,52	2,12±0,04 Εύρος τιμών: 2,09-2,17	1,34±0,05 Εύρος τιμών: 1,30-1,40	1,29±0,03 Εύρος τιμών: 1,27-1,32	7,71±0,11 Εύρος τιμών: 7,59-7,80	0,39±0,04 Εύρος τιμών: 0,35-0,42	0,28±0,07 Εύρος τιμών: 0,20-0,34
Hg	1,32± 0,04 Εύρος τιμών: 1,28-1,35	0,70±0,06 Εύρος τιμών: 0,65-0,77	4,96± 0,04 Εύρος τιμών: 4,91-4,99	0,73±0,03 Εύρος τιμών: 0,70-0,75	1,95±0,09 Εύρος τιμών: 1,85-2,02	3,65± 0,06 Εύρος τιμών: 3,59-3,70	2,64±0,05 Εύρος τιμών: 2,60-2,70	0,64±0,04 Εύρος τιμών: 0,61-0,69
Pb	1,67±0,13 Εύρος τιμών: 1,59-1,82	1,42±0,04 Εύρος τιμών: 1,38-1,45	11,79±0,08 Εύρος τιμών: 11,7-11,86	6,94±0,10 Εύρος τιμών: 6,82-7,01	6,33±0,09 Εύρος τιμών: 6,23-6,39	5,56±0,04 Εύρος τιμών: 5,53-5,60	4,90±0,18 Εύρος τιμών: 4,77-5,10	1,10± 0,06 Εύρος τιμών: 1,03-1,15

Πίνακας 9.23: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε εργαστηριακές συνθήκες με 13% O₂ σε μg/m³ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

13% μg/m ³	Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	Μίγμα "ελάτη-πέυκο-δρυς"	Ελιά	Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	100% Ελάτη	100% Οξιά	Μπρικέτα	Ξύλο δρυός
Ca	610,11±112,22 Εύρος τιμών: 520,66-773,88	653,91±130,07 Εύρος τιμών: 495,44-794,11	595,83±73,42 Εύρος τιμών: 519,44- 680,88	624,16±109,86 Εύρος τιμών: 500,11-755,33	639,83±209,13 Εύρος τιμών: 349,55-831,66	625,05±80,65 Εύρος τιμών: 555,33-732,66	640,36±147,35 Εύρος τιμών: 428,22-741,55	622,94±165,63 Εύρος τιμών: 452,77-840,33
Na	723,33± 193,93 Εύρος τιμών: 462,33-877,33	528,00±157,26 Εύρος τιμών: 384,66-710,44	644,38±229,53 Εύρος τιμών: 333,44-878,55	676,83± 181,99 Εύρος τιμών: 451,11-856,66	597,41±192,60 Εύρος τιμών: 383,55-850,88	775,66±122,47 Εύρος τιμών: 650,77-886,44	769,36±198,05 Εύρος τιμών: 568,33-997,11	871,25±132,10 Εύρος τιμών: 763,00-1056,33
K	1166,66± 73,82 Εύρος τιμών: 1095,77-1257,22	1041,61±136,67 Εύρος τιμών: 882,88-1200,44	1140,38±92,50 Εύρος τιμών: 1063,66-1256,33	1124,97± 116,22 Εύρος τιμών: 998,11-1243,88	1173,88±57,23 Εύρος τιμών: 1108,22-1245,55	1175,16± 96,75 Εύρος τιμών: 1046,77-1280,33	1114,25±118,16 Εύρος τιμών: 975,77-1217,11	1194,63± 88,80 Εύρος τιμών: 1109,11-1313,77
Fe	13,94±3,20 Εύρος τιμών: 10,77-18,22	7,16±1,68 Εύρος τιμών: 5,77-9,44	19,91±4,17 Εύρος τιμών: 17,11-26,11	13,58±3,54 Εύρος τιμών: 10,11-18,33	113,02±17,87 Εύρος τιμών: 94,88-136,55	123,13±21,42 Εύρος τιμών: 97,33-149,77	11,30±1,57 Εύρος τιμών: 9,66-13,44	42,72±13,60 Εύρος τιμών: 30,88-62,33
Mg	123,88±23,84 Εύρος τιμών: 101,33-149,55	127,47±39,66 Εύρος τιμών: 86,11-178,55	94,02±7,44 Εύρος τιμών: 88,33-104,44	103,69±25,43 Εύρος τιμών: 80,11-138,00	137,44±25,68 Εύρος τιμών: 108,44-166,55	123,44± 31,19 Εύρος τιμών: 89,77-159,11	120,97±20,42 Εύρος τιμών: 99,44-140,66	130,63±24,98 Εύρος τιμών: 107,22-162,11
Zn	105,33±20,06 Εύρος τιμών: 83,77-131,22	97,33±11,53 Εύρος τιμών: 83,88-110,44	114,86±22,13 Εύρος τιμών: 89,66-134,00	121,55± 21,82 Εύρος τιμών: 97,55-145,33	121,86±24,53 Εύρος τιμών: 97,11-150,00	38,30±5,92 Εύρος τιμών: 32,66-44,66	85,83±9,90 Εύρος τιμών: 74,77-98,55	79,22±10,83 Εύρος τιμών: 68,00-89,00
Al	18,00±3,69 Εύρος τιμών: 14,88-23,22	36,88±46,08 Εύρος τιμών: 12,88-106,00	11,52±1,54 Εύρος τιμών: 10,00-13,66	12,77±1,49 Εύρος τιμών: 11,66-14,88	10,77±0,77 Εύρος τιμών: 9,66-11,44	10,44±1,02 Εύρος τιμών: 9,44-11,77	10,33±1,34 Εύρος τιμών: 9,00-11,88	10,22±0,91 Εύρος τιμών: 9,33-11,44
Ba	5,63±1,07 Εύρος τιμών: 4,22-6,66	3,16±1,43 Εύρος τιμών: 1,33-4,77	1,83±0,55 Εύρος τιμών: 1,11-2,44	2,97±1,34 Εύρος τιμών: 1,11-4,11	5,11±3,26 Εύρος τιμών: 1,11-9,00	5,50±2,64 Εύρος τιμών: 1,55-7,22	1,80±0,56 Εύρος τιμών: 1,22-2,44	2,52±0,50 Εύρος τιμών: 2,11-3,22

