



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ,
ΕΡΕΥΝΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
«ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΠΕΡΙΦ. ΕΝΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΠΟΡΑΔΩΝ

**«ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΟ
ΚΛΙΒΑΝΟ Π.Κ.-1 ΣΤΟ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΤΗΣ ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ ΣΤΑ
ΑΣΤΕΡΙΑ ΑΓΡΙΑΣ Ν. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ, ΓΙΑ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ
ΜΕΤΑΛΛΑ»**



4 Ιουλίου 2018

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο υλοποίησης του έργου «**Λήψη δύο συνεχόμενων δειγματοληψιών και ανάλυσης των ληφθέντων δειγμάτων αερίων εκπομπών στο Περιτροφικό κλίβανο (Π.Κ.)¹ στο εργοστάσιο της ΑΓΕΤ Ηρακλής στα Αστέρια Αγριάς Ν. Μαγνησίας, για τις παραμέτρους Σ (Cd +Ti), Hg, Σ(As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V), PCDDs+PCDFs**» διεξήχθησαν μετρήσεις εκπομπών αερίων ρύπων για διοξίνες (PCDDs+PCDFs) και βαρέα μέταλλα (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sb, Hg, Pb) στις 23, 24 και 25 Μαΐου 2018.

Το Εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης διοξινών είναι διαπιστευμένο για τις αναλύσεις διοξινών κατά ISO/EN 17025 από το ΕΣΥΔ (Αρ. Πιστ. 321-3). Ακόμη το Εργαστήριο έχει ορισθεί Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ανάλυση διοξινών και PCBs.

Το Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος είναι διαπιστευμένο για τις αναλύσεις βαρέων μετάλλων κατά ISO/EN 17025 από το ΕΣΥΔ (Αρ. Πιστ. 447-3).

1. Μεθοδολογία δειγματοληψίας καμινεαερίων

Για τη συλλογή των δειγμάτων αέρα από τον αποτεφρωτήρα και την κανονικοποίηση τους, χρησιμοποιήθηκε σύστημα Ισοκινητικής Δειγματοληψίας το οποίο πληροί τα διεθνή πρότυπα και περιλαμβάνει τα εξής κύρια μέρη:

1. Ακροφύσιο εισόδου με σχήμα γάντζου και γυάλινο σωλήνα με σύστημα θέρμανσης ικανό να διατηρήσει τη θερμοκρασία του αερίου που εισέρχεται στους 120 ± 14 °C.
2. Θερμαινόμενο θάλαμο φίλτρου ικανό να διατηρεί θερμοκρασία 120 ± 14 ° C γύρω από το θήκη του φίλτρου.
3. Συμπυκνωτή όπου συγκεντρώνεται η περιεχόμενη υγρασία στο δείγμα.

Με βάση τα παραπάνω και τα παρελκόμενα τμήματα, καθώς και τα συστήματα μέτρησης θερμοκρασίας, πίεσης και ροής είναι δυνατή η

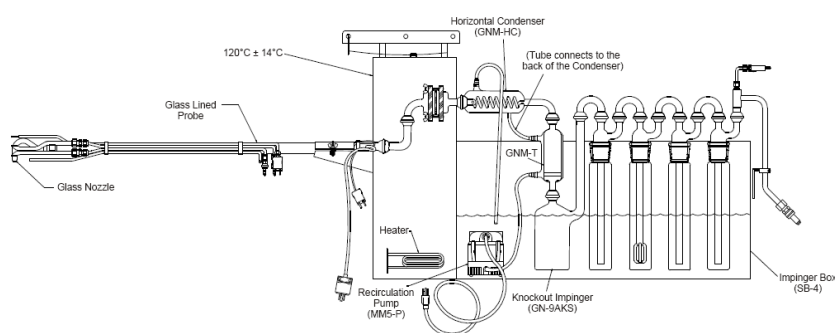
αντιπροσωπευτική και υψηλής πιστότητας δειγματοληψία καμινερίων έτσι ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενώσεων και στοιχείων μετά από τις αντίστοιχες αναλύσεις στο εργαστήριο.

