

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ RDF ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Μ. Χριστόλη ⁽¹⁾, Ε. Καπετάνιου ⁽²⁾, Γ. Σταυρακάκη ⁽¹⁾, Α. Λυγερού ⁽¹⁾, Ν.Χ. Μαρκάτου ⁽¹⁾

(1) ΕΜΠ – Σχολή Χημικών Μηχανικών (2) Επιστημονικός Συνεργάτης ΕΜΠ

1. Εισαγωγή

Η υποκατάσταση ορυκτών καυσίμων από εναλλακτικά καύσιμα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της τσιμεντοβιομηχανίας, αποτελεί διαδεδομένη πρακτική σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες και αλλού ανά τον κόσμο. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι σύμφωνα με στοιχεία του 2007 για την τσιμεντοβιομηχανία, η Αυστρία παρουσιάζει βαθμό υποκατάστασης ορυκτών καυσίμων σε θερμιδική βάση 46% το Βέλγιο 55%, η Γαλλία 32%, η Ελβετία 48%, η Γερμανία 42%, η Τσεχία 45% και η Ουγγαρία 30% [8]. Στη χώρα μας, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία είναι μικρής έκτασης και περιορίζεται στην καύση μεταχειρισμένων ελαστικών, λάσπης δεξαμενών διυλιστηρίων και γλυκερίνης στον όμιλο TITAN [15].

Τα χρησιμοποιούμενα εναλλακτικά καύσιμα συνήθως είναι η αποξηραμένη και αδρανοποιημένη λυματολάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, το RDF (Refused Derived Fuel), τα μεταχειρισμένα ελαστικά αυτοκινήτων, τα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια, τα ιζήματα δεξαμενών διυλιστηρίων, η γλυκερίνη (παραπροϊόν παραγωγής βιοντήζελ), κ.ά. **Το εναλλακτικό καύσιμο RDF αποτελείται κυρίως από μικρά τεμάχια χαρτιού (60-70%), πλαστικού (20-30%) και υφάσματος (5-10%) και λοιπές προσμίξεις σε μικρότερη περιεκτικότητα και έχει Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη 14.000 MJ/Kg περίπου, σε υγρή βάση [15].**

Η συναποτέφρωση, όπως καλείται η αποτέφρωση αποβλήτων για ανάκτηση ενέργειας, υπάγεται στις διατάξεις της ΚΥΑ 22912/1117/6-6-2005 «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση αποβλήτων», η οποία αποτελεί ενσωμάτωση στην ελληνική νομοθεσία της κοινοτικής Οδηγίας 76/2000/EK [2]. Στην Οδηγία αυτή περιλαμβάνονται περιορισμοί, κανόνες και τεχνικές για τη αποτέφρωση αποβλήτων γενικά και οριακές τιμές εκπομπής ειδικά για την καύση σε τσιμεντοβιομηχανίες. Επίσης, στην έκθεση των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (BREFs) του οργανισμού IPPC/EE για τις εγκαταστάσεις τσιμέντου και ασβέστου περιλαμβάνονται εκτεταμένες αναφορές στη συναποτέφρωση εναλλακτικών καυσίμων και ιδιαίτερα του RDF [5].

2. Εκπομπές ρύπων από την καύση RDF

Από την καύση RDF σε κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανίας είναι δυνατόν να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα ποικίλοι ρύποι, όπως αιωρούμενα σωματίδια, οξειδία του αζώτου, διοξείδιο του θείου, υδροχλώριο, υδροφθόριο, μονοξείδιο του άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, κ.ά.

Από τα ιχνοστοιχεία, **τα μη πτητικά μέταλλα ενσωματώνονται στο κλίνκερ** και η επιβάρυνση μεταφέρεται στα προϊόντα τσιμέντου. Τα ημι-πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, κατά ένα μέρος ενσωματώνονται στο κλίνκερ ενώ κατά το υπόλοιπο μέρος τους συμπυκνώνονται στα αιωρούμενα σωματίδια και δεσμεύονται στα φίλτρα του συστήματος αντιρρύπανσης [3] [5].