Cu	8,77±1,24 Εύρος τιμών: 7,22-10,11	2,38±0,50 Εύρος τιμών: 2,00-3,11	1,08±0,27 Εύρος τιμών: 0,77-1,44	2,11±0,48 Εύρος τιμών: 1,44-2,55	7,52±4,14 Εύρος τιμών: 1,33-10,11	0,66±0,43 Εύρος τιμών: 0,11-1,11	3,02±0,62 Εύρος τιμών: 2,22-3,66	1,69±0,33 Εύρος τιμών: 1,33-2,11
Cd	0,83±0,51 Εύρος τιμών: 0,11-1,33	0,47± 0,14 Εύρος τιμών: 0,33-0,66	0,33± 0,42 Εύρος τιμών: 0,00-0,88	0,16±0,21 Εύρος τιμών: 0,00-0,44	0,38±0,41 Εύρος τιμών: 0,00-0,88	0,30±0,39 Εύρος τιμών: 0,00-0,88	3,80±6,44 Εύρος τιμών: 0,00-13,44	1,36±0,68 Εύρος τιμών: 0,77-2,33
Cr	3,33±0,04 Εύρος τιμών: 0,30-0,38	3,01±0,10 Εύρος τιμών: 2,91-3,10	2,57±0,06 Εύρος τιμών: 2,50-2,61	1,93±0,04 Εύρος τιμών: 1,90-1,98	2,55±0,11 Εύρος τιμών: 2,45-2,66	3,19±0,08 Εύρος τιμών: 3,10-3,26	3,51±1,03 Εύρος τιμών: 2,43-4,49	2,37±0,07 Εύρος τιμών: 2,30-2,44
Mn	0,56±0,03 Εύρος τιμών: 0,53-0,58	0,43±0,03 Εύρος τιμών: 0,41-0,46	0,27±0,05 Εύρος τιμών: 0,22-0,31	0,60±0,03 Εύρος τιμών: 0,57-0,63	0,29±0,04 Εύρος τιμών: 0,26-0,34	1,60±0,07 Εύρος τιμών: 1,52-1,66	1,32±0,04 Εύρος τιμών: 1,29-1,37	0,05±0,03 Εύρος τιμών: 0,03-0,09
Co	0,21±0,04 Εύρος τιμών: 0,18-0,25	0,59± 0,03 Εύρος τιμών: 0,57-0,62	0,21±0,04 Εύρος τιμών: 0,18-0,25	0,18±0,04 Εύρος τιμών: 0,15-0,22	0,07±0,03 Εύρος τιμών: 0,05-0,10	0,35±0,05 Εύρος τιμών: 0,29-0,39	0,57±0,05 Εύρος τιμών: 0,51-0,60	0,20±0,02 Εύρος τιμών: 0,18-0,22
Ni	1,08±0,07 Εύρος τιμών: 1,00-1,13	0,74±0,05 Εύρος τιμών: 0,69-0,79	0,26±0,06 Εύρος τιμών: 0,20-0,31	0,43±0,03 Εύρος τιμών: 0,41-0,46	0,27±0,02 Εύρος τιμών: 0,25-0,28	1,51±0,05 Εύρος τιμών: 1,45-1,55	1,73± 0,03 Εύρος τιμών: 1,70-1,75	<0.000
As	1,70±0,05 Εύρος τιμών: 1,64-1,74	1,47±0,04 Εύρος τιμών: 1,42-1,50	0,54±0,05 Εύρος τιμών: 0,50-0,60	0,71±0,04 Εύρος τιμών: 0,68-0,75	0,67±0,05 Εύρος τιμών: 0,63-0,72	4,83±0,04 Εύρος τιμών: 4,80-4,88	1,02±0,06 Εύρος τιμών: 0,97-1,09	0,50±0,05 Εύρος τιμών: 0,47-0,56
Hg	3,84±0,07 Εύρος τιμών: 3,79-3,92	1,11±0,04 Εύρος τιμών: 1,08-1,15	1,99±0,19 Εύρος τιμών: 1,79-2,17	0,72±0,07 Εύρος τιμών: 0,68-0,80	0,93±0,03 Εύρος τιμών: 0,89-0,95	1,01±0,04 Εύρος τιμών: 0,98-1,06	2,16±0,06 Εύρος τιμών: 2,12-2,23	0,48±0,03 Εύρος τιμών: 0,46-0,51
Pb	11,30±0,14 Εύρος τιμών: 11,18-11,45	9,89±0,09 Εύρος τιμών: 9,79-9,96	6,75±0,09 Εύρος τιμών: 6,68-6,85	2,57±0,07 Εύρος τιμών: 2,50-2,63	7,59±0,06 Εύρος τιμών: 7,52-7,64	4,47±0,07 Εύρος τιμών: 4,40-4,53	10,15±0,14 Εύρος τιμών: 10,02-10,30	1,97±0,06 Εύρος τιμών: 1,91-2,02

Πίνακας 9.24: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε σόμπα των 10 kW σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