Για την αποφυγή προσμίξεων και αλλοίωσης των συγκεντρώσεων, το σύνολο της συνδεσμολογίας βασίστηκε στη χρήση σωλήνωσης από Teflon και ανοξειδωτο χάλυβα συγκεκριμένων προδιαγραφών που καθορίζονται από τις διεθνώς επικυρωμένες μεθόδους δειγματοληψίας και τα εγχειρίδια των αντίστοιχων οργάνων. Δεδομένης της επιβάρυνσης που δεχόταν η συνδεσμολογία λόγω των εν γένει αυξημένων συγκεντρώσεων, όλες οι σωληνώσεις εκπλένονταν με καθαρή ακετόνη και κατόπιν με αποσταγμένο νερό και στεγνώνονταν με καθαρό αέρα πριν από κάθε ημέρα δειγματοληψίας.

Η βαθμονόμηση των οργάνων πραγματοποιούταν σύμφωνα με τα προβλεπόμενα από τον κατασκευαστή και βάσει του εγχειριδίου χρήσης.

1.1. Μέθοδος δειγματοληψίας Διοξινών

Αέριο δείγμα λαμβάνεται ισοκινητικά από την πηγή, τα αιωρούμενα σωματίδια συλλέγονται στο σωλήνα δειγματοληψίας και σε θερμαινόμενο φίλτρο ενώ οι αέριες εκπομπές κατακρατούνται σε απορροφητική ρητίνη τύπου PUF. Η διάταξη δειγματοληψίας απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Η διάρκεια της κάθε δειγματοληψίας είναι περίπου 8 ώρες.



Σχήμα 1: Διάταξη δειγματοληψίας Διοξινών και Φουρανίων

Η δειγματοληψία διενεργήθηκε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο EN 1948-1:2006.

Η ανάλυση διενεργήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 1948-2:2006 και EN 1948-3:2006 και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

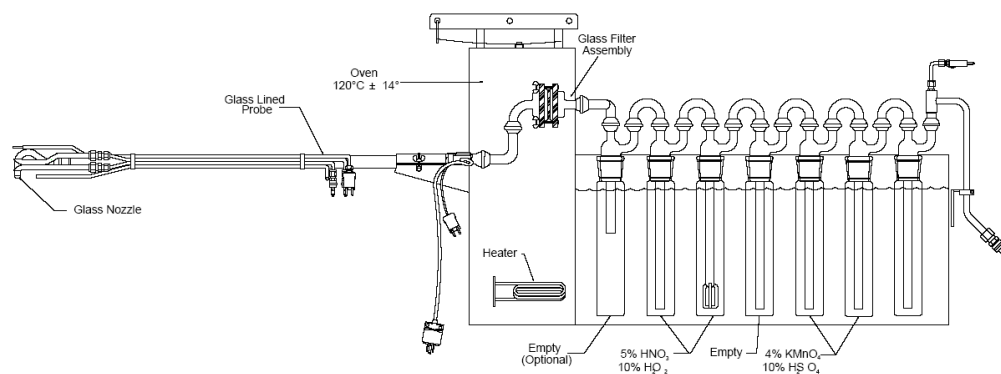
- ✓ Μέθοδος εκχύλισης: soxhlet
- ✓ Μέθοδος ποσοτικοποίησης: Ισοτοπική αραιώση
- ✓ Μέθοδος ανίχνευσης: GC-HRMS

με αβεβαιότητα $u = 11\%$.

1.2. Μέθοδος δειγματοληψίας Βαρέων μετάλλων

Αέριο δείγμα λαμβάνεται ισοκινητικά από την πηγή, τα αιωρούμενα σωματίδια συλλέγονται στο σωλήνα δειγματοληψίας και σε θερμαινόμενο φίλτρο ενώ οι αέριες εκπομπές κατακρατούνται σε υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και σε υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Η διάταξη δειγματοληψίας απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Η διάρκεια της κάθε δειγματοληψίας είναι περίπου 1 ώρα.

Η δειγματοληψία και η ανάλυση των As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and V διενεργήθηκε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο EN 14385:2004 ενώ η δειγματοληψία και η ανάλυση του Hg διενεργήθηκε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο EN 13211:2005.



Σχήμα 2: Διάταξη δειγματοληψίας Μετάλλων

3. ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Οι δειγματοληψίες διοξινών πραγματοποιήθηκαν 24 και 25 Μαΐου στη καμινάδα Π.Κ.-1 και διήρκεσαν 8 ώρες η κάθε μία. Οι δειγματοληψίες βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκαν 23 και 24 Μαΐου στη καμινάδα Π.Κ.-1 και διήρκεσαν 1 ώρα η κάθε μία.