Από τα πτητικά ιχνοστοιχεία, **ο υδράργυρος και το θάλλιο**, κατά ένα μέρος συμπυκνώνονται στην επιφάνεια σωματιδίων και κατακρατούνται στα φίλτρα αντιρρύπανσης, αλλά **κατά το μεγαλύτερο μέρος τους απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σε αέρια φάση** [3] [5].

Από τις πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται κατά την καύση εναλλακτικών καυσίμων, το σημαντικότερο πρόβλημα συνιστούν οι διοξίνες οι οποίες είναι από τις πλέον **επικίνδυνες** ενώσεις και για τις οποίες δεν έχουν προσδιοριστεί κατώτερα όρια, κάτω από τα οποία να διασφαλίζεται ότι δεν υπάρχουν αρνητικές συνέπειες [7] [8].

Με τον όρο διοξίνες (PCDD/Fs) αποδίδεται μια ομάδα συνολικά 210 διοξινών και φουρανίων, εκ των οποίων οι διοξίνες (75 ενώσεις) αποτελούν χλωριωμένα παράγωγα της διβενζο-π-διοξίνης (dibenzo-p-dioxin) και τα φουράνια (135 ενώσεις) χλωριωμένα παράγωγα του διβενζοφουρανίου (dibenzofuran). Από αυτές, **υψηλή τοξικότητα παρουσιάζουν 17 ενώσεις** (7 διοξίνες και 10 φουράνια), οι οποίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία μορίων χλωρίου «στις θέσεις 2, 3, 7 και 8», ενώ τη μεγαλύτερη τοξικότητα παρουσιάζει η αποκαλούμενη διοξίνη Seveso (2, 3, 7, 8 τετραχλωρο-διβενζο-π-διοξίνη) [7].

Η τοξικότητα ενός μίγματος διοξινών εκφράζεται με τον υπολογισμό της συνολικής ισοδύναμης τοξικότητας (International Toxicity Equivalent, I-TEQ), η οποία προκύπτει από την άθροιση των δεικτών τοξικότητας των επί μέρους ενώσεων. Ο δείκτης τοξικότητας μιας ένωσης υπολογίζεται ως γινόμενο της μάζας της και του ατομικού συντελεστή ισοδύναμης τοξικότητας, η οποία προσδιορίζεται με βάση την πλέον τοξική διοξίνη (διοξίνη Seveso) [3] [7].

3. Μηχανισμοί σχηματισμού διοξινών

Οι διοξίνες είναι γενικά σταθερές ενώσεις μέχρι τη θερμοκρασία των 750 °C και καταστρέφονται πλήρως στους 850 °C για διάρκεια καύσης 2 sec, ή στους 1000 °C για διάρκεια καύσης 1 sec [3] [8]. Στις εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου, διοξίνες είναι δυνατόν να σχηματισθούν με τους ακόλουθους τρόπους [3]:

1. Περιέχονται ως ίχνη στα καύσιμα (συμβατικά ή εναλλακτικά) ή στις πρώτες ύλες παραγωγής τσιμέντου, αλλά καταστρέφονται πλήρως στους κλιβάνους καύσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν.
2. Παράγονται από πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις, οι οποίες χημικά προσομοιάζουν με τις διοξίνες:

- I) Μέσω ομογενών αντιδράσεων σε αέρια φάση, στο κατώτερο μέρος της ζώνης προθέρμανσης της πρώτης ύλης. Όμως λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στην περιοχή αυτή (500 °C - 800 °C), ο ρυθμός καταστροφής υπερτερεί του ρυθμού παραγωγής τους.
 - II) Μέσω **ετερογενών αντιδράσεων από πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις, στην επιφάνεια σωματιδίων** όπου έχουν προσροφηθεί, με την καταλυτική επίδραση βαρέων μετάλλων (π.χ. χαλκού), στη θερμοκρασιακή περιοχή 450 °C - 200 °C.
3. Παράγονται μέσω ετερογενών αντιδράσεων στην επιφάνεια σωματιδίων, με την απευθείας χλωρίωση και οξειδωση ατόμων άκαυστου άνθρακα, με παρουσία καταλύτη, στη θερμοκρασιακή περιοχή 450 °C - 200 °C (**de novo synthesis**).