10 kW $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Μίγμα "πεύκο- οξιά-δρυς"	Μίγμα "ελάτη- πεύκο-δρυς"	Ελιά	Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	100% Ελάτη	100% Οξιά
Ca	413,75±122,65 Εύρος τιμών: 306,20-587,60	438,75±131,92 Εύρος τιμών: 306,50-595,60	417,62±95,33 Εύρος τιμών: 306,50-537,80	430,17±93,01 Εύρος τιμών: 295,700-507,900	353,80±79,81 Εύρος τιμών: 289,700-465,40	367,35±70,53 Εύρος τιμών: 278,60-446,80
Na	454,97±117,41 Εύρος τιμών: 295,40-576,20	382,32±104,43 Εύρος τιμών: 269,40-476,40	385,27±87,47 Εύρος τιμών: 307,60-474,00	402,82±99,59 Εύρος τιμών: 311,60-490,50	377,27±136,54 Εύρος τιμών: 215,70-495,40	317,55±119,10 Εύρος τιμών: 216,70-486,80
K	872,22±75,09 Εύρος τιμών: 785,40-967,20	975,65±72,74 Εύρος τιμών: 885,40-1063,40	1050,90±103,66 Εύρος τιμών: 959,70-1189,90	1016,42±134,23 Εύρος τιμών: 865,20-1186,50	959,87±59,42 Εύρος τιμών: 874,30-1008,60	845,07±195,50 Εύρος τιμών: 605,30-1068,60
Fe	40,65±15,42 Εύρος τιμών: 20,80-57,70	35,80±8,37 Εύρος τιμών: 23,40-41,70	16,57±5,65 Εύρος τιμών: 11,60-22,10	17,50±3,08 Εύρος τιμών: 14,30-20,70	121,27±32,57 Εύρος τιμών: 94,60-168,40	95,40±17,99 Εύρος τιμών: 74,90-111,30
Mg	81,90±27,46 Εύρος τιμών: 42,80-105,70	90,82±37,66 Εύρος τιμών: 45,70-137,50	77,30±20,71 Εύρος τιμών: 47,70-94,60	62,52±9,25 Εύρος τιμών: 52,10-74,60	120,52±33,281 Εύρος τιμών: 89,60-150,20	60,32±14,13 Εύρος τιμών: 41,10-72,70
Zn	106,72±26,69 Εύρος τιμών: 76,50-130,70	66,65±21,01 Εύρος τιμών: 40,90-88,70	72,92±15,78 Εύρος τιμών: 57,50-92,40	73,07±16,35 Εύρος τιμών: 57,80-91,50	56,47±9,67 Εύρος τιμών: 47,60-69,20	106,37±16,07 Εύρος τιμών: 88,70-123,10
Al	15,67±3,72 Εύρος τιμών: 10,50-19,00	11,27±1,08 Εύρος τιμών: 9,80-12,30	13,12±2,74 Εύρος τιμών: 10,90-16,90	11,20±1,87 Εύρος τιμών: 8,90-13,40	11,77±1,22 Εύρος τιμών: 10,30-13,20	17,50±3,54 Εύρος τιμών: 13,20-21,60
Ba	4,40±0,49 Εύρος τιμών: 3,90-5,00	3,42±0,90 Εύρος τιμών: 2,30-4,50	6,45±1,39 Εύρος τιμών: 5,10-7,70	2,97±1,11 Εύρος τιμών: 2,00-4,30	3,90±0,82 Εύρος τιμών: 2,90-4,90	5,97±2,39 Εύρος τιμών: 2,70-8,00

Cu	5,00±1,22 Εύρος τιμών: 3,90-6,60	6,35±1,96 Εύρος τιμών: 4,10-8,60	3,12±0,81 Εύρος τιμών: 2,20-4,10	5,75±1,66 Εύρος τιμών: 3,70-7,50	5,67±1,49 Εύρος τιμών: 3,70-7,30	5,87±2,42 Εύρος τιμών: 3,80-9,30
Cd	0,02±0,05 Εύρος τιμών: 0,00-0,10	0,10±0,11 Εύρος τιμών: 0,00-0,20	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Cr	2,11±0,03 Εύρος τιμών: 2,09-2,15	2,28±0,07 Εύρος τιμών: 2,20-2,33	2,83±0,14 Εύρος τιμών: 2,72-2,99	2,52±0,07 Εύρος τιμών: 2,47-2,60	2,31±0,07 Εύρος τιμών: 2,26-2,39	2,67±0,15 Εύρος τιμών: 2,51-2,80
Mn	0,66±0,05 Εύρος τιμών: 0,60-0,69	1,23±0,06 Εύρος τιμών: 1,18-1,29	0,54±0,04 Εύρος τιμών: 0,51-0,58	0,27±0,03 Εύρος τιμών: 0,25-0,30	0,25±0,03 Εύρος τιμών: 0,23-0,29	0,38±0,14 Εύρος τιμών: 0,22-0,47
Co	0,10±0,03 Εύρος τιμών: 0,08-0,13	0,03±0,02 Εύρος τιμών: 0,02-0,05	0,03±0,03 Εύρος τιμών: 0,01-0,06	0,15±0,03 Εύρος τιμών: 0,12-0,18	0,36±0,02 Εύρος τιμών: 0,34-0,38	0,38±0,05 Εύρος τιμών: 0,32-0,42
Ni	0,71±0,03 Εύρος τιμών: 0,68-0,73	0,10±0,03 Εύρος τιμών: 0,08-0,13	0,02±0,01 Εύρος τιμών: 0,01-0,03	0,36±0,04 Εύρος τιμών: 0,32-0,40	0,17±0,03 Εύρος τιμών: 0,15-0,20	1,02±0,16 Εύρος τιμών: 0,84-1,12
As	0,27±0,05 Εύρος τιμών: 0,23-0,33	0,19±0,06 Εύρος τιμών: 0,14-0,25	0,20±0,04 Εύρος τιμών: 0,17-0,25	0,28±0,03 Εύρος τιμών: 0,25-0,31	0,19±0,05 Εύρος τιμών: 0,14-0,23	0,32±0,04 Εύρος τιμών: 0,27-0,35
Hg	1,97±0,13 Εύρος τιμών: 1,89-2,12	1,49±0,08 Εύρος τιμών: 1,40-1,55	1,31±0,04 Εύρος τιμών: 1,27-1,35	0,82±0,06 Εύρος τιμών: 0,78-0,89	0,60±0,08 Εύρος τιμών: 0,53-0,68	0,98±0,03 Εύρος τιμών: 0,95-1,00
Pb	2,50±0,02 Εύρος τιμών: 2,49-2,52	1,62±0,05 Εύρος τιμών: 1,58-1,68	1,90±0,09 Εύρος τιμών: 1,80-1,97	5,50±0,05 Εύρος τιμών: 5,44-5,54	1,86±0,07 Εύρος τιμών: 1,79-1,92	4,26±0,03 Εύρος τιμών: 4,23-4,29