Σύμφωνα με την έκθεση του Κλιμακίου Ελέγχου Ποιότητας Περιβάλλοντος (Κ.Ε.Π.Π.Ε.) των Π.Ε. Μαγνησίας & Σποράδων με ημερομηνία 19/6/2018 της επιτόπιας αυτοψίας στις εγκαταστάσεις του έργου της ΑΓΕΤ Ηρακλής στο εργοστάσιο της στο Βόλο στις 24 & 25 Μαΐου 2018, ημέρες Πέμπτη και Παρασκευή, προκειμένου να διενεργηθεί έλεγχος της χρήσης εναλλακτικών καυσίμων, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των δειγματοληψιών το εργοστάσιο χρησιμοποιούσε ως εναλλακτικό καύσιμο το απορριμματογενές καύσιμο (RDF) με κωδικό ΕΚΑ 19 12 10, το οποίο είχε εισαχθεί από την ιταλική εταιρεία Metalferro S.r.l, και είχε μεταφερθεί στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου με το φορτηγό πλοίο τροφοδοσίας Μ/Ν "KERIM", στις 31/03/2018. Η ροή εναλλακτικού καυσίμου στο προασβεστοποιητή ήταν 5t/h.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα στοιχεία και οι όγκοι αερίων κανονικοποιημένοι σε θερμοκρασία 273,15 Κ και πίεση 101,3 kPa που ελήφθησαν για κάθε δειγματοληψία.

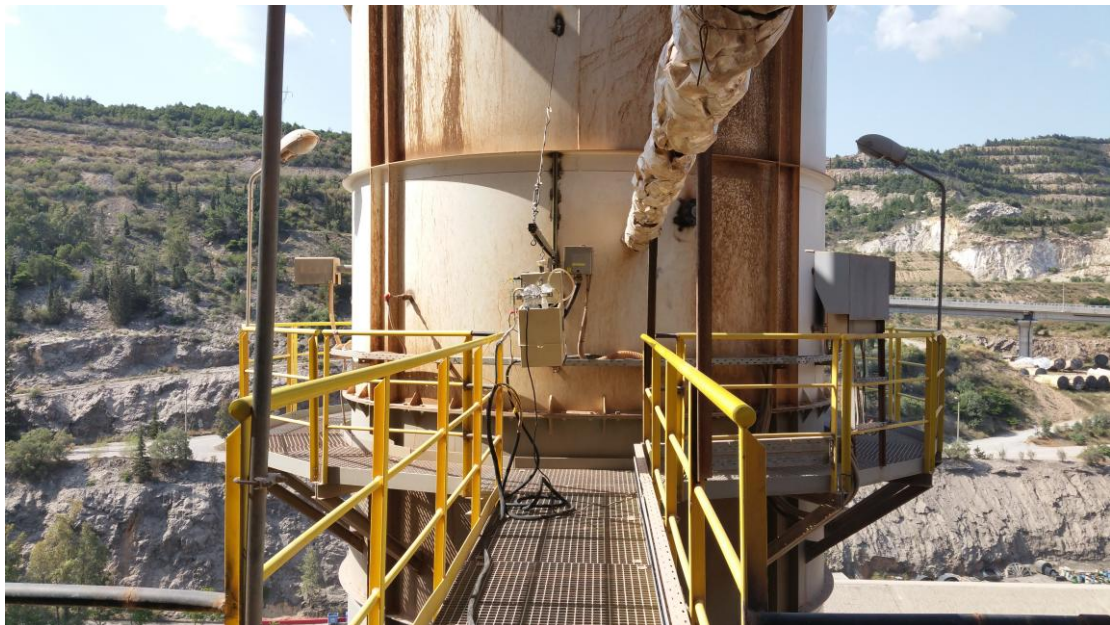
ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ				
Ημερομηνία		23/05	24/05	25/05
Υγρασία καυσαερίων	% κ.ο.	8.36	9.24	8.51
Συγκέντρωση Οξυγόνου	% κ.ο.	14.3	14.3	14.3
Μέση θερμοκρασία καμινάδας	Κ	370	371	363
Στατική πίεση	mm H2O	1.0	1.0	1.0
Μέση ταχύτητα	(m/s)	16.43	15.81	15.66
Παροχή	(m ³ /min) wet	19346	18616	18439
Παροχή	(Nm ³ /min) dry	13089	12441	12679