Οι επικρατέστεροι μηχανισμοί σχηματισμού διοξινών συνδέονται με ετερογενείς αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια σωματιδίων αιθάλης, με την καταλυτική παρουσία βαρέων μετάλλων (περιπτώσεις 2-II & 3) [5]. Στη σχετική βιβλιογραφία, υπάρχει συμφωνία για τη **βαρύνουσα σημασία του μηχανισμού παραγωγής διοξινών από πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις**, ενώ υπάρχουν αντιφατικές απόψεις για την ποσότητα των διοξινών που σχηματίζονται με το μηχανισμό “de novo synthesis” [7]. Σύμφωνα με έκθεση του Νορβηγικού Ινστιτούτου SINTEF, ο ρυθμός σχηματισμού διοξινών απευθείας από σωματίδια άνθρακα (de novo synthesis) είναι σχετικά μικρός και εκτιμάται ότι ο μηχανισμός αυτός είναι επικρατέστερος μόνο στην περιοχή του εξοπλισμού αντιρρύπανσης (φίλτρα κατακράτησης σωματιδίων), όπου ο χρόνος παραμονής των απαερίων φθάνει μέχρι τα 1000 sec [3].

Οι πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις, οι οποίες είναι προϊόντα ατελούς καύσης οργανικών ενώσεων και ενώσεων χλωρίου, μετά από μια πολύπλοκη σειρά αντιδράσεων που καταλύονται από βαρέα μέταλλα, καταλήγουν στο σχηματισμό διοξινών και άλλων χλωριωμένων ιχνοστοιχείων [7]. **Στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας οι συνθήκες καύσης είναι εν γένει σταθερές και ελεγχόμενες** και οι θερμοκρασίες καύσης υψηλές, όμως πάντα υπάρχει η πιθανότητα σε κάποια περιοχή των κλιβάνων, σε κάποια χρονική στιγμή απόκλισης από τις βέλτιστες συνθήκες, να παραχθούν προϊόντα ατελούς καύσης.

Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό διοξινών διαδραματίζουν επίσης και **οι οργανικές ενώσεις που είναι πιθανόν να περιέχονται στις εναλλακτικές πρώτες ύλες της τσιμεντοβιομηχανίας**, οι οποίες μεταπίπτουν σε αέρια κατάσταση μόλις εισέλθουν σε ζώνη υψηλών θερμοκρασιών του προθερμαντή, οπότε σε συνδυασμό με την παρουσία χλωρίου παράγονται αλογονούχες ενώσεις από τις οποίες είναι δυνατόν να σχηματιστούν διοξίνες [3] [6].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις, από τις οποίες παράγονται διοξίνες μέσω ετερογενών αυτοκαταλυόμενων αντιδράσεων, σχηματίζονται:

- α) **Στον περιστροφικό κλίβανο και στον προασβεστοποιητή**, ως προϊόντα ατελούς καύσης οργανικών ενώσεων και ενώσεων του χλωρίου, που ενδεχομένως περιέχονται στα εναλλακτικά καύσιμα (RDF).
- β) **Στην περιοχή προθέρμανσης της πρώτης ύλης** (post-combustion zone), ως προϊόντα ατελούς καύσης οργανικών ενώσεων που περιέχονται στις εναλλακτικές πρώτες ύλες και ενώσεων του χλωρίου το οποίο ενδεχομένως περιέχεται στα εναλλακτικά καύσιμα (RDF).

Στο σχηματισμό διοξινών στην περιοχή προθέρμανσης της πρώτης ύλης, πέρα από τις πρώτες ύλες και τα μέταλλα-καταλύτες, ιδιαίτερα κρίσιμο παράγοντα αποτελεί η **παραμονή των απαερίων για επαρκές χρονικό διάστημα, στη θερμοκρασιακή περιοχή 450 °C – 200 °C**. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε θερμοκρασία 400 °C, ο ρυθμός παραγωγής διοξινών είναι 50 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με θερμοκρασία 255 °C [3] [6].

Όπως αναφέρεται στην πλειονότητα των επιστημονικών δημοσιεύσεων, **ο χρόνος σχηματισμού των διοξινών με αυτοκαταλυόμενες ετερογενείς αντιδράσεις είναι μικρός, της τάξης των μερικών δευτερολέπτων** [3] [6] [7] [8]. Ενδεικτικά, σε πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τους μηχανισμούς σχηματισμού διοξινών αναφέρεται ότι χρόνος παραμονής στο κρίσιμο θερμοκρασιακό εύρος ίσος με 3 sec, είναι επαρκής για το σχηματισμό διοξινών [7]. Στην έκθεση «Σχηματισμός και έκλυση οργανικών ενώσεων από την τσιμεντοβιομηχανία» του Νορβηγικού Ινστιτούτου SINTEF αναφέρεται ότι για το σχηματισμό διοξινών απαιτείται **χρόνος παραμονής στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή ενδεχομένως μεγαλύτερος από 2 sec** [3].

Σύμφωνα με ορισμένες βιβλιογραφικές αναφορές, **στο κατώτερο τμήμα της ζώνης προθέρμανσης της πρώτης ύλης εγκαθίσταται κυκλοφορία διοξινών**, ως ακολούθως: καθώς τα απαέρια χαμηλής θερμοκρασίας από την έξοδο του πύργου ψεκασμού οδεύουν προ το μύλο ξήρανσης, οι διοξίνες της αέριας φάσης συμπυκνώνονται στην επιφάνεια σωματιδίων της πρώτης ύλης και μεταφέρονται προς τους κυκλώνες προθέρμανσης, όπου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών περνούν σε αέρια φάση και μεταφέρονται και πάλι με τα απαέρια προς τον πύργο ψεκασμού και στη συνέχεια στο μύλο ξήρανσης. Τελικά, **ένα μέρος των παραγόμενων διοξινών που δεν απορροφάται από την πρώτη ύλη, απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα σε αέρια φάση ή μέσω των σωματιδίων στην επιφάνεια των οποίων προσροφώνται** [3] [6].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι **τα σωματίδια πρώτης ύλης λειτουργούν και ως μέσα κατακράτησης των διοξινών** και στο μηχανισμό αυτό αποδίδεται το γεγονός ότι οι σύγχρονοι κλίβανοι ξηρού τύπου (με ταυτόχρονη προθέρμανση της πρώτης ύλης από τα απαέρια) παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις διοξινών σε σχέση με παλιότερους κλιβάνους υγρού τύπου (χωρίς προθέρμανση πρώτης ύλης) [3].

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι **το θείο που υπάρχει στις πρώτες ύλες, αποτελεί μηχανισμό δέσμευσης διοξινών**, είτε με την απευθείας δέσμευσή τους από το διοξείδιο του θείου, είτε με την εξουδετέρωση των μετάλλων-καταλυτών, που απαιτούνται για το μετασχηματισμό των αλογονούχων ενώσεων σε διοξίνες [3] [6]. Η παρουσία του θείου στην πρώτη ύλη, ενδεχομένως παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο και σε αυτήν αποδίδονται από πολλούς ερευνητές οι χαμηλές συγκεντρώσεις διοξινών σε κάποιες τσιμεντοβιομηχανίες [3].

4. Τεχνικές ελέγχου παραγωγής διοξινών

Τα μέτρα για τον έλεγχο των εκπομπών διοξινών στοχεύουν αφενός στον έλεγχο της ποιότητας των εναλλακτικών καυσίμων και αφετέρου στον έλεγχο των συνθηκών καύσης. Ο έλεγχος της ποιότητας των εναλλακτικών καυσίμων περιλαμβάνει κατ' αρχήν **τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αλογονούχες οργανικές ενώσεις, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στο πλαστικό τύπου PVC.**

Η ΚΥΑ 22912/1117/2005 επιβάλλει ελάχιστη θερμοκρασία καύσης 850 °C και διάρκεια 2 sec τουλάχιστον, εάν η περιεκτικότητα σε αλογονούχες ενώσεις εκφρασμένες σε χλώριο είναι κάτω του 1% ή εναλλακτικά 1100 °C και διάρκεια 2 sec τουλάχιστον, εάν η περιεκτικότητα στις ενώσεις αυτές υπερβαίνει το 1% και ανώτατο όριο εκπομπής διοξινών την τιμή των 0.1 ng I-TEQ/Nm³ [1].

Τα κυριότερα πρωτογενή μέτρα για τον περιορισμό του σχηματισμού διοξινών κατά την καύση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είναι τα ακόλουθα [3] [7] [8] :

- ✓ **Κατάλληλη θερμοκρασία καύσης** στον περιστροφικό κλίβανο ή στον προασβεστοποιητή και κατάλληλες συνθήκες καύσης για τη διασφάλιση της πλήρους καταστροφής των οργανικών ενώσεων. Οι σύγχρονοι κλίβανοι επιτυγχάνουν καλές συνθήκες ανάμιξης και εγγυώνται την καύση όλων των οργανικών ενώσεων, περιλαμβανομένων και των διοξινών που ενδεχομένως περιέχονται στο καύσιμο.
- ✓ Παρακολούθηση και **σταθεροποίηση των κρίσιμων παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας**, όπως η ομοιόμορφη μίξη πρώτης ύλης, η τροφοδοσία καυσίμου, η κανονική δοσολογία και η περίσσεια οξυγόνου.
- ✓ **Ταχεία ψύξη των απαερίων** από τους 450 °C σε θερμοκρασίες μικρότερες από 200 °C.
- ✓ **Θερμοκρασία κάτω των 200 °C στον εξοπλισμό αντιρρύπανσης.**
- ✓ Περιορισμό ή αποφυγή χρήσης εναλλακτικών πρώτων υλών **που περιέχουν οργανικές ενώσεις.**
- ✓ **Διακοπή της τροφοδοσίας** εναλλακτικών καυσίμων κατά την έναρξη ή τη διακοπή λειτουργίας της μονάδας.

Κατά την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA), το πλέον σημαντικό μέτρο αποτελεί η χαμηλή θερμοκρασία στον εξοπλισμό αντιρρύπανσης (<180 °C). Με τη μείωση της θερμοκρασίας, θεωρείται ότι αφενός μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής διοξινών και αφετέρου οι διοξίνες που είναι σε αέρια φάση, συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων και ακολούθως κατακρατούνται στα φίλτρα απαερίων [3].

Από τα παραπάνω πρωτογενή μέτρα **τα σημαντικότερα θεωρείται ότι είναι η ταχεία ψύξη των απαερίων στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή (450 °C – 200 °C) και η διατήρηση της θερμοκρασίας στα φίλτρα κατακράτησης σωματιδίων κάτω από 200 °C.**

Επισημαίνεται, ότι η γνώση για τα μέτρα μείωσης της εκπομπής διοξινών έχει αποκτηθεί κατά βάση από την αποτέφρωση αστικών και επικίνδυνων απορριμμάτων και έχει εκδοθεί σχετική έκθεση Καλύτερων Διαθέσιμων Τεχνικών (BREFs) από τον οργανισμό IPPC/EE [4]. Όπως αναφέρεται στην παραπάνω έκθεση, **οι εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών απορριμμάτων που διαθέτουν συστήματα ταχείας ψύξης των απαερίων (quick quench cooling), παρουσιάζουν κατά κανόνα μειωμένες εκπομπές διοξινών** και στις περιπτώσεις αυτές είναι δυνατόν να αποφεύγεται η εφαρμογή περαιτέρω τεχνικών κατακράτησης διοξινών [4].

Με βάση τα παραπάνω, για την εφαρμογή του μέτρου της ταχείας ψύξης απαερίων, **η διάταξη ψύξης θα πρέπει να καλύπτει απαραίτητως το θερμοκρασιακό φάσμα 450 °C – 200 °C και ο χρόνος παραμονής των απαερίων θα πρέπει να είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων.**

Ο χρόνος παραμονής των απαερίων στο κρίσιμο διάστημα 450 °C – 200 °C σε εγκαταστάσεις τσιμεντοβιομηχανίας, λόγω της διάταξης ανάκτησης θερμότητας, **είναι κατά κανόνα μεγαλύτερος της κρίσιμης τιμής (της τάξης των 5 sec) και κατά συνέπεια είναι πιθανός ο σχηματισμός διοξινών** (εάν φυσικά συνυπάρχουν οι λοιποί απαραίτητοι παράγοντες, δηλαδή οργανικές ενώσεις, ενώσεις του χλωρίου και καταλύτες όπως ο χαλκός), **χωρίς αυτό όμως να συνεπάγεται απαραίτητως την υπέρβαση των ορίων της νομοθεσίας.**

Στο κείμενο των Καλύτερων Διαθέσιμων Τεχνικών (BREFs) του IPPC/EE για τις βιομηχανίες τσιμέντου και ασβέστου, αναφέρονται διάφορα μέτρα παρόμοια με αυτά που εκτέθηκαν πιο πάνω, ενώ **έμφαση αποδίδεται στην ταχεία ψύξη των απαερίων** και στην αποφυγή χρήσης πρώτων υλών που περιέχουν οργανικές ενώσεις [5]. Επίσης, αναφέρεται ότι εάν παρά τα μέτρα αντιρρύπανσης που τυχόν λαμβάνονται, εξακολουθούν να υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις διοξινών, τότε **μπορεί να διερευνηθεί η δυνατότητα τοποθέτησης φίλτρου ενεργού άνθρακα** στον εξοπλισμό αντιρρύπανσης.

5. Μετρήσεις διοξινών

Η υφιστάμενη τεχνολογία **δεν παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς και αδιάλειπτης παρακολούθησης** των συγκεντρώσεων διοξινών στην καμινάδα εξόδου των

απαερίων στην ατμόσφαιρα, όπως εφαρμόζεται για άλλους ρύπους (διοξείδιο του θείου, υδροχλώριο, αιωρούμενα σωματίδια, κ.ά.). **Από την ΚΥΑ 22912/1117/2005 επιβάλλεται η πραγματοποίηση τουλάχιστον δυο μετρήσεων διοξινών ετησίως**, ενώ κατά το πρώτο δωδεκάμηνο λειτουργίας μιας μονάδας καύσης, τουλάχιστον μιας μέτρησης ανά τρίμηνο (spot measurements, EN 1948).

Σε πολλές αναφορές της βιβλιογραφίας θεωρείται ότι οι εκπομπές διοξινών από την καύση εναλλακτικών καυσίμων σε τσιμεντοκλιβάνους είναι κάτω από το όριο των 0.1 ng I-TEQ/m³. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι σε 230 μετρήσεις που έγιναν σε 110 μονάδες σε 11 Ευρωπαϊκές χώρες το 2004, το 98% των τιμών ήταν κάτω από 0.1 ng I-TEQ/m³ ενώ η πλειοψηφία των μετρήσεων ήταν κάτω από 0.01 ng I-TEQ/m³ [3] [13].

Οι συγκεντρώσεις διοξινών στα απαέρια της καμινάδας χαρακτηρίζονται από έντονες διακυμάνσεις ακόμα και σε μικρά χρονικά διαστήματα, χωρίς να μεσολαβεί κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στις συνθήκες λειτουργίας. Ενδεικτικά, αναφέρεται η περίπτωση μετρήσεων σε τσιμεντοβιομηχανία όπου η συγκέντρωση μεταβλήθηκε σε διάστημα 5 ωρών από 4.2 ng I-TEQ/m³ σε 0.05 ng I-TEQ/ m³, χωρίς καμία εμφανή διαφοροποίηση των συνθηκών λειτουργίας [3]. Ορισμένες αναφορές αποδίδουν τη σημαντική αυτή διακύμανση της συγκέντρωσης διοξινών σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα, στην **ανομοιομορφία της πρώτης ύλης** και στη συνεπαγόμενη μεταβολή του ρυθμού απελευθέρωσης οργανικών ουσιών [6].

Η παραγωγή διοξινών εξαρτάται από μεγάλο αριθμό παραγόντων και μηχανισμών που δεν είναι ακόμα απολύτως γνωστοί και κατά συνέπεια η λήψη 2-4 δειγμάτων ετησίως, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική υποεκτίμηση των πραγματικών συγκεντρώσεων, δεδομένου ότι όπως τεκμηριώνεται σε ορισμένες αναφορές **οι διοξίνες παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε μικρές χρονικές περιόδους, συνήθως κατά την έναρξη/ παύση λειτουργίας της μονάδας ή σε έκτακτες περιπτώσεις δυσλειτουργιών** [10] [11].

Μολονότι δεν υπάρχει σύστημα για τη συνεχή μέτρηση διοξινών στην καμινάδα, έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μονάδες αποτέφρωσης αστικών απορριμμάτων, **σύστημα συνεχούς δειγματοληψίας το οποίο παρέχει τη δυνατότητα δειγματοληψίας για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (14-28 ημέρες)**, ενώ στις μετρήσεις που επιβάλλει η νομοθεσία η διάρκεια δειγματοληψίας είναι συνήθως 6-8 ώρες. Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε το σύστημα συνεχούς δειγματοληψίας, **καταγράφηκαν μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις διοξινών** και αυτό αποδόθηκε στην αυξημένη παραγωγή διοξινών σε μικρά χρονικά διαστήματα σε καταστάσεις δυσλειτουργίας [10] [11] [12].

Κατά την άποψη πολλών ερευνητών, μόνο με την εφαρμογή **του συστήματος συνεχούς δειγματοληψίας στην τσιμεντοβιομηχανία οι μετρήσεις θα είναι αντιπροσωπευτικές** και κατά συνέπεια αξιόπιστες, ενώ ταυτόχρονα θα καταστεί δυνατόν να εντοπιστούν τυχόν αστοχίες του συστήματος καύσης και να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα αντιμετώπισης [11].

6. Συμπεράσματα

Κατά την καύση RDF στην τσιμεντοβιομηχανία είναι δυνατόν να σχηματισθούν διοξίνες μέσω **ετερογενών αντιδράσεων από πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις, στην επιφάνεια σωματιδίων** όπου έχουν προσροφηθεί, με την καταλυτική επίδραση βαρέων μετάλλων (π.χ. χαλκού) και στη θερμοκρασιακή περιοχή 450 °C - 200 °C.

Οι πρόδρομες αλογονούχες ενώσεις είναι προϊόντα ατελούς καύσης οργανικών ενώσεων και ενώσεων χλωρίου και μέσω μιας πολύπλοκης σειράς αντιδράσεων που καταλύονται από βαρέα μέταλλα, καταλήγουν στο σχηματισμό διοξινών και άλλων χλωριωμένων ιχνοστοιχείων.

Στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας οι συνθήκες καύσης είναι εν γένει σταθερές και οι θερμοκρασίες καύσης υψηλές και κατά συνέπεια η **πιθανότητα να παραχθούν προϊόντα ατελούς καύσης είναι μικρή**. Όμως ακόμα και στην περίπτωση τέλει καύσης στον κλίβανο, **οι διοξίνες είναι δυνατόν να σχηματιστούν στην περιοχή προθέρμανσης της πρώτης ύλης (κυκλώνες)**, ως προϊόντα ατελούς καύσης οργανικών ενώσεων που περιέχονται στις **εναλλακτικές πρώτες ύλες** και ενώσεων του χλωρίου οι οποίες ενδεχομένως περιέχονται στα RDF.

Τα σημαντικότερα πρωτογενή μέτρα ελέγχου της παραγωγής διοξινών είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας στα φίλτρα κατακράτησης σωματιδίων κάτω από 200 °C και κύρια η **ταχεία ψύξη των απαερίων στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή (450 °C – 200 °C)**. Ο χρόνος παραμονής των απαερίων στην περιοχή αυτή θα πρέπει απαραίτητα να είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων.

Στις εγκαταστάσεις τσιμεντοβιομηχανίας, λόγω των διατάξεων για την ανάκτηση θερμότητας, ο χρόνος παραμονής των απαερίων στο κρίσιμο διάστημα **450 °C – 200 °C είναι κατά κανόνα μεγαλύτερος της κρίσιμης τιμής (της τάξης των 5 sec)** και εφόσον συνυπάρχουν οι λοιποί απαραίτητοι παράγοντες - οργανικές ενώσεις, ενώσεις του χλωρίου και καταλύτες όπως ο χαλκός – είναι δυνατόν να σχηματιστούν διοξίνες **χωρίς αυτό όμως να συνεπάγεται απαραίτητως την υπέρβαση των ορίων της νομοθεσίας**.

Στην περίπτωση που δεν τηρείται ο όρος της ταχείας ψύξης απαερίων και δεδομένης της πολυπλοκότητας του μηχανισμού σχηματισμού διοξινών, **η απάντηση στο ερώτημα κατά πόσον τηρούνται τα όρια της νομοθεσίας μπορεί να δοθεί μόνο με την πραγματοποίηση συστηματικών μετρήσεων πεδίου** και για αρκετά μεγάλο διάστημα στην ίδια την εγκατάσταση καύσης του RDF.

7. Βιβλιογραφία

1. ΚΥΑ 22912/1117 (ΦΕΚ 759B/6.6.2005), Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων.

2. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.
3. World Business Council for Sustainable Development-Cement Sustainability Initiative (2006), Formation and release of POPs in the Cement Industry, Foundation for Scientific and Industrial Research (SINTEF), 2nd Edition.
4. European Commission - IPPC (2006), Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration.
5. European Commission – IPPC (2010), Reference Document on the Best Available Techniques for Cement and Lime Manufacturing Industries.
6. Kare Helge Karstensen (2008), Formation, release and control of dioxins in cement kilns, *Chemosphere*, Vol. 70, pp. 543–560.
7. B.R. Stanmore (2004), The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame*, Volume 136, Issue 3, p. 398-427.
8. Gordon McKay (2002), Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineering Journal*, vol. 86, p. 343-368.
9. UK - Environmental Agency (2006), Continuous isokinetic samplers for the measurement of dioxins and furans in emissions to atmosphere (www.environment-agency.gov.uk).
10. De Fre, R & Wevers, M. (2001), Limitations of dioxin emission testing by BS EN 1948 compared to long term sampling, CEN Workshop on the BS EN 1948 standard, Dusseldorf.
11. Reinmann J., Weber R and Watson A. (2008), Validation tests for PCDD/PCDF long-term monitoring systems: short coming of short term sampling and other lessons learned (http://www.neighborsagainsttheburner.org/files/ReinmannJ_dioxin2008_AMESA01_presentation%5B2%5D.pdf).
12. Στέλιου Ψωμά (2005), Καύση Αποβλήτων, Ελληνικό Γραφείο της Greenpeace
13. Willem van Loo (2007), Dioxin/furan and release in the cement industry, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 25, pp. 128-130.
14. G. Schetter (2002), Available options for emission reduction of PCDD/F, UNEP Chemicals - Regional Workshop, Bangkok.
15. Εταιρεία Συμβούλων EXERGIA S.A. (2008), THE ALTERNATIVE FUELS IN GREEK CEMENT INDUSTRY, Ημερίδα, Αθήνα, 13.12.2007.