Πίνακας 9.25: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε σόμπα των 8,5 kW σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

8,5 kW $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	Μίγμα "ελάτη-πέυκο-δρυς"	Ελιά	Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	100% Ελάτη	100% Οξιά
Ca	345,05±75,49 Εύρος τιμών: 279,20-439,10	317,55±60,60 Εύρος τιμών: 245,70-368,20	336,75±97,08 Εύρος τιμών: 268,20-480,20	354,05±102,81 Εύρος τιμών: 268,00-489,00	369,00±139,79 Εύρος τιμών: 203,30-489,30	317,20±94,38 Εύρος τιμών: 202,30-407,30
Na	308,02±82,04 Εύρος τιμών: 204,40-379,20	357,37±47,59 Εύρος τιμών: 290,30-402,80	324,90±53,37 Εύρος τιμών: 280,20-402,20	367,12±50,49 Εύρος τιμών: 293,10-405,20	345,50±57,84 Εύρος τιμών: 289,30-401,20	267,87±48,07 Εύρος τιμών: 197,30-303,10
K	677,72±117,64 Εύρος τιμών: 520,30-803,20	800,47±97,47 Εύρος τιμών: 672,00-902,80	895,95±176,86 Εύρος τιμών: 658,30-1079,20	825,17±130,02 Εύρος τιμών: 669,30-979,10	978,17±208,75 Εύρος τιμών: 700,10-1203,10	792,50±118,03 Εύρος τιμών: 679,20-908,40
Fe	46,47±11,68 Εύρος τιμών: 30,30-58,20	23,80±6,03 Εύρος τιμών: 17,90-29,30	14,52±4,61 Εύρος τιμών: 10,30-20,10	15,90±3,63 Εύρος τιμών: 12,70-20,70	143,75±37,52 Εύρος τιμών: 97,10-179,30	101,52±14,63 Εύρος τιμών: 84,20-118,30
Mg	112,27±32,49 Εύρος τιμών: 80,20-149,20	86,80±11,51 Εύρος τιμών: 79,20-103,80	49,65±8,03 Εύρος τιμών: 39,20-58,00	63,87±11,59 Εύρος τιμών: 51,80-79,00	73,35±14,61 Εύρος τιμών: 58,10-93,10	44,05±12,25 Εύρος τιμών: 30,30-58,30
Zn	105,80±32,90 Εύρος τιμών: 72,30-138,40	65,65±6,96 Εύρος τιμών: 59,20-72,90	63,20±13,61 Εύρος τιμών: 47,20-79,00	71,30±10,43 Εύρος τιμών: 58,10-80,30	51,87±16,63 Εύρος τιμών: 30,10-69,10	109,10±17,35 Εύρος τιμών: 86,30-128,40
Al	11,77±3,76 Εύρος τιμών: 8,50-16,70	65,17±66,47 Εύρος τιμών: 9,10-142,20	10,85±1,25 Εύρος τιμών: 9,30-12,30	10,52±3,39 Εύρος τιμών: 7,90-15,40	9,50±1,93 Εύρος τιμών: 8,10-12,30	19,50±6,29 Εύρος τιμών: 12,70-27,90
Ba	19,57±30,28 Εύρος τιμών: 3,80-65,00	2,75±1,03 Εύρος τιμών: 1,80-4,20	5,55±1,30 Εύρος τιμών: 4,20-7,30	3,30±1,18 Εύρος τιμών: 1,90-4,70	2,00±0,49 Εύρος τιμών: 1,60-2,70	3,42±1,06 Εύρος τιμών: 2,40-4,70

Cu	10,57±12,42 Εύρος τιμών: 3,80-29,20	7,55±0,60 Εύρος τιμών: 6,90-8,20	3,27±1,07 Εύρος τιμών: 2,10-4,50	3,50±0,60 Εύρος τιμών: 2,80-4,10	4,47±1,21 Εύρος τιμών: 2,90-5,70	3,17±0,89 Εύρος τιμών: 2,20-4,20
Cd	0,10± 0,20 Εύρος τιμών: 0,00-0,40	0,02±0,05 Εύρος τιμών: 0,00-0,10	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Cr	2,36±0,49 Εύρος τιμών: 1,46-2,33	4,57±0,10 Εύρος τιμών: 4,49-4,68	2,49±0,09 Εύρος τιμών: 2,39-2,55	2,31±0,11 Εύρος τιμών: 2,20-2,41	1,89±0,05 Εύρος τιμών: 1,84-1,93	2,16±0,10 Εύρος τιμών: 2,09-2,28
Mn	0,47±0,05 Εύρος τιμών: 0,43-0,53	1,16±0,04 Εύρος τιμών: 1,12-1,20	0,59±0,12 Εύρος τιμών: 0,45-0,69	0,23±0,03 Εύρος τιμών: 0,20-0,25	0,09±0,03 Εύρος τιμών: 0,06-0,11	0,14±0,03 Εύρος τιμών: 0,12-0,17
Co	0,01±0,00 Εύρος τιμών: 0,01-0,01	2,87±0,06 Εύρος τιμών: 2,80-2,91	0,01±0,00 Εύρος τιμών: 0,01-0,01	0,01±0,00 Εύρος τιμών: 0,01-0,01	0,001±0,00 Εύρος τιμών: 0,001-0,001	0,002±0,001 Εύρος τιμών: 0,001-0,003
Ni	0,30±0,08 Εύρος τιμών: 0,23-0,39	6,62±0,05 Εύρος τιμών: 6,58-6,68	0,01±0,00 Εύρος τιμών: 0,01-0,01	0,14±0,03 Εύρος τιμών: 0,11-0,16	<0,00	<0,00
As	0,20±0,08 Εύρος τιμών: 0,13-0,28	0,36±0,03 Εύρος τιμών: 0,33-0,38	0,12±0,03 Εύρος τιμών: 0,09-0,14	0,15±0,04 Εύρος τιμών: 0,11-0,18	0,11±0,03 Εύρος τιμών: 0,09-0,14	0,16±0,02 Εύρος τιμών: 0,14-0,18
Hg	1,57±0,06 Εύρος τιμών: 1,50-1,61	1,16±0,08 Εύρος τιμών: 1,08-1,23	2,55±0,06 Εύρος τιμών: 2,49-2,61	0,37±0,08 Εύρος τιμών: 0,28-0,43	0,29±0,04 Εύρος τιμών: 0,26-0,34	0,22±0,04 Εύρος τιμών: 0,18-0,25
Pb	0,51±0,04 Εύρος τιμών: 0,48-0,55	26,78±0,13 Εύρος τιμών: 26,63-26,89	1,31±0,04 Εύρος τιμών: 1,28-1,35	1,13±0,06 Εύρος τιμών: 1,09-1,20	0,76±0,06 Εύρος τιμών: 0,72-0,83	2,80±0,10 Εύρος τιμών: 2,69-2,89

Πίνακας 9.26: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των μετάλλων: **Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Al, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, As, Hg και Pb** σε τζάκι σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Τζάκι $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Μπρικήτα	Ξύλο δρυός
Ca	869,65± 224,13 Εύρος τιμών: 608,60-1108,60	754,55± 157,35 Εύρος τιμών: 572,40-956,60
Na	1638,65± 120,54 Εύρος τιμών: 1534,80-1810,80	1024,95± 231,87 Εύρος τιμών: 768,40-1246,80
K	1858,95± 485,73 Εύρος τιμών: 1211,40-2265,20	1953,30± 212,78 Εύρος τιμών: 1679,60-2134,00
Fe	23,90± 4,10 Εύρος τιμών: 19,60-29,00	67,25± 17,72 Εύρος τιμών: 52,20-89,00
Mg	250,25± 36,29 Εύρος τιμών: 199,60-281,80	203,45± 29,20 Εύρος τιμών: 174,40-242,80
Zn	150,85± 28,09 Εύρος τιμών: 123,40-189,80	141,30± 30,42 Εύρος τιμών: 111,20-175,00
Al	19,60±2,24 Εύρος τιμών: 17,60-22,60	15,95± 2,14 Εύρος τιμών: 13,40-18,40
Ba	4,65± 0,77 Εύρος τιμών: 3,60-5,40	3,70± 0,93 Εύρος τιμών: 2,40-4,60
Cu	16,05±22,65 Εύρος τιμών: 3,80-50,00	4,00± 0,99 Εύρος τιμών: 3,00-5,20
Cd	0,15±0,19 Εύρος τιμών: 0,00-0,40	0,20± 0,28 Εύρος τιμών: 0,00-0,60
Cr	14,25±0,90 Εύρος τιμών: 13,25-15,00	7,48± 0,09 Εύρος τιμών: 7,40-7,58

Mn	2,50±0,06 Εύρος τιμών: 2,43-2,55	0,46±0,04 Εύρος τιμών: 0,43-0,51
Co	0,14±0,03 Εύρος τιμών: 0,11-0,16	0,04± 0,01 Εύρος τιμών: 0,03-0,05
Ni	4,96± 0,10 Εύρος τιμών: 4,89-5,07	2,82± 0,09 Εύρος τιμών: 2,75-2,92
As	1,22± 0,03 Εύρος τιμών: 1,19-1,24	0,71± 0,07 Εύρος τιμών: 0,65-0,78
Hg	7,81± 0,07 Εύρος τιμών: 7,76-7,89	5,34± 0,06 Εύρος τιμών: 5,29-5,40
Pb	16,10±0,14 Εύρος τιμών: 15,95-16,23	3,78± 0,08 Εύρος τιμών: 3,69-3,85

Στους πίνακες 9.28-9.32 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων, οι τυπικές αποκλίσεις και το εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε όλες τις συνθήκες καύσης σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Πίνακας 9.28: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε εργαστηριακές συνθήκες με 20% O_2 σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-20%- mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	0,072±0,035 Εύρος τιμών: 0,024-0,101	0,629±0,102 Εύρος τιμών: 0,510-0,750	0,092±0,036 Εύρος τιμών: 0,048-0,137	0,097±0,018 Εύρος τιμών: 0,079-0,122	0,036±0,009 Εύρος τιμών: 0,026-0,048
Μίγμα "ελάτη"- πεύκο-δρυς"	0,090±0,003 Εύρος τιμών: 0,087-0,094	0,484±0,035 Εύρος τιμών: 0,440-0,538	0,036±0,020 Εύρος τιμών: 0,014-0,063	0,151±0,023 Εύρος τιμών: 0,128-0,185	0,025±0,002 Εύρος τιμών: 0,022-0,027
Ελιά	0,050±0,024 Εύρος τιμών: 0,030-0,087	0,117±0,034 Εύρος τιμών: 0,081-0,171	0,140±0,056 Εύρος τιμών: 0,070-0,212	0,023±0,002 Εύρος τιμών: 0,020-0,027	0,052±0,006 Εύρος τιμών: 0,042-0,057
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,151±0,0034 Εύρος τιμών: 0,145-0,154	0,140±0,0041 Εύρος τιμών: 0,135-0,146	0,097±0,0202 Εύρος τιμών: 0,078-0,127	0,164±0,0025 Εύρος τιμών: 0,161-0,168	0,064±0,0038 Εύρος τιμών: 0,059-0,068
100% Ελάτη	0,081±0,018 Εύρος τιμών: 0,052-0,099	0,105±0,045 Εύρος τιμών: 0,037-0,156	0,072±0,016 Εύρος τιμών: 0,047-0,089	0,108±0,028 Εύρος τιμών: 0,083-0,152	0,045±0,015 Εύρος τιμών: 0,026-0,060
100% Οξιά	0,071±0,021 Εύρος τιμών: 0,054-0,100	0,128±0,039 Εύρος τιμών: 0,083-0,174	0,064±0,028 Εύρος τιμών: 0,037-0,104	0,120±0,042 Εύρος τιμών: 0,084-0,174	0,041±0,022 Εύρος τιμών: 0,020-0,071
Μπρικέτα	0,092±0,022 Εύρος τιμών: 0,069-0,113	0,194±0,048 Εύρος τιμών: 0,138-0,224	0,117±0,036 Εύρος τιμών: 0,091-0,159	0,067±0,026 Εύρος τιμών: 0,045-0,096	0,042±0,018 Εύρος τιμών: 0,024-0,059
Ξύλο δρυός	0,106±0,019 Εύρος τιμών: 0,090-0,126	0,160±0,081 Εύρος τιμών: 0,107-0,254	0,133±0,048 Εύρος τιμών: 0,081-0,177	0,069±0,025 Εύρος τιμών: 0,046-0,096	0,050±0,017 Εύρος τιμών: 0,033-0,067

Πίνακας 9.29: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε εργαστηριακές συνθήκες με 13% O_2 σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας- 13%- mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-
Μίγμα "πεύκο-οξιά- δρυς"	0,446±0,041 Εύρος τιμών: 0,403-0,484	0,225±0,037 Εύρος τιμών: 0,192-0,265	4,252±0,686 Εύρος τιμών: 3,639-4,993	0,403±0,073 Εύρος τιμών: 0,328-0,474	0,633±0,080 Εύρος τιμών: 0,546-0,704
Μίγμα "ελάτη"- πεύκο-δρυς"	0,422±0,030 Εύρος τιμών: 0,389-0,448	0,242±0,049 Εύρος τιμών: 0,204-0,298	4,158±0,386 Εύρος τιμών: 3,861-4,594	0,357±0,046 Εύρος τιμών: 0,314-0,406	0,758±0,090 Εύρος τιμών: 0,684-0,858
Ελιά	0,369±0,052 Εύρος τιμών: 0,325-0,427	0,195±0,042 Εύρος τιμών: 0,149-0,230	3,940±0,472 Εύρος τιμών: 3,413-4,324	0,220±0,059 Εύρος τιμών: 0,161-0,279	0,402±0,065 Εύρος τιμών: 0,335-0,466
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,397±0,068 Εύρος τιμών: 0,324-0,459	0,240±0,081 Εύρος τιμών: 0,156-0,317	3,300±0,457 Εύρος τιμών: 2,928-3,810	0,303±0,080 Εύρος τιμών: 0,224-0,383	0,297±0,078 Εύρος τιμών: 0,224-0,380
100% Ελάτη	0,465±0,071 Εύρος τιμών: 0,386-0,521	0,249±0,044 Εύρος τιμών: 0,213-0,298	4,174±0,676 Εύρος τιμών: 3,431-4,752	0,455±0,071 Εύρος τιμών: 0,383-0,526	0,549±0,048 Εύρος τιμών: 0,503-0,598
100% Οξιά	0,439±0,044 Εύρος τιμών: 0,391-0,476	0,209±0,076 Εύρος τιμών: 0,131-0,281	3,655±0,518 Εύρος τιμών: 3,302-4,250	0,430±0,051 Εύρος τιμών: 0,389-0,488	0,464±0,079 Εύρος τιμών: 0,391-0,548
Μπρικέτα	0,647±0,024 Εύρος τιμών: 0,622-0,671	0,199±0,066 Εύρος τιμών: 0,128-0,259	4,646±0,520 Εύρος τιμών: 4,079-5,101	0,337±0,052 Εύρος τιμών: 0,294-0,394	0,267±0,051 Εύρος τιμών: 0,217-0,319
Ξύλο δρυός	0,572±0,149 Εύρος τιμών: 0,444-0,735	0,291±0,067 Εύρος τιμών: 0,231-0,363	4,124±0,306 Εύρος τιμών: 3,844-4,450	0,291±0,084 Εύρος τιμών: 0,221-0,383	0,324±0,038 Εύρος τιμών: 0,290-0,364

Πίνακας 9.30: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε σόμπα pellet των 10 kW σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-10 kW mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-
Μίγμα "πεύκο-οξιά-δρυς"	0,359±0,042 Εύρος τιμών: 0,322-0,404	0,151±0,057 Εύρος τιμών: 0,095-0,209	3,275±0,246 Εύρος τιμών: 3,057-3,541	0,310±0,041 Εύρος τιμών: 0,269-0,351	0,366±0,039 Εύρος τιμών: 0,329- 0,407
Μίγμα "ελάτη"- πεύκο-δρυς"	0,368±0,062 Εύρος τιμών: 0,302-0,425	0,154±0,070 Εύρος τιμών: 0,087- 0,227	3,141±0,239 Εύρος τιμών: 2,959-3,412	0,173±0,048 Εύρος τιμών: 0,119-0,208	0,679±0,085 Εύρος τιμών: 0,595- 0,764
Ελιά	0,350±0,045 Εύρος τιμών: 0,319-0,401	0,090±0,031 Εύρος τιμών: 0,061- 0,122	2,824±0,283 Εύρος τιμών: 2,538-3,104	0,152±0,057 Εύρος τιμών: 0,095-0,210	0,320±0,045 Εύρος τιμών: 0,282-0,369
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,258±0,056 Εύρος τιμών: 0,202- 0,313	0,116±0,020 Εύρος τιμών: 0,097-0,137	2,071±0,290 Εύρος τιμών: 1,805- 2,381	0,133±0,044 Εύρος τιμών: 0,087- 0,175	0,250±0,069 Εύρος τιμών: 0,196- 0,328
100% Ελάτη	0,356±0,050 Εύρος τιμών: 0,302-0,401	0,133±0,047 Εύρος τιμών: 0,093-0,185	3,202±0,299 Εύρος τιμών: 2,965-3,538	0,294±0,048 Εύρος τιμών: 0,251-0,345	0,340±0,053 Εύρος τιμών: 0,284-0,391
100% Οξιά	0,384±0,062 Εύρος τιμών: 0,318-0,441	0,142±0,083 Εύρος τιμών: 0,076- 0,235	3,129±0,331 Εύρος τιμών: 2,844- 3,492	0,358±0,050 Εύρος τιμών: 0,309-0,409	0,315±0,041 Εύρος τιμών: 0,278-0,360

Πίνακας 9.31: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε σόμπα pellet των 8,5 kW σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας-8,5 kW mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-
Μίγμα "πεύκο-οξιό-δρυς"	0,298±0,042 Εύρος τιμών: 0,254- 0,338	0,135±0,074 Εύρος τιμών: 0,075- 0,218	2,836±0,303 Εύρος τιμών: 2,509-3,108	0,186±0,071 Εύρος τιμών: 0,110-0,251	0,274±0,052 Εύρος τιμών: 0,215- 0,309
Μίγμα "ελάτη"- πεύκο-δρυς"	0,216±0,031 Εύρος τιμών: 0,191- 0,251	0,114±0,044 Εύρος τιμών: 0,068- 0,154	2,195±0,367 Εύρος τιμών: 1,905- 2,608	0,163±0,068 Εύρος τιμών: 0,093- 0,229	0,319±0,038 Εύρος τιμών: 0,285-0,361
Ελιά	0,266±0,050 Εύρος τιμών: 0,209- 0,303	0,119±0,058 Εύρος τιμών: 0,067- 0,181	1,974±0,376 Εύρος τιμών: 1,565- 2,306	0,123±0,061 Εύρος τιμών: 0,073-0,191	0,242±0,061 Εύρος τιμών: 0,193- 0,311
Πυρηνόξυλο πυρηνελαιουργείου	0,293±0,037 Εύρος τιμών: 0,251-0,320	0,164±0,069 Εύρος τιμών: 0,090-0,227	1,553±0,554 Εύρος τιμών: 1,105-2,172	0,125±0,080 Εύρος τιμών: 0,058- 0,214	0,196±0,084 Εύρος τιμών: 0,114-0,281
100% Ελάτη	0,288±0,030 Εύρος τιμών: 0,257-0,318	0,130±0,088 Εύρος τιμών: 0,058- 0,228	2,697±0,517 Εύρος τιμών: 2,172- 3,205	0,248±0,054 Εύρος τιμών: 0,193-0,301	0,225±0,065 Εύρος τιμών: 0,173- 0,298
100% Οξιό	0,236±0,043 Εύρος τιμών: 0,197-0,282	0,087±0,047 Εύρος τιμών: 0,045-0,138	2,503±0,484 Εύρος τιμών: 2,006- 2,972	0,317±0,073 Εύρος τιμών: 0,254- 0,397	0,161±0,048 Εύρος τιμών: 0,109- 0,203

Πίνακας 9.32: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων, τυπικές αποκλίσεις και εύρος τιμών των υδατοδιαλυτών ανιόντων: Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^- σε τζάκι σε mg/m^3 για κάθε είδος βιομάζας χωριστά.

Είδος Βιομάζας- Τζάκι- mg/m^3	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Br^-
Μπρικέτα	2,758±0,583 Εύρος τιμών: 2,212-3,372	0,489±0,124 Εύρος τιμών: 0,375-0,621	7,412±1,339 Εύρος τιμών: 6,185- 8,841	0,716±0,121 Εύρος τιμών: 0,581-0,815	0,552±0,201 Εύρος τιμών: 0,381-0,773
Ξύλο δρυός	3,008±0,582 Εύρος τιμών: 2,582- 3,671	0,527±0,130 Εύρος τιμών: 0,387-0,644	8,240±0,794 Εύρος τιμών: 7,586-9,124	0,530±0,111 Εύρος τιμών: 0,404- 0,611	0,529±0,130 Εύρος τιμών: 0,383- 0,633

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ



ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο	ΖΩΣΙΜΑ Αγγελική
Διεύθυνση	4 Μαμάη, Τ.Κ. 10440, Αθήνα, Ελλάδα
Τηλέφωνο	2108841781
Κινητό	6979209549
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο	zosang278@hotmail.com
Υπηκοότητα	Ελληνική
Ημερομηνία γέννησης	27 Αυγούστου 1985 – Αθήνα

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Ημερομηνίες (από – έως)
 1. Πτυχιούχος του Τμήματος Δασολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης. Ημερομηνία κτήσης 23 Ιουλίου 2008, αριθμ. πιστ. 826. (Λίαν Καλώς, 7.94)
 2. Μεταπτυχιακός του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών του Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής στον τομέα Διαχείριση Περιβάλλοντος. Ημερομηνία κτήσης 9 Ιουνίου 2010, αριθμ. διπλωμ. 1099. (Πολύ Καλά, 8,32)
 3. Υποψήφια διδάκτωρ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου του Τομέα Χημικών Επιστημών έπειτα από έγκριση της Σχολής στις 24/10/2011 για εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στη γνωστική περιοχή: Περιβάλλον - Ατμοσφαιρική Ρύπανση (υπότροφος του ΕΛΚΕ για 3 χρόνια).
 4. Σπουδές στην Ανωτάτη Σχολή Παιδαγωγικής και Τεχνολογικής Εκπαίδευσης (ΑΣΠΑΙΤΕ) στο Ετήσιο Πρόγραμμα Παιδαγωγικής Κατάρτισης (ΕΠΠΑΙΚ) του Γενικού Τμήματος Παιδαγωγικών Μαθημάτων. Ημερομηνία κτήσης 25 Ιουνίου 2012, αριθμ. πιστ. 1284. (Άριστα, 8,5).

ΑΔΕΙΑ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΟΣ

- Ημερομηνίες (από – έως)

Άδεια Άσκησης Επαγγέλματος Δασολόγου που εκδόθηκε από την Διεύθυνση Δασών Θεσσαλονίκης την 8^η Δεκεμβρίου 2008 με αριθμό πρωτοκόλλου ΑΜ/8694

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΠΕΙΡΑ

- Ημερομηνίες (από – έως) Οκτώ (8) μήνες με σύμβαση ορισμένου χρόνου από 1/4/2009 έως 30/11/2009
- Επωνυμία και διεύθυνση του εργοδότη Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων στη Διεύθυνση Δασών, Αθήνα, Ν. Αττικής
- Είδος της επιχείρησης ή του κλάδου Δημόσιο
- Απασχόληση ή θέση που κατείχατε Δασολόγος ΠΕ
- Κύριες δραστηριότητες και αρμοδιότητες Σύνταξη περιβαλλοντικών μελετών στο τμήμα Αισθητικών δασών, δρυμών και θήρας

- Ημερομηνίες (από – έως) Πέντε (5) μήνες με σύμβαση ορισμένου χρόνου από 11/10/2012 έως 10/03/2013
- Επωνυμία και διεύθυνση του εργοδότη Σύνδεσμος Προστασίας και Ανάπτυξης Υμηττού (ΣΠΑΥ), Αθήνα, Ν. Αττικής
- Είδος της επιχείρησης ή του κλάδου Δημόσιο
- Απασχόληση ή θέση που κατείχατε Περιβαλλοντολόγος ΠΕ
- Κύριες δραστηριότητες και αρμοδιότητες Σύνταξη και εφαρμογή περιβαλλοντικής εκπαίδευσης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

Περιβαλλοντική Πολιτική
Ανάλυση σχέσεων δάσος και κοινωνίας
Πολιτική Οικονομία
Επιπτώσεις μεγάλων έργων στη χλωρίδα
Βιώσιμη Ανάπτυξη
Μόλυνση και Ρύπανση Φυσικού Περιβάλλοντος
Διαταράξεις και δασικά οικοσυστήματα
Προστασία Γενετικής Βιολογικής Ποικιλότητας
Επενδύσεις και Ανάπτυξη Δασικών Πόρων
Δασική Οικονομική
Περιβάλλον και Ενέργεια
Διδακτική της Περιβαλλοντικής Επιστήμης

ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΑ Γεωτεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδας

ΜΗΤΡΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ Ελληνική

ΆΛΛΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

[Αγγλικά]

- Ικανότητα ανάγνωσης Άριστη
- Ικανότητα γραφής Άριστη
- Ικανότητα ομιλίας Άριστη

[Γαλλικά]

- Ικανότητα ανάγνωσης Καλή
- Ικανότητα γραφής Καλή
- Ικανότητα ομιλίας Καλή

[Ιταλικά]

- Ικανότητα ανάγνωσης Πολύ καλή
- Ικανότητα γραφής Πολύ καλή
- Ικανότητα ομιλίας Πολύ καλή

**ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΕΣ
ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ
ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ** Άριστες

**ΤΕΧΝΙΚΕΣ
ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ
ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ** Άριστη γνώση χειρισμού Ηλεκτρονικών Υπολογιστών
(ECDL Core Certificate, Πιστοποιητικό Πανεπιστημίου)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ/ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Τρεις (3) δημοσιεύσεις σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά και έχει υποβληθεί ακόμη μία. Ανακοινώσεις σε τέσσερα (4) διεθνή συνέδρια, δύο (2) ανακοινώσεις σε Πανελλήνια Συνέδρια Χημικής Μηχανικής και ένα (1) σε Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας Ελλάδος Κύπρου.

ΆΛΛΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

- Γνώση σχεδιαστικού προγράμματος GIS που απέκτησα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας με τίτλο “Εκτίμηση της στερεοπαροχής στη λεκάνη απορροής της λίμνης Πλαστήρα με την εφαρμογή του Μοντέλου PESERA”
- Πιστοποιητικό γνώσης σχεδιαστικού προγράμματος AutoCad
- Γνώση στατιστικού προγράμματος SPSS και Systat που απέκτησα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.
- Γνώση οργάνων ανάλυσης (φασματομετρικές και χρωματογραφικές τεχνικές): Φασματόμετρο επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS), Ιοντικός χρωματογράφος (IC), Αέριος Χρωματογράφος-Φασματομετρία Μαζών (GC-MS), Οπτικό μικροσκόπιο (OM).

ΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ

Συμμετοχή στο πρόγραμμα Leonardo da Vinci που πραγματοποιήθηκε στην Ισπανία από 03/7/2011 μέχρι 15/7/2011 και υλοποιήθηκε από κοινού συμβεβλημένα Δημόσια Ιδρύματα και συγκεκριμένα τα Centro de Investigación Ecológica y Aplicaciones Forestales (CREAF), Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) με σκοπό την κατάρτιση και απόκτηση Πιστοποίησης-βεβαίωσης με τίτλο **“ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ & ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ, ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΚΩΝ & ΧΩΡΟΤΑΞΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΩΝ (G.I.S.) MiraMon”**

ΆΔΕΙΑ (ΕΣ) ΟΔΗΓΗΣΗΣ

Άδεια οδήγησης αυτοκινήτου Β' κατηγορίας