TOTAL VOLUME in Nm ³	ΑΓΕΤ_1	ΑΓΕΤ_2
Βαρέα μέταλλα	0.89	0.88
Διοξίνες	7.24	8.57

ΦΩΤΟ 1



ΦΩΤΟ 2



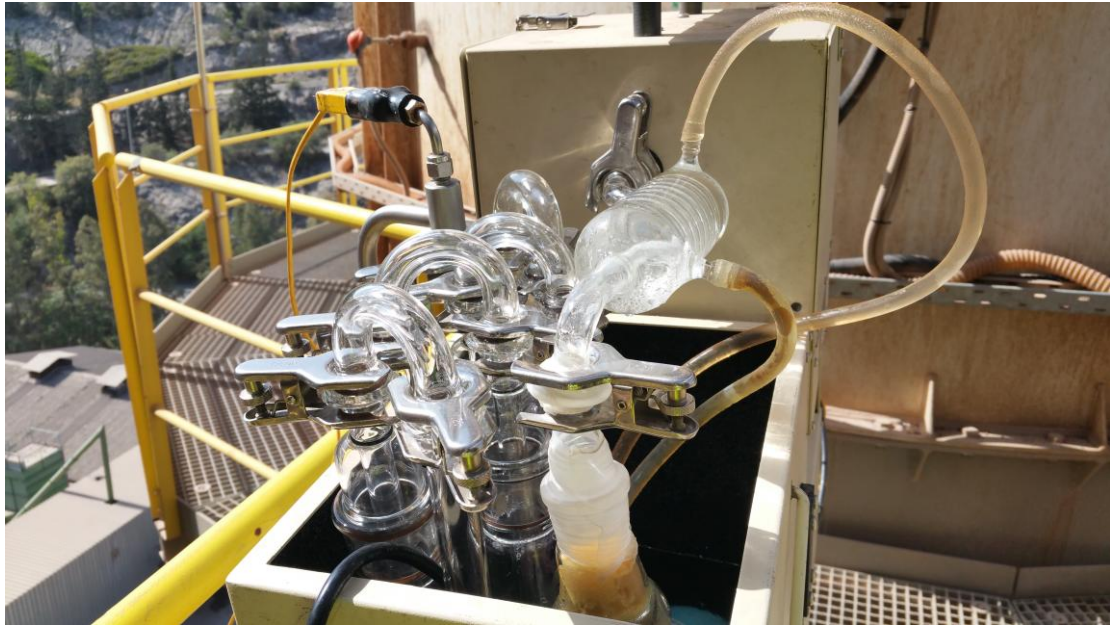
ΦΩΤΟ 3



ΦΩΤΟ 4



ΦΩΤΟ 5



4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Διοξίνες

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το άθροισμα της αέρια και της στερεής φάσης των διοξινών και φουρανίων.

Διοξίνες και φουράνια (pg/δείγμα)

1	Ομοειδείς ουσίες	TEF	LOQ	Ανάκτηση (%)	Αποτελέσματα	Ανώτερο όριο TEQ
	2,3,7,8 - TCDD	1	0.10	86	0.12	0.12
	1,2,3,7,8 - PeCDD	1	0.10	86	0.22	0.22
	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.1	0.10	80	0.26	0.026
	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.1	0.10	89	2.15	0.215
	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.1	0.10	84	0.89	0.089
	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.01	0.10	87	25.39	0.2539
	OCDD	0.0001	0.15	86	71.22	0.007122
	2,3,7,8 - TCDF	0.1	0.10	85	0.62	0.062
	1,2,3,7,8 - PeCDF	0.05	0.10	80	1.21	0.0605
	2,3,4,7,8 - PeCDF	0.5	0.10	89	3.17	1.585
	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	80	5.61	0.561
	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	80	5.94	0.594
	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	85	15.85	1.585
	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.1	0.10	82	3.03	0.303
	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.01	0.10	82	57.99	0.5799
	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.01	0.10	85	12.77	0.1277
	OCDF	0.0001	0.15	86	139.58	0.013958

Σύνολο TEQ-PCDD/PCDF : 6.40308

Απόδοση δειγματολήπτη

2	Ομοειδείς ουσίες	TEF	LOD	Ανάκτηση (%)
	37Cl4-2,3,7,8 - TCDD	1	0.10	95.10

ng ανά Nm ³	Σύνολο TEQ-PCDD/PCDF
Ανώτερο όριο συγκέντρωσης	0.0009
Μέσο όριο συγκέντρωσης	0.0009
Κατώτερο όριο συγκέντρωσης	0.0009

Αρ. Δείγματος 5631 ΑΓΕΤ_2

Διοξίνες και φουράνια (pg/δείγμα)

1	Ομοειδείς ουσίες	TEF	LOQ	Ανάκτηση (%)	Αποτελέσματα	Ανώτερο όριο TEQ
	2,3,7,8 - TCDD	1	0.10	95	< 0.10	0.1
	1,2,3,7,8 - PeCDD	1	0.10	82	0.25	0.25
	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.1	0.10	80	0.24	0.024
	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.1	0.10	86	1.19	0.119
	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.1	0.10	86	0.66	0.066
	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.01	0.10	89	27.33	0.2733
	OCDD	0.0001	0.15	86	82.98	0.008298
	2,3,7,8 - TCDF	0.1	0.10	91	1.28	0.128
	1,2,3,7,8 - PeCDF	0.05	0.10	84	0.42	0.021
	2,3,4,7,8 - PeCDF	0.5	0.10	80	2.95	1.475
	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	84	3.48	0.348
	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	84	3.22	0.322
	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.1	0.10	89	8.45	0.845
	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.1	0.10	86	3.36	0.336
	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.01	0.10	81	32.46	0.3246
	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.01	0.10	83	5.18	0.0518
	OCDF	0.0001	0.15	86	112.66	0.011266

Σύνολο TEQ-PCDD/PCDF : 4.703264

Απόδοση δειγματολήπτη

2	Ομοειδείς ουσίες	TEF	LOD	Ανάκτηση (%)
	37Cl4-2,3,7,8 - TCDD	1	0.10	94.70

ng ανά Nm3	Σύνολο TEQ-PCDD/PCDF
Ανώτερο όριο συγκέντρωσης	0.0005
Μέσο όριο συγκέντρωσης	0.0005
Κατώτερο όριο συγκέντρωσης	0.0005

4.2. Βαρέα μέταλλα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το άθροισμα της αέρια και της στερεής φάσης των βαρέων μετάλλων.

TOTAL CONCENTRATION in mg/Nm ³ dry	ΑΓΕΤ_1	ΑΓΕΤ_2
Tl	0.00311	0.00319
V	0.00090	0.00045
Cr	0.00295	0.00116
Mn	0.00572	0.00372
Co	0.00483	0.00022
Ni	0.00360	0.00360
Cu	0.01236	0.01236
As	0.00045	0.00022
Cd	0.00022	0.00011
Sb	<0.00288	<0.00288
Hg	0.00404	0.00204
Pb	<0.00065	<0.00065
Cd+Tl	0.00333	0.00330
Σ(Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V)	0.03434	0.02526

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συνοπτικά αποτελέσματα των μετρήσεων των διοξινών και βαρέων μετάλλων όπως και τα επιτρεπόμενα όρια βιομηχανικών εκπομπών σε συγκέντρωση οξυγόνου 10%, βάση της οδηγίας 2010/75/EU.

Ρύπος	Συγκέντρωση	Συγκέντρωση	Επιτρεπόμενα	
O2 11%	ΑΓΕΤ_1	ΑΓΕΤ_2	όρια	
WHO TEQ PCDD/Fs	0.0015	0.0008	0.1	ng/Nm ³
Hg	0.0066	0.0033	0.05	mg/Nm ³
Cd+Tl	0.0055	0.0054	0.05	mg/Nm ³
Σ(Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V)	0.0563	0.0414	0.5	mg/Nm ³

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1.** Δεν υπάρχει υπέρβαση ορίου για τις διοξίνες/φουράνια σε καμία δειγματοληψία.
- 2.** Δεν υπάρχει υπέρβαση ορίου για τα βαρέα μέταλλα σε καμία δειγματοληψία.

Παραμένουμε στη διάθεσή σας για κάθε διευκρίνιση.

Με εκτίμηση



A handwritten signature in blue ink, appearing to read "L. Leontiadis", is positioned above the name of the responsible person.

Δρ. Λεόντιος Λεοντιάδης
Υπεύθυνος Εργαστηρίου Φασματομετρίας Μάζας
και Ανάλυσης Διοξινών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος"