



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΟΝΑΔΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΤΩΝΑΤΟΣ Γ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ-ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ-ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ-Δρ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ, 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1ο Κεφάλαιο: Περιγραφή παραγωγικών διαδικασιών στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου 1

1.1	Ιστορική αναδρομή και βασικά στοιχεία για το πετρέλαιο	1
1.2	Ανάπτυξη της βενζίνης.....	1
1.3	Ανάπτυξη του βενζινοκινητήρα.....	2
1.4	Ανάπτυξη του ντίζελ	2
1.5	Σύσταση του αργού πετρελαίου.....	3
1.6	Διύλιση πετρελαίου	5
1.7	Διεργασίες διύλισης.....	8
1.8	Απόσταξη αργού πετρελαίου	9
1.8.1	Βασικές αρχές και ορισμοί	10
1.8.2	Συνεχής κλασματική απόσταξη	10
1.8.3	Τμηματική απόσταξη (κατά παρτίδες).....	13
1.9	Μονάδες μετατροπής υπολείμματος σε απόσταγμα.....	13
1.10	Διεργασίες μετατροπής	14
1.10.1	Αναμόρφωση	14
1.10.2	Ισομερισμός.....	14
1.10.3	Αλκυλίωση	15
1.10.4	Πολυμερισμός.....	15
1.10.5	Γλύκανση	15
1.10.6	Παραγωγή αιθέρων.....	16
1.10.7	Υδρογονοαποθείωση.....	16
1.11	Πυρολυτικές διεργασίες	16

1.11.1	Θερμική πυρόλυση.....	17
1.11.2	Ιξωδόλυση.....	17
1.11.3	Εξανθράκωση.....	17
1.11.4	Καταλυτική πυρόλυση.....	17
1.11.5	Υδρογονοπυρόλυση.....	18
1.11.6	Παραγωγή υδρογόνου.....	18
1.12	Προϊόντα πετρελαίου.....	18
2ο	Κεφάλαιο: Απόβλητα διυλιστηρίων	21
2.1	Γενικά.....	21
2.2	Αέρια απόβλητα.....	22
2.3	Υγρά απόβλητα.....	22
2.4	Στερεά απόβλητα.....	23
2.4.1	Λάσπες δεξαμενών.....	23
3ο	Κεφάλαιο Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου	26
3.1	Εισαγωγή.....	26
3.2	Συμβατικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία.....	26
3.3	Εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία.....	28
3.4	Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων.....	31
3.5	Οριακές τιμές αερίων εκπομπών τσιμεντοβιομηχανίας.....	32
3.6	Πλεονεκτήματα χρήσης εναλλακτικών καυσίμων.....	33
3.7	Είδη και κατηγορίες εναλλακτικών καυσίμων.....	34
4ο	Κεφάλαιο: Πειραματικό μέρος	36
4.1	Γενικά στοιχεία.....	36
4.2	Προετοιμασία των δειγμάτων.....	37
4.3	Προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος.....	38
4.4	Προσδιορισμός της τέφρας.....	38
4.5	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής μέσω Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος....	39

4.6	Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	44
4.6.1	Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη.....	45
4.6.2	Κατωτέρα θερμογόνος δύναμη.....	46
4.7	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των χλωριόντων με τη μέθοδο της ποτενσιομετρίας.....	46
4.7.1	Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις ή ογκομετρήσεις.....	47
4.8	Προσδιορισμός του θείου με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους - ορατού.....	49
5ο	Κεφάλαιο Μετρήσεις – Αποτελέσματα	52
5.1	Παραμετρικές τιμές ελέγχου πετρελαιοειδούς λάσπης	52
5.2	Παραμετρικές τιμές ελέγχου πριονιδιού	59
5.3	Παραμετρικές τιμές ελέγχου τεμαχισμένου πλαστικού.....	59
5.4	Συνταγές παρασκευής εναλλακτικών στερεών καυσίμων.....	60
5.5	Πειραματικές παράμετροι ελέγχου για το στερεό εναλλακτικό καύσιμο.....	61
5.6	Συμπεράσματα πειραματικών δοκιμών.....	64
6ο	Κεφάλαιο: Σύγκριση συμβατικών-εναλλακτικών καυσίμων	65
6.1	Εισαγωγικά στοιχεία	65
6.2	Κόστος	67
6.3	Ενέργεια	71
6.4	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις - περιβαλλοντικά οφέλη	72
6.5	Περιγραφή υπάρχουσας κατάστασης χρήσης και προοπτικές αντικατάστασης συμβατικών καυσίμων από εναλλακτικά καύσιμα	75
7ο	Κεφάλαιο Συμπεράσματα	79
7.1	Συμπεράσματα βάσει διεθνούς πρακτικής	79

Πρόλογος

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, που υποβάλλεται στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης επιλέχθηκε η διερεύνηση του θέματος «Τεχνολογίες διαχείρισης στερεών υπολειμμάτων πετρελαίου σε διυλιστήριο». Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κου Νικόλαου Πασαδάκη και σκοπό έχει την πειραματική επιβεβαίωση της ορθολογικής χρήσης πετρελαϊκών αποβλήτων ως εναλλακτικών καυσίμων στην ελληνική τσιμεντοβιομηχανία.

Τα απόβλητα, που επιλέχθηκε να εξεταστούν είναι λάσπες, που προέρχονται από την παραγωγική διαδικασία διύλισης πετρελαίου και αναφέρονται με τον ευρύ όρο πετρελαιοειδείς λάσπες. Η πετρελαιοειδής λάσπη του πυθμένα των δεξαμενών των διυλιστηρίων είναι ένα εξ' ορισμού επικίνδυνο απόβλητο σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (με τον κωδικό 05 01 03*, λάσπες του πυθμένα δεξαμενών)[2]. Η παραγωγή του αποβλήτου αυτού είναι διαρκής, εφόσον ο ρόλος του πετρελαίου και των παραγώγων του είναι σημαντικός στην ενεργειακή κάλυψη των αναγκών των βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Η πετρελαιοειδής λάσπη αποτελεί ένα πολύπλοκο και ετερογενές στερεό απόβλητο, που περιέχει πλήθος επικίνδυνων συστατικών, εκ των οποίων πολλά είναι καρκινογόνα και ανοσοτοξικά. Αποτελείται από μείγμα υδρογονανθράκων (όπως αλκάνια, πολυκυκλικές και πτητικές οργανικές ενώσεις) και ανόργανων συστατικών (όπως βαρέα μέταλλα, πυριτικές ενώσεις και ενώσεις αζώτου, οξυγόνου και θείου). Η διάθεσή της στο έδαφος έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κυριότερη εξ' αυτών είναι η δυνητική απελευθέρωση των επικίνδυνων συστατικών της στο έδαφος, λόγω της εκπλυσιμότητας, που προκαλείται από την απορροή και η πιθανή ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Για το λόγο αυτό αποτελεί κίνδυνο και για την ανθρώπινη υγεία.

Η πετρελαιοειδής λάσπη συγκαταλέγεται και στην ελληνική νομοθεσία ως επικίνδυνο απόβλητο, στην ΚΥΑ 50910/2727/2003, «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης.» (ΦΕΚ Β 1909/22-12-2003), καθώς και στον κατάλογο επικινδύνων αποβλήτων του παραρτήματος II του άρθρου 20 της ΚΥΑ 19396 / 1546/1997, «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων». Εξαιτίας της επικινδυνότητάς της, η ορθή περιβαλλοντική διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης αποτελεί μείζον ζήτημα παγκοσμίως.

Μια ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδος διάθεσης της πετρελαιοειδούς λάσπης είναι μεταξύ άλλων η αξιοποίησή της ως εναλλακτικό καύσιμο στη βιομηχανία τσιμέντου. Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη χρήση της πετρελαιοειδούς λάσπης ως δευτερογενούς, εναλλακτικής, καύσιμης ύλης για τη βιομηχανία τσιμέντου, μέσω της αναμίξεώς της με μια σειρά βοηθητικών υλικών (π.χ. πριονίδι).

Η διάρθρωση της παρούσας εργασίας έχει ως εξής:

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται ορισμένα ιστορικά στοιχεία που αφορούν στο πετρέλαιο και επιπλέον περιγράφονται εκτενώς οι διεργασίες διύλισης του πετρελαίου καθώς επίσης και τα προϊόντα που παράγονται από τις διεργασίες αυτές.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφονται τα είδη των αποβλήτων (αέρια, υγρά και στερεά), που παράγονται κατά τις διεργασίες διύλισης του πετρελαίου και γίνεται εκτενής αναφορά στις πετρελαιοειδείς λάσπες που καθιζάνουν στους πυθμένες των δεξαμενών.

Το Κεφάλαιο 3 αναφέρεται στη χρήση των εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου ως υποκατάστατα των συμβατικών καυσίμων. Περιγράφονται τα είδη των εναλλακτικών καυσίμων, που χρησιμοποιούνται στην πράξη, οι προδιαγραφές που πρέπει αυτά να τηρούν καθώς επίσης και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα.

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφονται οι εργαστηριακές τεχνικές καθώς και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για το προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων ελέγχου τόσο των πρώτων υλών (πετρελαιοειδής λάσπη, πριονίδι, τεμαχισμένο πλαστικό), όσο και του στερεού εναλλακτικού καυσίμου που προκύπτει κατά την ανάμιξή τους.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και αναλύονται οι εργαστηριακές μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων ελέγχου τόσο των πρώτων υλών (πετρελαιοειδής λάσπη, πριονίδι, τεμαχισμένο πλαστικό), όσο και του προκύπτοντος στερεού εναλλακτικού καυσίμου.

Στο κεφάλαιο 6 παρατίθεται σύγκριση των συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου και παρουσιάζονται τα οφέλη από τη χρήση των τελευταίων από πλευράς κόστους, εξοικονόμησης ενέργειας και ορυκτών πόρων. Τέλος, περιγράφεται η υπάρχουσα κατάσταση χρήσης εναλλακτικών καυσίμων καθώς και η προοπτική αντικατάστασης των συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη διαχείριση στερεών αποβλήτων διυλιστηρίου πετρελαίου. Ειδικότερα μελετήθηκαν οι πετρελαιοειδείς λάσπες του πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης αργού πετρελαίου και μαζούτ καθώς και τα στερεά υπολείμματα του βιολογικού καθαρισμού διυλιστηρίου.

Στην εργασία αρχικά παρουσιάζονται ιστορικά στοιχεία της ανάπτυξης της βιομηχανίας του πετρελαίου και γίνεται εκτενής αναφορά στις διεργασίες επεξεργασίας του και στα παραγόμενα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα. Στη συνέχεια, περιγράφονται τα είδη των αποβλήτων (υγρά, αέρια και στερεά), που δημιουργούνται στις διεργασίες αυτές με έμφαση στις πετρελαιοειδείς λάσπες του πυθμένα των δεξαμενών. Αναλύεται η δυνατότητα χρήσης των υλικών αυτών ως εναλλακτικά καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου και περιγράφονται οι προδιαγραφές ποιότητας και τα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτής έναντι της χρήσης συμβατικών καυσίμων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα πετρελαϊκών λασπών διυλιστηρίου τα οποία αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων τους με χρήση πρότυπων εργαστηριακών τεχνικών, η οργανολογία και η μεθοδολογία των οποίων παρουσιάζεται αναλυτικά. Τα πειραματικά αποτελέσματα αξιολογήθηκαν συγκριτικά σε σχέση με τις υφιστάμενες προδιαγραφές των εναλλακτικών στερεών καυσίμων για την βιομηχανία τσιμέντου. Η αξιολόγηση έδειξε ότι τα δείγματα των πετρελαϊκών λασπών που μελετήθηκαν πληρούν τις προδιαγραφές ποιότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου. Ταυτόχρονα η χρήση αυτή οδηγεί σε μείωση του κόστους παραγωγής του τσιμέντου, ενώ μειώνει γενικότερα την κατανάλωση ενεργειακών ορυκτών πόρων.

Κεφάλαιο: Περιγραφή παραγωγικών διαδικασιών στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου

1.1 Ιστορική αναδρομή και βασικά στοιχεία για το πετρέλαιο

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την Ελληνική λέξη «πέτρα» και τη λατινική «Oleum», που σημαίνει λάδι. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1556 από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola. Όπως αποδείχθηκε από ανασκαφές, χρησιμοποιούνταν στην πράξη από την αρχαιότητα. Στη Μεσοποταμία χρησιμοποιήθηκε για να στρωθούν δρόμοι, να κατασκευασθούν τοίχοι κτιρίων και να στεγανοποιηθούν βάρκες. Στην Αίγυπτο το χρησιμοποίησαν για να καλύψουν μούμιες, καθώς και τους αρμούς των ογκολίθων στις πυραμίδες και στην Κίνα ως μέσο θέρμανσης. Οι αρχαίοι Έλληνες ήξεραν καλά τις πολλές χρήσεις του, αλλά δεν τις μετέδωσαν στους Ρωμαίους κατακτητές [3].

Η βιομηχανία πετρελαίου ξεκίνησε το 1859, όταν ο «συνταγματάρχης» Drake άνοιξε το πρώτο πηγάδι στο Titusville της Πενσυλβάνια. Πολύ γρήγορα το παράδειγμά του ακολούθησαν και άλλοι, με αποτέλεσμα τον «πυρετό του μαύρου χρυσού». Αρχικά, οι πελάτες δεν ήθελαν να αγοράσουν το αργό πετρέλαιο, εξαιτίας της κακής μυρωδιάς του, του λασπώδους μαύρου χρώματός του και της υψηλής πτητικότητας ενός εκ των συστατικών του, της νάφθας. Μέχρι το 1860 λειτουργούν 15 διυλιστήρια στις ΗΠΑ, γνωστά και ως αποστακτήρες «τσαγιέρες». Η δυναμικότητα αυτών των αποστακτήρων κυμαινόταν μεταξύ ενός και 100 βαρελιών ημερησίως. Από τη διεργασία που λαμβάνει χώρα παράγονται τρία κλάσματα πετρελαίου. Το πρώτο, που φθάνει σε σημείο βρασμού είναι η νάφθα, που αποτελεί το ελαφρύτερο κλάσμα. Ακολουθεί η κηροζίνη, το βαρύ πετρέλαιο και η πίσσα.

Η ανακάλυψη του αργού πετρελαίου έδωσε μια νέα, σημαντική πηγή ενέργειας στην ανθρωπότητα και αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για την αλματώδη τεχνολογική εξέλιξη, που παρουσιάστηκε κατά τον 20^ο αιώνα. Εκείνη την εποχή κατέστη επιτακτική η ανάγκη ενός εναλλακτικού καυσίμου σε σχέση με τα φαιαινόλαια, που χρησιμοποιούνταν στις λάμπες φωτισμού, διότι η παραγωγή τους δεν επαρκούσε για την κάλυψη των δεδομένων αναγκών. Η απόσταση του αργού πετρελαίου έδωσε την κηροζίνη, που ήταν το απαιτούμενο για την εποχή εναλλακτικό καύσιμο. Αποτελεί, όμως, μόνο ένα μικρό ποσοστό του αργού πετρελαίου, περίπου 15%. Τα υπόλοιπα, πλεονάζοντα κλάσματα του αργού πετρελαίου είτε καίγονταν (βενζίνη) είτε απορρίπτονταν (υπόλειμμα) είτε χρησιμοποιούνταν για εμπλουτισμό του αερίου πόλης (gasoil)[3].

1.2 Ανάπτυξη της βενζίνης

Η πρώτη παραγωγή βενζίνης χρονολογείται από το 1863 στη Βοστώνη από τον Joshua Merrill στην προσπάθειά του να παρασκευάσει κηροζίνη για λάμπες φωτισμού. Στα πρώτα χρόνια της εμφάνισης των κινητήρων βενζίνης το μοναδικό διαθέσιμο καύσιμο ήταν τα ελαφρά καύσιμα

της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου. Ο πρώτος παγκόσμιος πόλεμος αύξησε τις ανάγκες για καύσιμα καλύτερης ποιότητας με σκοπό τη χρήση σε κινητήρες αεροπλάνων και στα τέλη της δεκαετίας του '20 άρχισε η χρήση διαδικασιών πυρόλυσης, ώστε να αναβαθμιστούν τα υπολείμματα της απόσταξης (η θερμική πυρόλυση εμφανίστηκε το 1913)[5].

Στον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο παρατηρήθηκε έντονη ανάγκη για παραγωγή βενζίνης με αριθμό οκτανίου 100 εκ νέου για τις ανάγκες των σύγχρονων αεροσκαφών. Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση μολύβδου και την ανάπτυξη των διεργασιών καταλυτικής πυρόλυσης και αναμόρφωσης καθώς και καταλυτικής αποθείωσης[3].

Οι βενζίνες σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παράγονται από ανάμιξη προϊόντων, που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Είναι μίγματα υδρογονανθράκων με όρια απόσταξης στην περιοχή θερμοκρασιών 30 έως 210° C.

1.3 Ανάπτυξη του βενζινοκινητήρα

Το 1861 ο Γερμανός μηχανικός Dr. Nikolaus August Otto συνέλαβε την ιδέα της κατασκευής ενός κινητήρα, που θα λειτουργούσε σε υψηλή πίεση με ελεγχόμενη ανάφλεξη, σε τέσσερις χρόνους: εισαγωγή στον πρώτο, συμπίεση στον δεύτερο, ανάφλεξη και εκτόνωση στον τρίτο και εξαγωγή των καυσαερίων στον τέταρτο. Η ανάφλεξη γινόταν με σπινθήρα λίγο πριν το τέλος του χρόνου συμπίεσης. Ο κινητήρας, που λειτουργούσε με τον κύκλο Otto έγινε πραγματικότητα το 1876. Σήμερα, ο κινητήρας ανάφλεξης με σπινθήρα (βενζινοκινητήρας) αποτελεί τον ευρύτερα διαδεδομένο κινητήρα εσωτερικής καύσης παγκοσμίως[3].

1.4 Ανάπτυξη του ντίζελ

Όπως προαναφέρθηκε, τα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή αερίου πόλης, από όπου προήλθε και ο όρος gasoil. Η εφεύρεση του κινητήρα εσωτερικής καύσης με συμπίεση προσέδωσε πιο συγκεκριμένο ρόλο στα μέσα αποστάγματα.

Τα χρόνια έως το τέλος του πρώτου παγκοσμίου πολέμου δεν επέφεραν σημαντικές αλλαγές στους κινητήρες ντίζελ (από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel, που πρώτος κατοχύρωσε τη σχετική ευρεσιτεχνία), που ήταν βαρείς, αργόστροφοι και χρησιμοποιούνταν σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σιδηροδρόμους και πλοία. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα βενζίνης στη Γερμανία μετά το 1918 έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη των κινητήρων ντίζελ για χρήση σε οδικές μεταφορές, ενώ και κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου οι Γερμανοί στηρίχθηκαν αρκετά σε αυτούς[3].

Οι πρώτοι κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση δεν είχαν ιδιαίτερες απαιτήσεις σε ποιότητα καυσίμου. Η ανάπτυξη των πολύστροφων κινητήρων έθεσε αυστηρότερες προδιαγραφές, μεταξύ των οποίων η χρήση καυσίμων με χαμηλό ιξώδες και περιορισμό των υπολειμμάτων απόσταξης,

που προστίθενταν στο καύσιμο, ενώ παράλληλα έθεσαν το ζήτημα της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Αυτή, αρχικά, χαρακτηριζόταν από το δείκτη ντίζελ, που είναι συνάρτηση του ειδικού βάρους και του σημείου ανιλίνης. Ο εμπορικός αυτός δείκτης αντικαταστάθηκε από τη μηχανική μέθοδο του αριθμού κετανίου, λόγω της αναποτελεσματικότητας του να προσδιορίσει την ποιότητα του καυσίμου. Η παραπάνω μέθοδος, λόγω κόστους και μικρής ακρίβειας, έδωσε τη θέση της στον δείκτη κετανίου[5].

Τα ντίζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων, που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης στη περιοχή θερμοκρασιών 150-380°C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, κυρίως από μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ δεν αποκλείεται και η χρήση συστατικών από άλλες μονάδες για αύξηση της παραγωγής[5].

Σήμερα, οι κινητήρες ντίζελ κερδίζουν ολοένα αυξανόμενο μερίδιο στις οδικές μεταφορές και ιδιαίτερα στον τομέα των επιβατικών οχημάτων, λόγω της μικρότερης κατανάλωσης καυσίμου, συγκριτικά με έναν βενζινοκινητήρα, της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής του και των αυξητικών τάσεων, που παρατηρούνται στην τιμή της βενζίνης παγκοσμίως. Άλλες εφαρμογές του κινητήρα ντίζελ απαντώνται σε εγκαταστάσεις θέρμανσης, στις θαλάσσιες μεταφορές κλπ.

1.5 Σύσταση του αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο (crude oil) αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος κυμαινόμενο από το μεθάνιο μέχρι βαριά στερεά μόρια, που περιέχουν περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα. Περιέχει, επίσης, ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου, και ελάχιστες ποσότητες μεταλλικών ενώσεων και νερού. Στα αέρια, που εκλύονται από τις πετρελαιοπηγές και βρίσκονται διαλυμένα μέσα στο αργό πετρέλαιο περιλαμβάνονται άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και ήλιο. Στον πίνακα, που ακολουθεί παρατίθεται η διακύμανση των στοιχείων, που απαρτίζουν το αργό πετρέλαιο[3]

Πίνακας 0-1 Στοιχειακή ανάλυση αργού πετρελαίου

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% κ. β.)
Άνθρακας	83,90 – 86,80
Υδρογόνο	11,40 – 14,00
Θείο	0,06 – 8,00
Άζωτο	0,11 – 1,70
Οξυγόνο	0,50
Μέταλλα (Fe, V, Ni, κλπ.)	0,03

Οι υδρογονάνθρακες, που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο είναι οι παραφινικοί, κανονικοί και ισοπαραφινικοί, κυκλοπαραφινικοί ή ναφθενικοί, καθώς και αρωματικοί, τόσο μονοπυρηνικοί όσο και πολυπυρηνικοί. Σημειώνεται, ότι στο αργό πετρέλαιο δεν υπάρχουν ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (ολεφινικοί και πολυολεφινικοί). Η παρουσία τους στο πετρέλαιο οφείλεται στις διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στο διυλιστήριο για την παραγωγή των τελικών προϊόντων.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου, ανάλογα με την τοποθεσία στην οποία γίνεται η εξόρυξη, οι οποίοι διαφέρουν σε μορφή και σύνθεση. Γενικά, το αργό πετρέλαιο ταξινομείται σε παραφινικό, ναφθενικό και αρωματικό ανάλογα με την κύρια ομάδα υδρογονανθράκων, που υπερτερεί. Στα διυλιστήρια πετρελαίου συνήθως καταλήγουν μίγματα δύο ή και τριών διαφορετικών τύπων αργού πετρελαίου [1].

Οι ιδιότητες των περιεχόμενων υδρογονανθράκων εξαρτώνται από τον αριθμό και τη διάταξη των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στα μόρια. Το απλούστερο μόριο υδρογονάνθρακα είναι το μεθάνιο με ένα άτομο άνθρακα να συνδέεται με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Όλες οι υπόλοιπες ενώσεις υδρογονανθράκων προέρχονται από αυτό το βασικό μόριο. Υδρογονάνθρακες που περιέχουν μέχρι 4 άτομα άνθρακα είναι αέρια, από 5 - 17 άτομα άνθρακα είναι υγρά και από 20 και πάνω, στερεά σε κανονικές συνθήκες [1].

Η διαδικασία της διύλισης χρησιμοποιεί χημικά, καταλύτες, θερμοκρασία και πίεση με σκοπό να ξεχωρίσει και να συνδυάσει τους βασικούς τύπους των μορίων υδρογονανθράκων σε ομάδες αντίστοιχων μορίων. Επίσης, η διαδικασία αυτή μετατρέπει τη δομή και τον τρόπο σύνδεσης των μορίων σε διαφορετικά μόρια και μίγματα υδρογονανθράκων. Συμπερασματικά, στη διαδικασία διύλισης την πλέον βαρύνουσα σημασία έχει ο τύπος του υδρογονάνθρακα (παραφινικός, ναφθενικός ή αρωματικός) και όχι η συγκεκριμένη χημική σύσταση. Οι τρεις βασικές ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται στο αργό πετρέλαιο είναι οι ακόλουθοι [1]:

Παραφινικοί: εμφανίζονται σε ευθείες ή διακλαδισμένες αλυσίδες (ισομερή). Η φυσική τους κατάσταση μπορεί να είναι αέρια, όπως είναι το μεθάνιο, το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο και το ισοβουτάνιο ή υγρή, όπως είναι το πεντάνιο και το εξάνιο.

Αρωματικοί: μη κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, που περιέχουν τουλάχιστον έναν δακτύλιο βενζολίου. Είναι ιδιαίτερα δραστικοί, διότι περιέχουν άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται με μικρό αριθμό ατόμων υδρογόνου (βενζόλιο, ναφθαλίνη).

Ναφθενικοί: κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες (κυκλοεξάνιο, μεθυλ- κυκλοπεντάνιο).

Το αργό πετρέλαιο περιέχει και άλλα στοιχεία, όπως αυτά που ακολουθούν [1]:

Ενώσεις θείου: Το θείο μπορεί να βρεθεί στο αργό πετρέλαιο είτε σε στοιχειακή μορφή είτε ως υδρόθειο είτε ως μείγμα (σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφένια, μερκαπτάνες κλπ.). Η παρουσία των θειούχων ενώσεων (κυρίως υδρόθειου) είναι η βασική αιτία διάβρωσης σε εγκαταστάσεις

διυλιστηρίων. Οι ενώσεις θείου έχουν μια χαρακτηριστική αποκρουστική οσμή. Για την απομάκρυνση του θείου/οσμών χρησιμοποιούνται διεργασίες, όπως είναι η υδρογονοαποθείωση και η γλύκανση.

Οξυγονούχες ενώσεις, όπως φαινόλες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα.

Αζωτούχες ενώσεις: Κατά τη διάσπαση των αζωτούχων μειγμάτων στις διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης και υδρογονοπυρόλυσης δημιουργείται αμμωνία και κυανίδια τα οποία είναι διαβρωτικά.

Ιχνοστοιχεία μετάλλων, όπως νικέλιο, σίδηρος, βανάδιο, αρσενικό είναι επιθυμητό να αφαιρούνται πριν από την εκτέλεση των χημικών διεργασιών, διότι υπάρχει κίνδυνος να «μολυνθούν» οι καταλύτες. Οξείδια του βαναδίου και νικελίου δημιουργούνται στις σωληνώσεις και τα δοχεία από τη θέρμανση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου.

Άλατα: Ανόργανα άλατα όπως χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο μαγνήσιο, χλωριούχο ασβέστιο περιέχονται στο αργό πετρέλαιο και πρέπει να αφαιρεθούν πριν την έναρξη των χημικών διεργασιών της διύλισης, με σκοπό να αποφευχθεί η «μόλυνση» καταλυτών και η διάβρωση των εγκαταστάσεων. Από την υδρόλυση των χλωριούχων μετάλλων δημιουργείται υδροχλωρικό οξύ και χλωριούχο αμμώνιο, που είναι ισχυρά διαβρωτικά.

Ναφθενικά οξέα: Μερικές ποικιλίες αργού πετρελαίου περιέχουν οργανικά οξέα, τα οποία μπορεί να γίνουν διαβρωτικά με αύξηση της θερμοκρασίας.

1.6 Διύλιση πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο παρά το γεγονός, ότι είναι καύσιμο δεν χρησιμοποιείται ατόφιο για δύο, κυρίως, λόγους[3]:

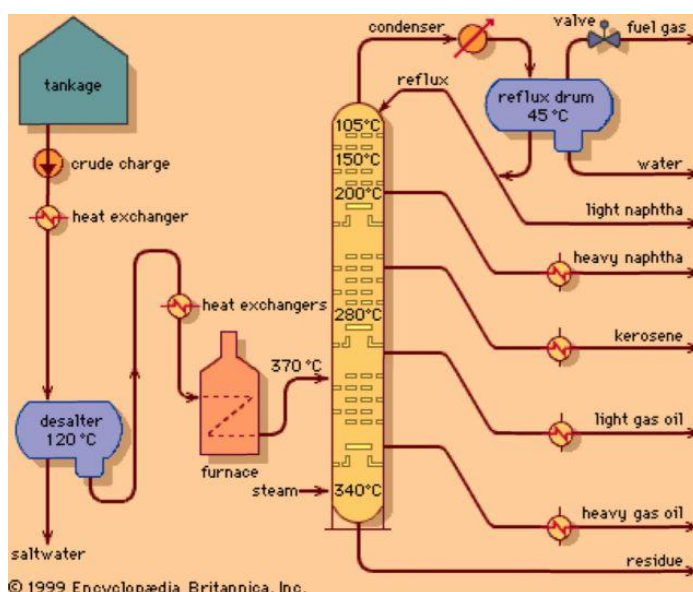
- i. Οι σύγχρονοι κινητήρες απαιτούν ως καύσιμα ή λιπαντικά εξειδικευμένα προϊόντα με καθορισμένες ιδιότητες, οι οποίες δεν δύνανται να καλυφθούν από το αργό πετρέλαιο.
- ii. Ακόμα και στην περίπτωση, κατά την οποία οι κινητήρες θα μπορούσαν να προσαρμοστούν, ώστε να λειτουργούν ομαλά με έναν τύπο αργού πετρελαίου, δεν θα μπορούσε να εξασφαλιστεί η ομαλή απόδοσή τους, λόγω της διακύμανσης στη σύστασή του.

Για αυτούς τους λόγους, το αργό πετρέλαιο υποβάλλεται σε διύλιση. Με τον όρο διύλιση, εννοούνται[5]:

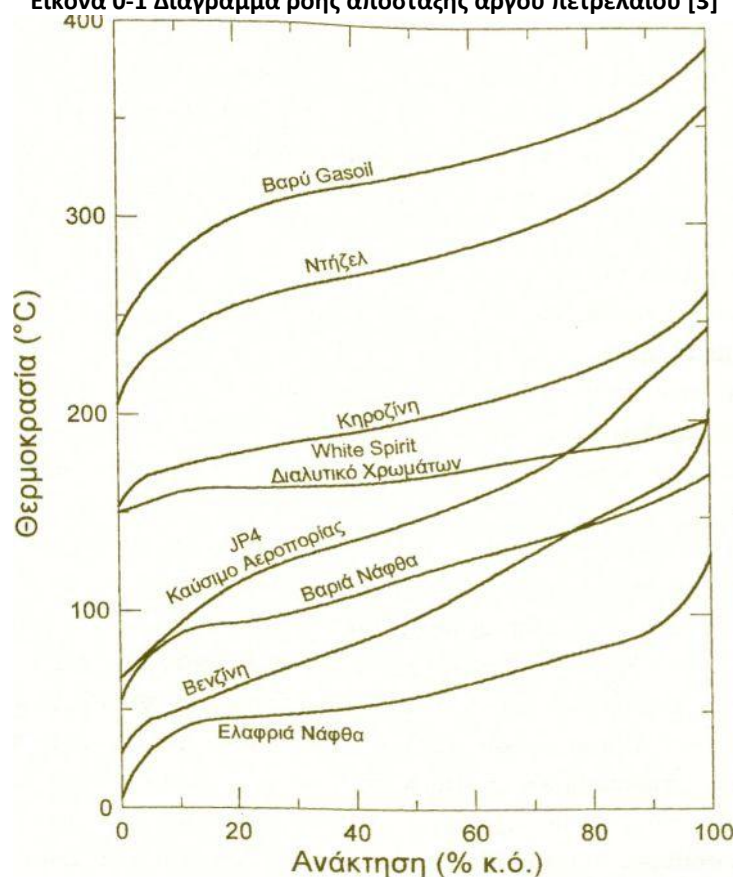
- Ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα με φυσικές διεργασίες διαχωρισμού και παρασκευή νέων με διεργασίες χημικής μετατροπής.
- Ο εξευγενισμός των τελικών προϊόντων με τις τελικές κατεργασίες.
- Η διαμόρφωση του τελικού προϊόντος που μπορεί να απαιτεί περαιτέρω διεργασίες όπως

ανάμιξη κλπ.

Ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα βασίζεται στην απόσταξη του πετρελαίου σε κλάσματα συγκεκριμένων θερμοκρασιακών περιοχών. Στον πίνακα 1.2 δίνονται τα κλάσματα που λαμβάνονται από την απόσταξη του αργού πετρελαίου, καθώς και οι χρήσεις τους. Στο σχήμα 1.1 δίνεται το διάγραμμα ροής της απόσταξης του αργού πετρελαίου και στο σχήμα 1.2 δίνονται οι τυπικές καμπύλες απόσταξης των προϊόντων που λαμβάνονται από την απόσταξη του αργού. Τέλος, στον πίνακα 1.2 παρατίθενται οι θερμοκρασίες απόσταξης των κλασμάτων αργού πετρελαίου.



Εικόνα 0-1 Διάγραμμα ροής απόσταξης αργού πετρελαίου [3]



Εικόνα 0-2 Τυπικές καμπύλες απόσταξης προϊόντων πετρελαίου [5]

Πίνακας 0-2 Θερμοκρασίες απόσταξης κλασμάτων αργού πετρελαίου [3]

Προϊόν	Περιοχή Ζέσης(°C)	Χρήσεις
Ελαφρά αέρια (Light Gases), CH ₄ , C ₂ H ₆	(-162)-42	<ul style="list-style-type: none"> • Καύσιμο διυλιστηρίου • Πετροχημικά
Προπάνιο (Propane) C ₃ H ₈	-32	<ul style="list-style-type: none"> • Υγραέριο (LPG) • Πετροχημικά
Βουτάνιο, (Butane) C ₄ H ₁₀	(-12)-0	<ul style="list-style-type: none"> • Υγραέριο • Πετροχημικά • Βενζίνη
Ελαφριά Νάφθα (Light Naphtha, Light Straight Run)	25-130	<ul style="list-style-type: none"> • Βενζίνη • Διαλύτες
Βαριά Νάφθα (Heavy Naphtha)	80-200	<ul style="list-style-type: none"> • Καύσιμα αεροπορίας
Κηροζίνη (kerosene)	150-250	<ul style="list-style-type: none"> • Καύσιμα αεροπορίας • Διαλύτες
Ελαφρύ Gasoil (Light Gasoil)	200-320	<ul style="list-style-type: none"> • Ντίζελ κίνησης • Πετρέλαιο θέρμανσης
Βαρύ Gasoil (Heavy Gasoil)	260-400	<ul style="list-style-type: none"> • Ντίζελ κίνησης • Πετρέλαιο θέρμανσης

Gasoil Κενού (Vacuum Gasoil)	400-600	<ul style="list-style-type: none"> • Τροφοδοσία μονάδων πυρόλυσης • Λιπαντικά
Ατμοσφαιρικό Υπόλειμμα (Atmospheric Residue)	400	<ul style="list-style-type: none"> • Μαζούτ • Τροφοδοσία απόσταξης υπό κενό
Υπόλειμμα κενού (Vacuum Residue)	600	<ul style="list-style-type: none"> • Μαζούτ • Άσφαλτος

1.7 Διεργασίες διύλισης

Ο σκοπός ενός διυλιστηρίου πετρελαίου είναι να διαχωρίσει το αργό πετρέλαιο αρχικά σε κλάσματα, με βάση την περιοχή βρασμού κάθε κλάσματος, λαμβάνοντας ενδιάμεσα ακατέργαστα προϊόντα και στη συνέχεια να τα επεξεργαστεί κάνοντας τις κατάλληλες μεταξύ τους αναμίξεις για παραγωγή τελικών προϊόντων με τις επιθυμητές ιδιότητες[3].

Το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη σε διάφορα κλάσματα από τα οποία με περαιτέρω επεξεργασία παράγονται τα τελικά προϊόντα. Το πρώτο κλάσμα ονομάζεται ακατέργαστη νάφθα και λαμβάνεται στην περιοχή βρασμού του αργού πετρελαίου από το αρχικό σημείο βρασμού μέχρι θερμοκρασίας 150-200°C, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα της νάφθας. Η ακατέργαστη νάφθα περιέχει διαλυμένα αέρια (υδρογονάνθρακες με 1 έως 4 άτομα άνθρακα) και κατόπιν επεξεργασίας δίνει ως τελικό προϊόν βενζίνη (υδρογονάνθρακες από 4 μέχρι περίπου 10 άτομα άνθρακα)[5].

Τα επόμενα κλάσματα είναι τα μέσα, δηλαδή κηροζίνη και gasoil και λαμβάνονται στην περιοχή βρασμού μέχρι θερμοκρασίας, περίπου, 370°C. Από την επεξεργασία του gasoil παράγεται το diesel. Το υπόλοιπο από το αργό πετρέλαιο είναι το υπόλειμμα, το οποίο δεν αποστάζει και αποτελεί την πρώτη ύλη του μαζούτ.

Οι διεργασίες διαχωρισμού του είναι φυσικές, δηλαδή χωρίς χημικές αντιδράσεις και επομένως σε αυτές δεν αλλοιώνεται ο χαρακτήρας των μορίων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων, που περιέχονται στα κλάσματα του αργού πετρελαίου, ούτε κατά συνέπεια και οι ιδιότητές τους[3].

Αντίθετα, στις διεργασίες χημικής μετατροπής, με χημικές αντιδράσεις, επιτυγχάνονται διασπάσεις, αναμορφώσεις και αναδομήσεις μορίων με στόχο την παραγωγή προϊόντων με νέες,

βελτιωμένες ιδιότητες. Μια ταξινόμηση των διεργασιών χημικής μετατροπής δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 0-3 Ταξινόμηση διεργασιών χημικής μετατροπής [5]

Διεργασίες χημικής μετατροπής		
<u>Αποικοδόμηση μορίου</u>	<u>Αναμόρφωση μορίου</u>	<u>Αναδόμηση Μορίου</u>
<ul style="list-style-type: none"> • Θερμική πυρόλυση • Καταλυτική πυρόλυση • Υδρογονοπυρόλυση 	<ul style="list-style-type: none"> • Υδρογονοπυρόλυση • Θερμική αναμόρφωση • Καταλυτική αναμόρφωση • Ισομερισμός 	<ul style="list-style-type: none"> • Ισομερισμός • Αλκυλίωση • Πολυμερισμός

Πρέπει να διευκρινισθεί, ότι πολλές από τις χημικές αντιδράσεις, που αναφέρονται ανωτέρω γίνονται συγχρόνως σε μια μονάδα επεξεργασίας ενός κλάσματος πετρελαίου. Αμφότερες, όμως, χαρακτηρίζονται από τις κύριες αντιδράσεις, που αποτελούν τον στόχο της μονάδας, όπως π.χ. Μονάδα Ισομερισμού, Μονάδα Αλκυλίωσης.

Στις διεργασίες χημικής μετατροπής, με ελεγχόμενες αντιδράσεις, που επιτυγχάνονται με κατάλληλες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και παρουσία καταλυτών, παράγονται προϊόντα βελτιωμένων ιδιοτήτων. Οι κύριοι στόχοι, οι πρώτες ύλες και τα προϊόντα των μονάδων μετατροπής συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 0-4 Στόχοι μονάδων μετατροπής [5]

Στόχοι μονάδων μετατροπής		
Παραγωγή βενζίνης υψηλών οκτανίων	Παραγωγή προϊόντων χαμηλού θείου	Αναβάθμιση υπολείμματος
Μονάδες		
<ul style="list-style-type: none"> • Αναμόρφωσης • Ισομερισμού • Αλκυλίωσης • Πολυμερισμού 	<ul style="list-style-type: none"> • Υδρογονοαποθείωσης 	<ul style="list-style-type: none"> • Αύξηση λόγου H/C

1.8 Απόσταξη αργού πετρελαίου

Το χαρακτηριστικό ενός απλού διωλιστηρίου είναι, ότι η κατανομή των τελικών προϊόντων βασίζεται κυρίως στην ποιότητα του αργού πετρελαίου και στον αρχικό διαχωρισμό, που γίνεται με την κλασματική απόσταξη του αργού. Δεν υπάρχει, δηλαδή, δυνατότητα διάσπασης των υπολειμμάτων (μαύρα προϊόντα) και μετατροπής τους σε αποστάγματα (λευκά προϊόντα).

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα συστατικά του αργού πετρελαίου καλύπτουν μια πολύ μεγάλη

περιοχή χημικών ενώσεων που αρχίζουν από τον ελαφρύτερο παραφινικό υδρογονάνθρακα με ένα άτομο άνθρακα, το μεθάνιο, μέχρι τις πολύπλοκες ασφατικές ενώσεις. Το πρώτο βήμα, λοιπόν, στη διύλιση είναι ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε κλάσματα, στα οποία στη συνέχεια γίνονται περαιτέρω επεξεργασίες.

1.8.1 Βασικές αρχές και ορισμοί

Απόσταξη είναι μια μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός υγρού μίγματος, η οποία συνίσταται στο διαχωρισμό των ουσιών σε υγρή και αέρια φάση. Με την απόσταξη επιτυγχάνεται διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος χωρίς να χρειάζεται να εισαχθεί στο υγρό μίγμα νέα ουσία, όπως γίνεται στην εκχύλιση, με εκχυλιστικό μέσο ή στην αέρια απορρόφηση. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με εξάτμιση και συμπύκνωση.

Όταν ένα υγρό μείγμα, που περιέχει δύο ή περισσότερα συστατικά θερμανθεί μέχρι το σημείο ζέσης του θα αρχίσει να παράγει ατμούς, των οποίων, όμως, η σύσταση θα διαφέρει από αυτή του υγρού. Η διαφορά αυτής της σύστασης των δύο φάσεων είναι η βασική αρχή, στην οποία στηρίζεται η διεργασία της απόσταξης.

1.8.2 Συνεχής κλασματική απόσταξη

Συνεχής κλασματική απόσταξη συμβαίνει στους πύργους απόσταξης με δίσκους ή με πληρωτικό υλικό. Η τροφοδοσία συνήθως εισάγεται σε κάποιο ενδιάμεσο σημείο της στήλης. Το μέρος του πύργου πάνω από το σημείο τροφοδοσίας καλείται «τμήμα εμπλουτισμού» και το μέρος κάτω από αυτό, «τμήμα απογύμνωσης». Οι δίσκοι (ή το πληρωτικό υλικό) κάτω από το σημείο τροφοδοσίας απομακρύνουν τα ελαφρύτερα συστατικά, ώστε το υγρό, που αντλείται από τον πυθμένα του πύργου να έχει τη μικρότερη δυνατή συγκέντρωση σε ελαφρά συστατικά[5].

Σε αυτή την περίπτωση ο θερμαντήρας θα πρέπει να είναι σχετικά μικρός και να έχει έναν σχετικό αριθμό θερμαντικών αυλών για να βοηθήσουν στην εξάτμιση μέρους μόνο του υγρού τροφοδοσίας, που οδεύει στους δίσκους του πυθμένα.

Αυτή καθορίζεται από την ταχύτητα ροής της αέριας φάσης και το ελάχιστο ύψος του πύργου (δηλαδή τον ελάχιστο αριθμό δίσκων). Επομένως, θα πρέπει σε κάθε δίσκο να υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες ισορροπίας και να διατηρείται η πτώση πίεσης κατά μήκος όλου του πύργου στην ελάχιστη τιμή, ώστε η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ κορυφής και πυθμένα πύργου να είναι η μικρότερη δυνατή[3].

Κάθε στάδιο της απόσταξης επιτρέπει το διαχωρισμό των ατμών και του υγρού. Γενικά, οι ατμοί και το υγρό, που φεύγει από κάθε στάδιο είναι πλουσιότεροι αντίστοιχα σε περισσότερο πτητικά ή περισσότερο βαριά συστατικά από το υγρό, που μπαίνει.

Επί του δίσκου υπάρχουν ορισμένες διατάξεις, που αποσκοπούν στον εξαναγκασμό της κίνησης

των αερίων προς τα επάνω και της υπερχειλίσης του υγρού προς τα κάτω. Κάθε στάδιο διαχωρισμού γίνεται πάνω σε μια μεταλλική πλάκα, που καλείται «δίσκος». Σε αυτόν υπάρχουν ανοίγματα που καλούνται «άνοδοι» για να επιτρέψουν στους ατμούς να διαπεράσουν τον δίσκο. Κάθε άνοδος είναι σκεπασμένη με κάψα ή βαλβίδα, η οποία χρησιμεύει στο να βοηθήσει τους θερμούς ατμούς, που προέρχονται από τον κατώτερο δίσκο να περάσουν διαμέσου του βράζοντος υγρού του. Στο δίσκο υπάρχουν, επίσης, ανοίγματα, τα οποία καλούνται «κάθοδοι» και χρησιμεύουν για να επιτρέψουν στο υγρό του δίσκου να υπερχειλίσει στον παρακάτω δίσκο της αποστακτικής κολόνας[5].

Η τροφοδοσία του πύργου μπορεί να είναι καθ' ολοκληρίαν υγρό ή αέριο ή μερικώς υγρό και αέριο. Αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας.

Ας υποθεθεί, ότι γίνεται δεκτή μια τροφοδοσία υγρού δυο συστατικών. Όταν το υγρό εισέλθει στον πύργο ρέει από δίσκο σε δίσκο μέσω των καθόδων προς τον πυθμένα του πύργου.

Στον πυθμένα του πύργου υπάρχει ο αναβραστήρας, ο οποίος παρέχει στο υγρό θερμότητα που χρειάζεται για να αρχίσει να βράζει και να εξατμίζεται. Οι ατμοί που παράγονται ανέρχονται προς τα επάνω διερχόμενοι μέσω των ανόδων και των καψών περνούν μέσα από το υγρό του δίσκου, το οποίο ευρίσκεται στη θερμοκρασία του βρασμού του. Έτσι, οι ανερχόμενοι θερμοί ατμοί έρχονται σε επαφή με τη μάζα του υγρού προσδίδουν σε αυτό θερμότητα και υποβοηθούν την εξαέρωσή του ενώ το ψυχρότερο υγρό υποβοηθά τη συμπύκνωση των ατμών, δηλαδή σε κάθε δίσκο συμβαίνει η ίδια διεργασία, που συμβαίνει σε έναν αποστακτήρα[3,5].

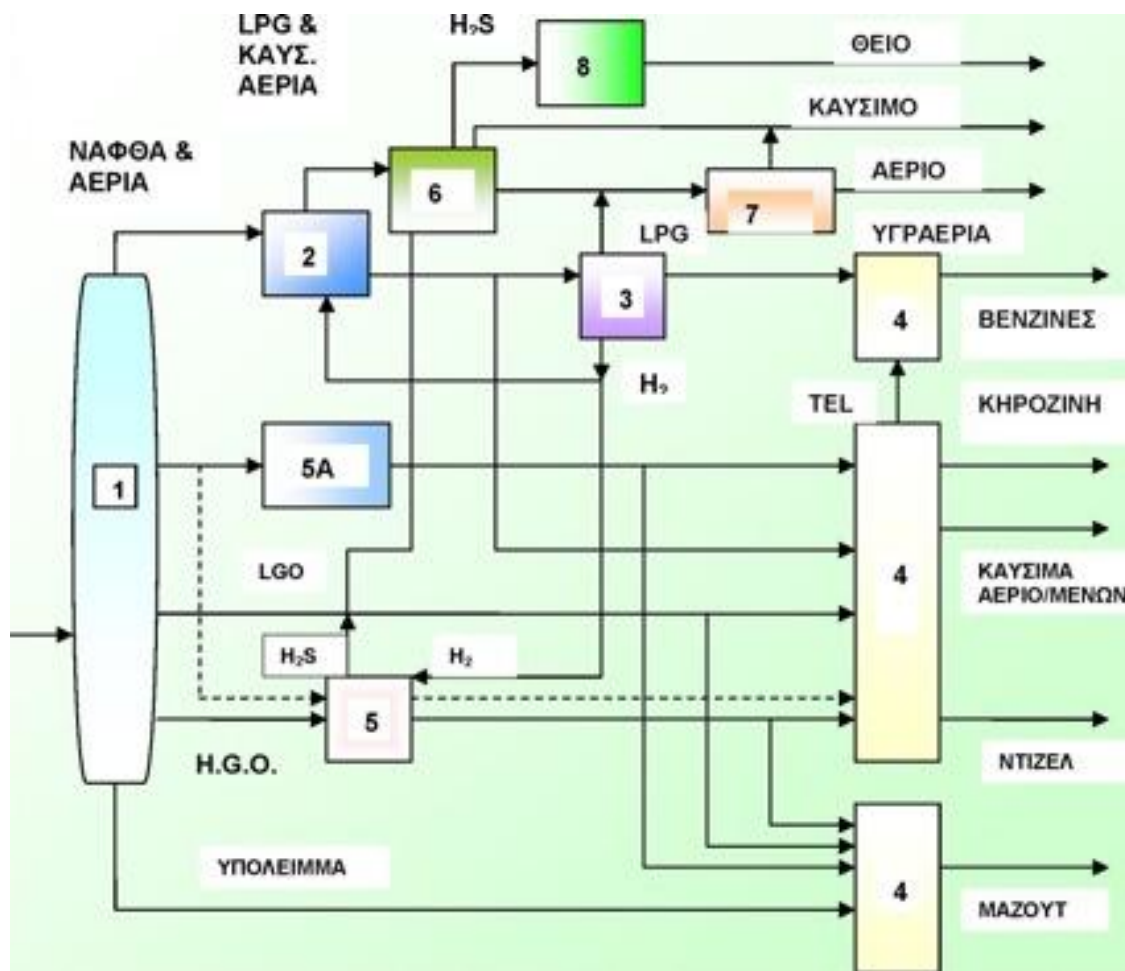
Με τη μερική συμπύκνωση των ατμών επιτυγχάνεται ο εμπλουτισμός τους σε ελαφρύτερα συστατικά, ενώ με τη μερική εξάτμιση του υγρού επιτυγχάνεται ο εμπλουτισμός του υγρού σε βαρύτερα συστατικά.

Οι ατμοί, που εξέρχονται από την κορυφή του πύργου συμπυκνώνονται στο συμπυκνωτή προϊόντος κορυφής και ένα μέρος του προϊόντος κορυφής επιστρέφει στον πύργο (επαναρροή). Το υγρό αυτό, καθώς υπερχειλίζει προς τα κάτω μέσα στον πύργο εμπλουτίζεται συνεχώς με βαρύτερα συστατικά, ενώ οι ανερχόμενοι ατμοί εμπλουτίζονται συνεχώς με ελαφρύτερα[3,5].

Επειδή το υγρό που υπάρχει σε κάθε δίσκο βρίσκεται στο σημείο ζέσης του, ο δίσκος πυθμένα του πύργου έχει το πλουσιότερο υγρό σε βαρύτερα συστατικά με την υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ η θερμοκρασία κορυφής θα είναι η χαμηλότερη και ο δίσκος σε ένα υψηλότερο επίπεδο απ' αυτό της προηγούμενης κατάστασης.

Η βελτιστοποίηση του διαχωρισμού επιτυγχάνεται με την αύξηση των σταδίων ισορροπίας, δηλαδή με την αύξηση του αριθμού των δίσκων του πύργου. Όσο ψηλότερος είναι ο πύργος, τόσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός των συστατικών. Η ποιότητά του μπορεί επίσης να γίνει καλύτερη με την αύξηση του ρυθμού ροής της επαναρροής. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ροής τόσο

Για κάθε αριθμό δίσκων μεγαλύτερο από τον ελάχιστο απαιτούμενο αναλογεί μια ελάχιστη ποσότητα επαναρροής, με την οποία μπορεί να επιτευχθεί ο επιθυμητός διαχωρισμός του μίγματος. Θεμελιώδες κριτήριο της διατήρησης του υγρού, που συμπαρασύρεται εντός ορισμένων τεχνικά ή οικονομικά αποδεκτών ορίων είναι η διάμετρος του πύργου απόσταξης[5].



- Κλασματική απόσταξη
- Επεξεργασία με H_2
- Αναμόρφωση
- Ανάμιξη

- e. 5^A. Γλύκανση
- f. Υδρογονοαποθείωση
- g. Διαχωρισμός H₂S
- h. Μονάδα υγραερίων
- i. Μονάδα θείου

1.8.3 Τμηματική απόσταξη (κατά παρτίδες)

Στην τμηματική απόσταξη η στήλη κλασμάτωσης είναι τοποθετημένη πάνω σε ένα βραστήρα, όπου εισάγεται η τροφοδοσία και ονομάζεται αποστακτική κολόνα. Έργο της είναι να αυξήσει τη συγκέντρωση των ελαφρότερων συστατικών του μίγματος στους ατμούς και επομένως στο προϊόν κορυφής, ενώ το υγρό υπόλειμμα, που παραμένει στον αποστακτήρα να εμπλουτίζεται συνέχεια σε βαρύτερα συστατικά. Στην πράξη μια ποσότητα του υγρού μίγματος τοποθετείται σε έναν αποστακτήρα, ο οποίος διαθέτει σωληνώσεις, που θερμαίνονται είτε με ατμό είτε με θερμό λάδι είτε φέρει θερμαντικό χιτώνιο ατμού.

Το μίγμα αρχίζει να βράζει σταδιακά και οι παραγόμενοι ατμοί απάγονται στο συμπυκνωτή, όπου υδροποιούνται και το απόσταγμα συλλέγεται στον υποδοχέα. Τα αποστάγματα μπορούν να συλλέγονται τμηματικά κατά διαστήματα και καλούνται «κλάσματα», με το κάθε κλάσμα να περιέχει ένα ή περισσότερα συστατικά του αρχικού μίγματος. Μια ορισμένη ποσότητα του αποστάγματος επιστρέφει στην κολόνα ως επαναροή. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός επαναροής, τόσο αυξάνεται η καθαρότητα των προϊόντων του αποστάγματος[3,5].

1.9 Μονάδες μετατροπής υπολείμματος σε απόσταγμα

Σήμερα, χρησιμοποιούνται αρκετές μέθοδοι για τη διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερους. Το υπόλειμμα της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου αποστάζεται περαιτέρω σε κενό οπότε λαμβάνονται δύο προϊόντα: Το Απόσταγμα Κενού και το Υπόλειμμα Κενού που περιέχει τους πολύ βαρείς υδρογονάνθρακες ασφαλικού κυρίως χαρακτήρα. Τα δύο αυτά ενδιάμεσα προϊόντα μπορούν να διασπαστούν προς ελαφρύτερα προϊόντα. Για την πυρόλυση του αποστάγματος κενού, χρησιμοποιούνται σήμερα δύο μέθοδοι: η καταλυτική πυρόλυση σε ρευστοστερεά κλίνη και η υδρογονοπυρόλυση[3].

Οι μονάδες καταλυτικής διάσπασης είναι οι πλέον διαδεδομένες μονάδες μετατροπής σήμερα. Η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα ανέρχεται στο 14% περίπου της παγκόσμιας δυναμικότητας επεξεργασίας αργού. Κύρια προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης είναι τα μέσα κλάσματα, Κηροζίνη και Ντίζελ. Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης θεωρούνται οι μονάδες του μέλλοντος προς τις οποίες συγκλίνει η τεχνολογία μετατροπής του υπολείμματος σε αποστάγματα[3].

Σήμερα, όμως, οι εγκατεστημένες μονάδες υδρογονοπυρόλυσης φτάνουν μόνο το 2,5% περίπου της παγκόσμιας διυλιστικής δυναμικότητας. Η αιτία είναι, ότι απαιτούν υψηλού επιπέδου τεχνολογία (λειτουργούν σε πίεση 160- 170 ατμόσφαιρες), έχουν υψηλό κόστος επένδυσης, υψηλό λειτουργικό κόστος και απαιτούν πρόσθετες Μονάδες Παραγωγής Υδρογόνου. Για την διάσπαση του υπολείμματος κενού, δύο είναι πάλι οι περισσότερες διαδεδομένες μέθοδοι πυρόλυσης: η ιξωδόλυση και η εξανθράκωση. Είναι αμφότερες μέθοδοι θερμικής πυρόλυσης. Άλλες μονάδες που περιλαμβάνουν σήμερα τα διυλιστήρια για την αύξηση της παραγωγής βενζινών είναι οι μονάδες ισομερισμού, πολυμερισμού και αλκυλίωσης[3].

Στις μονάδες ισομερισμού τροφοδοτείται η πολύ ελαφρά νάφθα περιοχής βρασμού 30-70°C που αποτελείται κυρίως από πεντάνια και εξάνια. Στην μονάδα ισομερισμού το κανονικό πεντάνιο και εξάνιο μετατρέπονται στις ισομερείς τους ενώσεις, ισοπεντάνιο και ισοεξάνιο, που αμφότερες αριθμό οκτανίων, περίπου, 92. Οι μονάδες πολυμερισμού και αλκυλίωσης χρησιμοποιούν ακόρεστους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, που παράγονται στη διεργασία της καταλυτικής πυροδιάσπασης.

Στις μονάδες πολυμερισμού δύο ή περισσότερα μόρια αερίων ακόρεστων υδρογονανθράκων ενώνονται δίνοντας ένα μόριο υγρού υδρογονάνθρακα, που μπορεί να αναμιχθεί στις βενζίνες. Τέλος, στις μονάδες αλκυλίωσης, ισοβουτυλένιο και ισοβουτάνιο, δίδουν ισοοκτάνιο (με αριθμό οκτανίων 100)[3].

1.10 Διεργασίες μετατροπής

Οι διεργασίες μετατροπής αποσκοπούν στην αναδιάταξη του μορίου μέσω χημικών αντιδράσεων για την παραγωγή καυσίμων με μεγαλύτερη αντικροτική συμπεριφορά προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά ανάμιξης για την παραγωγή βενζινών. Στις διεργασίες αυτές μπορούν να περιληφθούν και οι διεργασίες της γλύκανσης και της υδρογονοαποθείωσης, με τις οποίες παράγονται και προϊόντα, που δε χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης (ντίζελ, καύσιμα αεροπορίας).

1.10.1 Αναμόρφωση

Η νάφθα παράγεται με ατμοσφαιρική απόσταξη και έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου, διότι περιέχει μεγάλο ποσοστό παραφινικών ενώσεων. Η αναμόρφωση είναι μια καταλυτική διεργασία, που μετατρέπει τις παραφίνες και τα ναφθένια σε αρωματικά μέσω αντιδράσεων κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Εκτός από αναμόρφωμα υψηλού αριθμού οκτανίου παράγεται υδρογόνο και υγραέρια.

1.10.2 Ισομερισμός

Ο ισομερισμός είναι καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής, που μετατρέπει τις παραφίνες

ευθείας αλυσίδας σε υψηλότερου αριθμού οκτανίου διακλαδισμένες παραφίνες. Χρησιμοποιείται, κυρίως, για την αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας, η οποία δεν αναμορφώνεται. Με τη διεργασία αυτή παράγεται προϊόν υψηλής αντικροτικότητας, που δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις.

1.10.3 Αλκυλίωση

Η αλκυλίωση είναι καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής, που παράγει προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου από ισοβουτάνιο και ελαφρές ολεφίνες σε έντονα όξινες συνθήκες. Οι ολεφίνες προέρχονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και είναι συνήθως μίγμα προπενίων και βουτενίων. Με τη μέθοδο αυτή μετατρέπονται οι ολεφίνες που έχουν έντονη τάση προς πολυμερισμό και σχηματισμό κομμωδών ουσιών σε υψηλής αντικροτικότητας συστατικά. Η αλκυλίωση συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής βενζίνης από αέριους υδρογονάνθρακες. Η τροφοδοσία της μονάδας αλκυλίωσης είναι μίγμα βουτανίου-βουτενίου πλούσιο σε ισοβουτάνιο. Από τα προϊόντα της αντίδρασης διαχωρίζεται το αλκυλίωμα, που αποτελεί το τελικό προϊόν, ενώ το ισοβουτάνιο, που δεν αντέδρασε, ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία.

1.10.4 Πολυμερισμός

Ο πολυμερισμός αποτελεί διεργασία μέσω της οποίας αυξάνεται η παραγωγή βενζίνης από ελαφρές αέριες ολεφίνες. Η σειρά ευκολίας πολυμερισμού των ακόρεστων υδρογονανθράκων είναι: > ισοβουτένιο > κ-βουτένιο > προπένιο > αιθένιο. Η διεργασία είναι καταλυτική και σαν καταλύτης χρησιμοποιείται είτε θειικό οξύ (H_2SO_4) είτε φωσφορικό (H_3PO_4). Στην περίπτωση του θειικού οξέος η θερμοκρασία είναι χαμηλή, ενώ στην περίπτωση του φωσφορικού, υψηλή[5].

Η τροφοδοσία, που συνήθως είναι μίγμα βουτανίου-βουτενίου εισέρχεται στον αντιδραστήρα, όπου υφίσταται πολυμερισμό. Τα προϊόντα εκπλένονται με καυστικό νάτριο ($NaOH$) και νερό για εξουδετέρωση των όξινων συστατικών. Στη συνέχεια οδηγούνται σε στήλες κλασμάτωσης όπου απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες, που δεν αντέδρασαν. Το παραγόμενο προϊόν (ισο-οκτένιο) υφίσταται υδρογόνωση, ώστε το τελικό προϊόν να είναι ισο-οκτάνιο[5].

1.10.5 Γλύκανση

Οι διεργασίες γλύκανσης ανήκουν στις τελικές κατεργασίες που αποσκοπούν στον εξευγενισμό του τελικού προϊόντος. Όπως είναι γνωστό, το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του περιέχουν θειούχες ενώσεις. Μια κατηγορία θειούχων ενώσεων είναι οι μερκαπτάνες. Απαντώνται στα ελαφρά προϊόντα (βενζίνη και κηροζίνη) και είναι ανεπιθύμητες, λόγω δυσάρεστης οσμής και διαβρωτικότητας. Οι διεργασίες γλύκανσης χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή των μερκαπτανών σε δισουλφίδια. Η γνωστότερη μέθοδος γλύκανσης που χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια πετρελαίου είναι η μέθοδος Merox[3]. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται γλύκανση ή και εκχύλιση των μερκαπτανών. Ο καταλύτης είναι άλας κοβαλτίου επί αδρανούς φορέα.

1.10.6 Παραγωγή αιθέρων

Η παρούσα κατάσταση παραγωγής βενζίνης καθώς και οι μελλοντικές τάσεις αυτής απαιτούν τη χρησιμοποίηση οξυγονούχων συστατικών και μάλιστα αιθέρων σαν συστατικά για την αύξηση του αριθμού οκτανίου του τελικού προϊόντος. Οι αιθέρες, που χρησιμοποιούνται είναι: μεθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας, αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας και τριτοταγής ισοαμυλαιθέρας. Οι αιθέρες αυτοί παρασκευάζονται από αντίδραση ολεφινών με τις κατάλληλες αλκοόλες.

Η διεργασία παραγωγής των αιθέρων είναι καταλυτική, με τον καταλύτη να έχει τη μορφή όξινης ιοντοεναλλακτικής ρητίνης. Η τροφοδοσία που αποτελείται από την επιθυμητή ολεφίνη αναμιγνύεται με την αντίστοιχη αλκοόλη και οδηγείται στον αντιδραστήρα, που αποτελείται από δύο κλίνες. Το προϊόν της αντίδρασης κλασμάτωναται και σε πρώτη φάση διαχωρίζεται ο αιθέρας, ο οποίος αποτελεί το προϊόν της διεργασίας. Η αλκοόλη διαχωρίζεται από τους υδρογονάνθρακες, που δεν αντέδρασαν και ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία της αντίδρασης. Οι υδρογονάνθρακες, που δεν αντέδρασαν συνήθως οδηγούνται σε εγκατάσταση ισομερείωσης αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ποσότητα της παραγόμενης βενζίνης[3].

1.10.7 Υδρογονοαποθείωση

Επειδή οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου δίνουν gasoil με περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από αυτή που θέτουν οι προδιαγραφές, κρίνεται αναγκαία η υδρογονοαποθείωση τους. Ταυτόχρονα με την αποθείωση γίνεται και απαζώτωση, που βελτιώνει το χρώμα και την οσμή του καυσίμου.

Χρησιμοποιείται καταλύτης, που περιέχει κοβάλτιο και μολυβδένιο σε φορέα αλουμίνα. Το υδρόθειο, που παράγεται, μετατρέπεται σε θείο με τη μέθοδο Claus[3]. Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο, προθερμαίνεται σε εναλλάκτες και παίρνει την απαιτούμενη θερμοκρασία στην κάμινο θέρμανσης. Στη συνέχεια οδηγείται στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται σε διαδοχικές στήλες κλασμάτωσης, όπου λαμβάνονται τα επιθυμητά αποθειωμένα προϊόντα. Η περίσσεια υδρογόνου που δεν αντέδρασε ανακυκλώνεται, αφού πριν έχει καθαριστεί από το υδρόθειο[5].

1.11 Πυρολυτικές διεργασίες

Οι πυρολυτικές διεργασίες, που εφαρμόζονται σε ένα διωλιστήριο χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, στις θερμικές και τις καταλυτικές. Οι θερμικές πυρολυτικές διεργασίες είναι ηπιότερες και με αυτές επιτυγχάνεται χαμηλότερος βαθμός μετατροπής. Οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό, καθώς με αυτές παράγονται σταθερότερα προϊόντα, με καλύτερες ιδιότητες[3].

1.11.1 Θερμική πυρόλυση

Η θερμική πυρόλυση αποτελεί την πρώτη διεργασία, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της απόδοσης του αργού πετρελαίου σε λευκά προϊόντα. Με τη θερμική πυρόλυση το υπόλειμμα της απόσταξης υφίσταται θέρμανση στους 450-500°C υπό υψηλή, σχετικά, πίεση. Κατά τη θέρμανση αυτή επέρχεται διάσπαση των μεγαλομορίων του υπολείμματος σε μικρότερα μόρια, που έχουν σημεία ζέσης στην περιοχή της βενζίνης και του ντίζελ[3].

Η κατάταξη των τύπων υδρογονανθράκων αναφορικά με τη δραστικότητα στις συνθήκες πυρόλυσης είναι: παραφίνες > ναφθένια > αρωματικά. Η ευκολία διάσπασης εξαρτάται από την πλευρική αλυσίδα σε ναφθένια και αρωματικά με παραφινική πλευρική αλυσίδα. Στην περίπτωση των παραφινών, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας, τόσο ευκολότερη είναι η πυρόλυση.

Κατά τη θερμική πυρόλυση παράγονται προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς και έχουν μεγάλη τάση για πολυμερισμό, ο οποίος αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου. Για αυτό το λόγο τα προϊόντα θερμικής πυρόλυσης θεωρούνται χαμηλής ποιότητας[3].

1.11.2 Ιξωδόλυση

Η ιξωδόλυση είναι μία ήπια μορφή θερμικής πυρόλυσης, που στοχεύει στη μείωση του ιξώδους βαρέων υπολειμμάτων είτε ατμοσφαιρικής απόσταξης είτε απόσταξης υπό κενό. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η ποσότητα των μέσων αποσταγμάτων, που πρέπει να αναμιχθούν με τα βαρέα υπολείμματα, ώστε να παραχθεί μαζούτ, που θα πληρεί τις προδιαγραφές της αγοράς. Εκτός όμως από υπόλειμμα χαμηλού ιξώδους παράγονται και μερικές ποσότητες αποσταγμάτων[3].

1.11.3 Εξανθράκωση

Η εξανθράκωση ανήκει, επίσης, στις διεργασίες θερμικής πυρόλυσης, που μετατρέπει υπολείμματα απόσταξης σε λευκά προϊόντα και κωκ. Είναι μία αρκετά σημαντική διεργασία ιδιαίτερα σε αγορές με περιορισμένη ζήτηση μαζούτ. Το κωκ, που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο είτε σαν ηλεκτρόδια για ηλεκτροχημικές δράσεις. Και σε αυτήν την περίπτωση τα ελαφρά προϊόντα, που παράγονται, είναι χαμηλής ποιότητας λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ολεφίνες[5].

1.11.4 Καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μεταγενέστερο στάδιο της θερμικής πυρόλυσης. Η χρησιμοποίηση καταλύτη επιτρέπει μεγαλύτερη απόδοση σε συστατικά κατάλληλα για την παραγωγή βενζίνης, καθώς και υψηλότερο αριθμό οκτανίου αυτών των προϊόντων. Η χρήση καταλύτη δεν επιτρέπει την τροφοδοσία υπολείμματος, που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, που τον απενεργοποιούν. Έτσι, σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε vacuum gasoil είτε

ατμοσφαιρικό gasoil[3].

1.11.5 Υδρογονοπυρόλυση

Η υδρογονοπυρόλυση ανήκει στις καταλυτικές διεργασίες, αλλά χρειάζεται και υδρογόνο, καθώς περιλαμβάνει και αντιδράσεις υδρογόνωσης. Με τις αντιδράσεις αυτές αποφεύγεται η εναπόθεση κωκ στον καταλύτη και δεν απαιτείται συνεχής αναγέννησή του. Με την υδρογονοπυρόλυση μετατρέπονται βαριά πολυκυκλικά αρωματικά προϊόντα σε ελαφρύτερα κορεσμένα. Οι απαιτήσεις της μονάδας σε υδρογόνο είναι υψηλές και συνήθως συνοδεύεται από μονάδα παραγωγής υδρογόνου[3].

1.11.6 Παραγωγή υδρογόνου

Το βασικό πλεονέκτημα των διεργασιών υδρογόνου είναι η παραγωγή σταθερών προϊόντων, που δεν παρουσιάζουν τάση για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών. Η βασική πηγή υδρογόνου στα διυλιστήρια είναι οι διεργασίες αναμόρφωσης. Όμως, η παραγωγή υδρογόνου, από την αναμόρφωση, δεν επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες ενός σύγχρονου διυλιστηρίου. Για αυτό το λόγο στα διυλιστήρια παράγεται υδρογόνο από τη σχάση ελαφρών υδρογονανθράκων (υγραερίων ή νάφθας)[5].

1.12 Προϊόντα πετρελαίου

Τα καύσιμα προϊόντα του πετρελαίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο στην Ελλάδα σήμερα είναι τα εξής:

- Υγραέριο Προπάνιο
- Υγραέριο Μίγμα
- Βενζίνη Αυτοκινήτων Κοινή και Σούπερ
- Φωτιστικό Πετρέλαιο
- Πετρέλαιο Εσωτερικής Καύσης Ντίζελ
- Καύσιμο Αεριοθουμένων Jet-A1
- Απασφατωμένο Πετρέλαιο Εξωτερικής Καύσης (Απόσταγμα Κενού)
- Ελαφρύ Πετρέλαιο Εξωτερικής Καύσης (Μαζούτ) Νο. 1
- Ελαφρύ Πετρέλαιο Εξωτερικής Καύσης (Μαζούτ) Νο. 2
- Βαρύ Πετρέλαιο Εξωτερικής Καύσης (Μαζούτ) Νο. 3

Προϊόν των διυλιστηρίων είναι επίσης η άσφαλτος, που χρησιμοποιείται στην επιστροφή των δρόμων και για την παρασκευή διαφόρων στεγανοποιητικών προϊόντων. Στα διυλιστήρια παράγεται

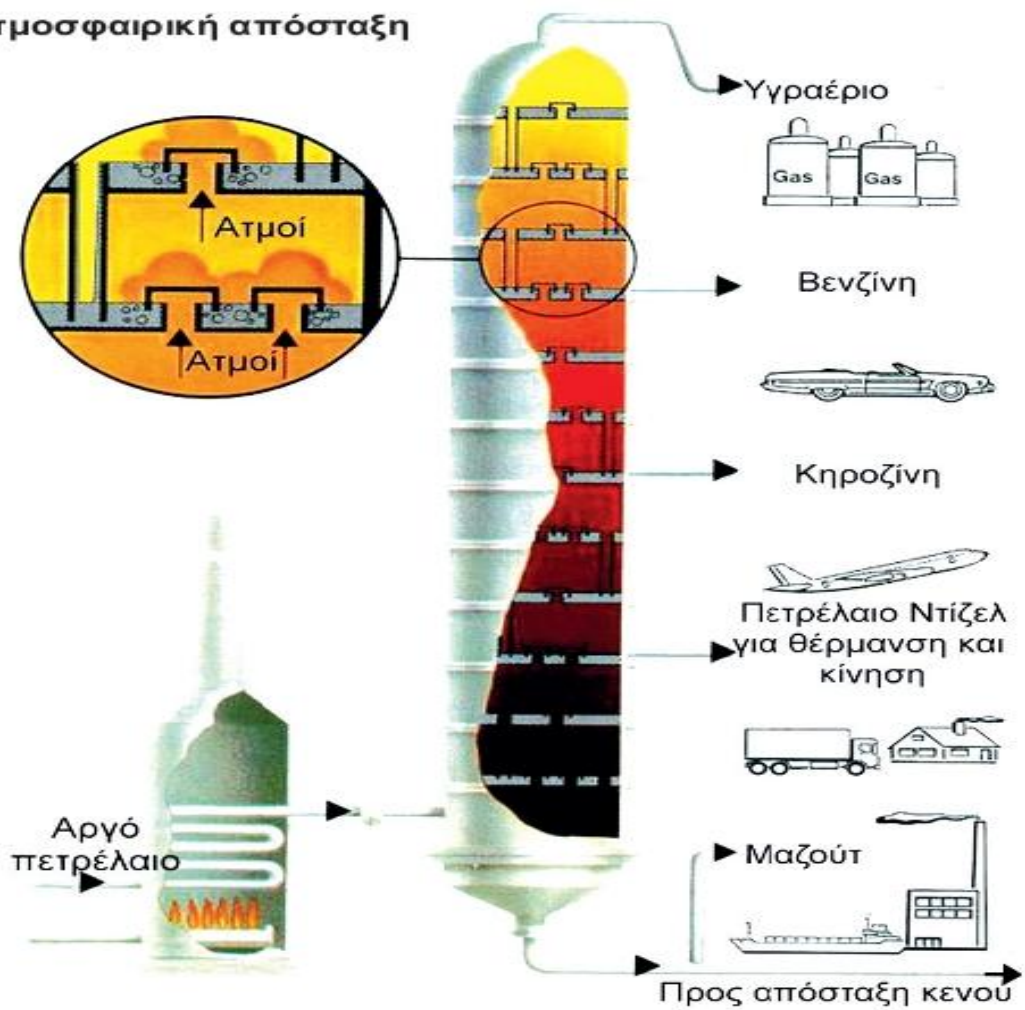
επίσης ως παραπροϊόν αέριο καύσιμο (μίγμα κυρίως μεθανίου, αιθανίου και υδρογόνου), που χρησιμοποιείται για καύση στους κλιβάνους των παραγωγικών τους μονάδων καθώς και νάφθα (ακατέργαστη βενζίνη), που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στα πετροχημικά. Ανάλογα με το βαθμό συνθετικότητας του διυλιστηρίου μπορεί ακόμη να παράγονται λιπαντικά, γράσα, στερεά παραφίνη, διαλύτες και άλλα προϊόντα[5].

Πίνακας 0-5 Βασικές μονάδες διυλιστηρίου[3]

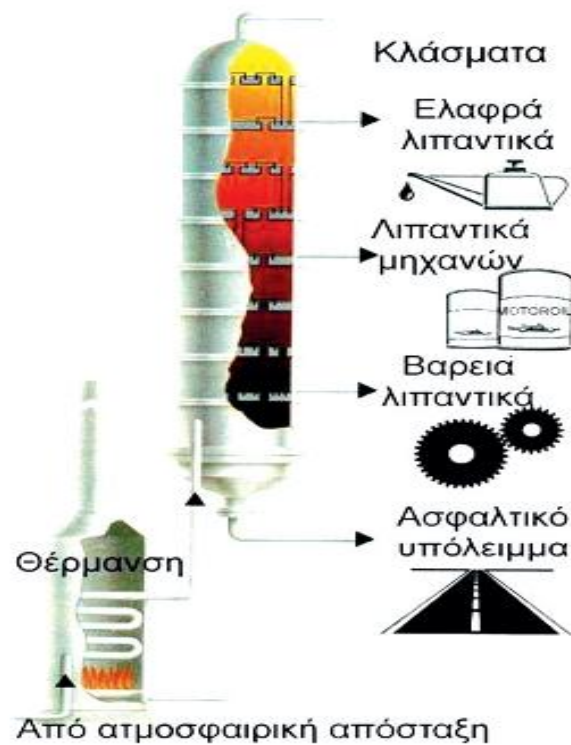
A/A	Εγκαταστάσεις διυλιστηρίου
1	Μονάδα αφαλάτωσης αργού
2	Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης
3	Μονάδα απόσταξης κενού
4	Μονάδα εξωδόλωσης
5	Μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης
6	Μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης
7	Μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας
8	Μονάδα αλκυλίωσης
9	Μονάδα ισομερείωσης
10	Μονάδα ανάκτησης θείου
11	Μονάδα εξανθράκωσης
12	Μονάδα λιπαντικών
13	Μονάδα λειτουργικών παροχών
14	Μονάδα επεξεργασίας νερού
15	Μονάδες συντήρησης
16	Χημικά εργαστήρια
17	Γραφεία
18	Μονάδα φόρτωσης οχημάτων
19	Μονάδες αποθήκευσης

Στο Σχ.1.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της λειτουργίας ενός τυπικού διυλιστηρίου.

Α. Ατμοσφαιρική απόσταξη



Β. Απόσταξη κενού



Εικόνα 0-4 διάγραμμα ροής της λειτουργίας ενός τυπικού διυλιστηρίου [1]

Κεφάλαιο: Απόβλητα διυλιστηρίων

2.1 Γενικά

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο σε στερεά ή υγρή κατάσταση ή σε μορφή υλός, που περιλαμβάνεται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.) και ο κάτοχος του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει [20]. Στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου απόβλητο αποτελεί κάθε υλικό, το οποίο απομένει ως ανεπιθύμητο παραπροϊόν των διαφόρων διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα στο διυλιστήριο και πρέπει να οδηγηθούν προς διαχείριση με περιβαλλοντικά ορθό τρόπο. Ενώ τα συνολικά παραγόμενα απόβλητα στα διυλιστήρια αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων προϊόντων ο κίνδυνος, που ενέχουν για το περιβάλλον, καθώς και το κόστος για τη διάθεσή τους επιβάλλουν την ελαχιστοποίηση της ποσότητάς τους. Παρόλα αυτά η παραγωγή αποβλήτων αποτελεί αναπόφευκτο αποτέλεσμα της διαδικασίας διύλισης και τα παραγόμενα απόβλητα εμπίπτουν σε δύο κύριες κατηγορίες [44]:

- τα μη επικίνδυνα απόβλητα
- τα επικίνδυνα απόβλητα (π.χ. οι πετρελαιοειδείς λάσπες, που εμπεριέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέταλλα και υδρογονάνθρακες).

Εν γένει το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αποβλήτων εμπίπτει στην πρώτη κατηγορία των μη επικίνδυνων, παρόλα αυτά όμως τα τελευταία χρόνια η αυστηροποίηση της νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος είχε ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στο χαρακτηρισμό αρκετών αποβλήτων και τη μετατροπή τους σε επικίνδυνα.

Ο διαχωρισμός των αποβλήτων σε επικίνδυνα και μη αποτελεί ζήτημα πρωτεύουσας σημασίας καθώς η ανάμιξη μικρής ποσότητας ενός επικίνδυνου με ένα αδρανές έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή ολόκληρης της ποσότητας του αποβλήτου σε επικίνδυνο.

Η πρόληψη και ο περιορισμός της ρύπανσης στον κλάδο των διυλιστηρίων είναι δυνατόν να επιτευχθεί κυρίως μέσω βελτιώσεων στις παραγωγικές διαδικασίες, αύξησης του ποσοστού ανακύκλωσης των χρησιμοποιούμενων πρώτων και βοηθητικών υλών καθώς και τροποποιήσεων στις τεχνολογίες, που ήδη εφαρμόζονται. Η υιοθέτηση τεχνικών από υπάρχουσες εγκαταστάσεις, όμως, παρουσιάζει δυσκολίες, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους, το οποίο σε συνδυασμό με το γεγονός, ότι ο εξοπλισμός του κλάδου διύλισης πετρελαίου είναι μεγάλης εντάσεως κεφαλαίου και διάρκειας ζωής, μειώνει σημαντικά τα κίνητρα για επεμβάσεις στην τεχνολογία λειτουργίας ιδιαίτερα εκείνων των μονάδων, των οποίων ο εξοπλισμός είναι πολύ ακριβός και είναι εν λειτουργία.

Τα απόβλητα σε ένα διυλιστήριο διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: α) αέριες εκπομπές, β) υγρά απόβλητα, και γ) στερεά απόβλητα.

2.2 Αέρια απόβλητα

Οι αέριες εκπομπές ενός διυλιστηρίου είναι οι πλέον προφανείς μορφές ρύπανσης και αποτέλεσαν το πρώτο και κύριο στόχο ελέγχου σε πολλές χώρες. Ως εκ τούτου υπάρχουν εκτενείς κανονισμοί παγκοσμίως για τον περιορισμό και τον έλεγχο των αερίων εκπομπών στη βιομηχανία διύλισης. Η ποσότητα και το είδος των αερίων εκπομπών των διυλιστηρίων ποικίλουν και εξαρτώνται από τη δυναμικότητα και το είδος του αργού πετρελαίου, τις διεργασίες διύλισης που χρησιμοποιούνται, τους ισχύοντες τοπικούς κανονισμούς για τις αέριες εκπομπές και το επίπεδο συντήρησης της εγκατάστασης.

Τα αέρια απόβλητα διυλιστηρίων μπορεί να προέρχονται από τις ακόλουθες διεργασίες[4,45]:

- Μονάδες αποθείωσης
- Μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης
- Διεργασίες καύσης
- Διεργασίες αναγέννησης καταλυτών
- Φλόγες
- Διαδικασίες φόρτωσης και αποθήκευσης

Σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις διύλισης με πολλαπλές πηγές αερίων εκπομπών υπάρχουν δύο διαφορετικές φιλοσοφίες για τον έλεγχό τους: είτε θεσπίζονται κανονισμοί για τον έλεγχο της καθεμίας πηγής ρύπανσης ξεχωριστά, είτε το διυλιστήριο θεωρείται ως μια ενιαία πηγή ρύπανσης με ένα συνολικό όριο για κάθε αέρια εκπομπή σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Οι αέριες εκπομπές ενός διυλιστηρίου περιλαμβάνουν τα ακόλουθα[4,45]:

- Διοξείδιο του θείου και άλλες θειούχες ενώσεις
- Οξείδια του αζώτου
- Σωματίδια (συμπεριλαμβανομένου και του καπνού)
- Διοξείδιο του άνθρακα
- Πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs)
- Ουσίες με ενοχλητική οσμή

2.3 Υγρά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα διυλιστηρίων είναι [4,45]:

- Τα υδατικά απόβλητα

- Διάχυτες εκπομπές υδρογονανθράκων (διαρροές)

Πιθανές ρυπογόνες ουσίες στη βιομηχανία διύλισης είναι τα οξέα ή οι βάσεις, τα έλαια, τα σουλφίδια, η αμμωνία και τα νιτρικά, τα κυανιούχα, τα βαρέα μέταλλα, τα καθιζάνοντα και μη στερεά, το χρώμα και άλλα [4,45].

Όλα τα υδατικά απόβλητα, που παράγονται στα διυλιστήρια θα πρέπει να επεξεργάζονται ως κάποιο βαθμό πριν την απόρριψή τους. Για τον ποιοτικό έλεγχο των απορριπτόμενων υδατικών αποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις διαφόρων παραμέτρων όπως τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids - TSS), τα ολικά διαλυμένα άλατα (Total Dissolved Solids - TDS), η χημικά και βιοχημικά απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την οξείδωση (Chemical Oxygen Demand - COD και Biochemical Oxygen Demand - BOD), ο ολικός οργανικός άνθρακας Total Organic Carbon - TOC, το ολικό άζωτο (Total Nitrogen - TN) και άλλα [4,45].

2.4 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα ενός διυλιστηρίου συνίστανται κυρίως στις λάσπες πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης (άλλως, πετρελαιοειδείς λάσπες ή λάσπες δεξαμενών). Οι πετρελαιοειδείς λάσπες παραμένουν στον χώρο παραγωγής τους (πυθμένας δεξαμενών) μέχρις εκκενώσεως αυτών, η συχνότητα της οποίας μπορεί να κυμαίνεται από 6-8 χρόνια. Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τα διυλιστήρια, και ειδικότερα στην Ελλάδα, που δεν έχουν καθοριστεί χώροι για τη διάθεση στερεών επικινδύνων βιομηχανικών αποβλήτων. Τα διυλιστήρια ακολουθούν διάφορες τεχνικές για την επεξεργασία και τη μείωση του όγκου των αποβλήτων, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ασφαλούς διάθεσής τους.

2.4.1 Λάσπες δεξαμενών

Η πετρελαιοειδής λάσπη συγκαταλέγεται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων της ΚΥΑ 50910/2727/2003 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης.» (ΦΕΚ Β 1909/22-12-2003), καθώς και στον κατάλογο επικινδύνων αποβλήτων του παραρτήματος II του άρθρου 20 της ΚΥΑ 19396 / 1546/1997 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων». Συγκεκριμένα η πετρελαιοειδής λάσπη ανήκει στην κατηγορία 05 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα», στην υποκατηγορία 05 01 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου» και περαιτέρω κατηγοριοποιείται με τον κωδικό 05 01 03 «λάσπες του πυθμένα δεξαμενών» [5]. Στις ΗΠΑ, σύμφωνα με την Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), οι πετρελαιοειδείς λάσπες που προέρχονται από τον διαχωριστή τύπου API χαρακτηρίζονται με τον κωδικό K051, ενώ αυτές από την επίπλευση διαλελυμένου αέρα (DAF) με τον κωδικό K048, και επισημαίνονται ως επικίνδυνα απόβλητα [6].

Το γεγονός ότι η πετρελαιοειδής λάσπη αποτελεί επικίνδυνο απόβλητο καθιστά επιτακτική την ανάγκη εύρεσης κατάλληλων μεθόδων διαχείρισης [10]. Η πετρελαιοειδής λάσπη είναι ένα πολύπλοκο και ετερογενές στερεό απόβλητο το οποίο περιέχει πλήθος επικινδύνων συστατικών από τα οποία πολλά είναι καρκινογόνα και ανοσοτοξικά [11].

Η πετρελαιοειδής λάσπη περιέχει ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, κυρίως αλκανίων, πολυκυκλικών αρωματικών και πτητικών οργανικών ενώσεων, NSO (ενώσεις που περιέχουν άζωτο, θείο και οξυγόνο), άσφαλτο (asphaltene), καθώς και ανόργανα υλικά, όπως άμμο. Επίσης περιέχει βαρέα μέταλλα (Pb, Cr, Ni, Cd, κ.α.) και ανιόντα, όπως είναι τα χρωμικά, τα οποία είναι τοξικά. Στην ομάδα των πολυκυκλικών αρωματικών και πτητικών οργανικών ενώσεων απαντώνται ενώσεις ιδιαίτερα επικίνδυνες, όπως για παράδειγμα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (BTEX, benzene, toluene, ethyl benzene, xylenes). Το βενζόλιο είναι καρκινογόνο, ενώ τα υπόλοιπα νευροτοξικά [5]. Η απόθεση της πετρελαιοειδούς λάσπης στο έδαφος μπορεί να έχει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κυριότερη εξ αυτών είναι η απελευθέρωση των επικινδύνων συστατικών της στο έδαφος λόγω της εκπλυσιμότητας που προκαλείται από τη βροχή και η πιθανή ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Για παράδειγμα, οι ενώσεις της ομάδας των αρωματικών BTEX είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτές και εγκυμονούν ακόμα μεγαλύτερο κίνδυνο από τα αλκάνια, τα οποία έχουν μικρή διαλυτότητα και μικρότερη τοξικότητα. Επίσης, η διαλυτότητα και επομένως η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνει στην περίπτωση όξινης βροχής. Η έκθεση της πετρελαιοειδούς λάσπης στον ατμοσφαιρικό αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη διαφυγή πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και την πυροδότηση σειράς φωτοοξειδωτικών αντιδράσεων. Επιπλέον η ανεξέλεγκτη καύση της έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιπρόσθετων επικινδύνων ουσιών, όπως διοξίνες και αιωρούμενα βαρέα μέταλλα σε ίχνη, τα οποία δυνητικά επιστρέφουν στο έδαφος μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου δημιουργώντας με τη σειρά τους νέα εστία ρύπανσης.

Στις ΗΠΑ, η Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) προτείνει την αποτέφρωση συνοδευόμενη από σταθεροποίηση / στερεοποίηση ως τη βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία για τη διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης διυλιστηρίων πετρελαίου [6]. Η διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης (και εν γένει των επικινδύνων αποβλήτων) αποτελεί για την Ελλάδα ένα σημαντικό πρόβλημα, λόγω της φύσης των αποβλήτων αυτών, αλλά και των ακατάλληλων ή ανύπαρκτων υποδομών ασφαλούς διαχείρισης και διάθεσής τους.

Οι περιστροφικοί κλίβανοι τσιμεντοβιομηχανιών αποτελούν μια εναλλακτική λύση διάθεσης της πετρελαιοειδούς λάσπης διυλιστηρίων. Αυτό συμβαίνει, διότι παρουσιάζουν σειρά πλεονεκτημάτων, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία καύσης (>1400° C), ο μεγάλος χρόνος

παραμονής (10 δλ.) καθώς και η δυνατότητα καύσης αλογονούχων ενώσεων.

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την αξιοποίηση των λασπών δεξαμενών και πιο συγκεκριμένα με τα στερεά υπολείμματα αυτών ως εναλλακτικό στερεό καύσιμο στη βιομηχανία τσιμέντου.

Κεφάλαιο Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου

3.1 Εισαγωγή

Ένας από τους κύριους συντελεστές κόστους στην παραγωγή του τσιμέντου είναι η καύσιμη ύλη, που χρησιμοποιείται για την έψηση πρώτων υλών. Για την παραγωγή ενός kg κλίνκερ απαιτούνται 3350 MJ - 4200 MJ. Ανάλογα με την τιμή του καυσίμου, η συμμετοχή του στην διαμόρφωση του εργοστασιακού κόστους είναι της τάξης του 25-43 % σήμερα. Υπήρξαν όμως εποχές, οπότε το ποσοστό αυτό έφτανε και ξεπερνούσε το 50 %. Ειδικά την εποχή της πρώτης και της δεύτερης πετρελαϊκής κρίσης την δεκαετία του 1970, όταν η τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιούσε σχεδόν αποκλειστικά μαζούτ, η επιβάρυνση του εργοστασιακού κόστους παραγωγής από το καύσιμο ξεπερνούσε το 50%. Προς το τέλος της δεκαετίας του 1970 και αρχές της δεκαετίας του 1980 άρχισε η μαζική στροφή της τσιμεντοβιομηχανίας στην χρήση του άνθρακα, ο οποίος ήταν το κύριο καύσιμο πριν από τον 2ο παγκόσμιο πόλεμο. Η στροφή αυτή υπαγορεύτηκε αποκλειστικά και μόνο από την χαμηλότερη τιμή του άνθρακα.

3.2 Συμβατικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία

Η παραγωγή τσιμέντου απαιτεί υψηλή κατανάλωση καυσίμου, με αποτέλεσμα να κατέχει βαρύνουσα σημασία η επιλογή του βέλτιστου. Το σημαντικότερο κριτήριο επιλογής καυσίμου είναι το κόστος του, αφού κατά μία εκτίμηση το 43% του λειτουργικού κόστους αποδίδεται σε αυτό[17]. Τα συμβατικά (ορυκτά) καύσιμα, που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις των περιστροφικών καμίνων είναι τριών ειδών: αέρια, υγρά, στερεά και εναλλακτικά ή συνδυασμός τουλάχιστον δύο ειδών από τα παραπάνω.

Τα αέρια καύσιμα, κυρίως φυσικό αέριο (= 95% CH₄), επειδή είναι το φθηνότερο από τα υπόλοιπα αέρια και έχει μεγάλη θερμογόνο δύναμη, λόγω και του περιεχομένου υδρογόνου. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην τσιμεντοβιομηχανία και παρουσιάζει ουσιαστικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων ορυκτών καυσίμων. Αυτά είναι τα εξής[47]:

- Δεν χρειάζεται καμιά προετοιμασία ξήρανση, λειοτρίβηση ή προθέρμανση, όπως τα στερεά ή τα υγρά, αντιστοίχως.
- Η καύση λαμβάνει χώραν μόλις αναμειχθεί με την κατάλληλη ποσότητα αέρα και η θερμοκρασία έναυσης φθάσει στην επιθυμητή τιμή.
- Η ατμόσφαιρα στη ζώνη καύσης είναι «διαυγής» σε σχέση με αυτή, που εμφανίζεται στις περιπτώσεις καύσης πετρελαίου ή άνθρακα.
- Χρησιμοποιούνται απλά συστήματα καύσης χωρίς ουσιαστική ανάγκη συντήρησης.

- Παρουσιάζουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, λόγω χαμηλών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και άλλων εκπομπών.

Επίσης, πλεονέκτημα της έναυσης του φυσικού αερίου θεωρείται η μη αναγκαιότητα σημαντικής ποσότητας αρχικού αέρα, ώστε η δευτερογενής παροχή θερμού αέρα χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην καύση μέσα στην κάμινο.

Επειδή η θερμοκρασία, που επικρατεί στη ζώνη έναυσης της καμίνου, είναι υψηλότερη στην περίπτωση χρήσης φυσικού αερίου, σε σχέση με τα άλλα καύσιμα, απαιτείται κατάλληλη προσαρμογή του καυστήρα και της θέσης του στην έξοδο της καμίνου σε περίπτωση αλλαγής τύπου καυσίμου.

Τα υγρά καύσιμα, που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία είναι, για λόγους χαμηλού κόστους, αποκλειστικά βαρέα κλάσματα της απόσταξης αργού πετρελαίου, τα οποία εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες (είναι παχύρρευστα) και απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία (προθέρμανση για να μειωθεί το ιξώδες τους) και προσοχή για την ικανοποιητική τους «εκνέφωση», ώστε να προκληθεί η έναυσή τους. Ουσιαστικής σημασίας παράγοντας για την καλή λειτουργία της καμίνου είναι η πρόκληση καλής εκνέφωσης (μικρό μέγεθος σταγονιδίων) των υγρών καυσίμων[47]. Για να προκληθεί εκνέφωση απαιτείται επαρκής συμπίεση και κατάλληλο ακροφύσιο. Η ατελής εκνέφωση (μεγάλο μέγεθος σταγονιδίων καυσίμου) έχει ως αποτέλεσμα ατελή καύση και δημιουργεί επικάθιση μέρους του «μη καμένου» πετρελαίου στα τοιχώματα της περιστροφικής καμίνου και ανεπιθύμητη ανάμειξη με την κατεργαζόμενη τροφοδοσία.

Ως στερεά καύσιμα θεωρούνται οι παντός είδους ορυκτοί άνθρακες, ξύλα, άχρηστα ελαστικά αυτοκινήτων και στερεά οργανικά απόβλητα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή ενέργειας (θερμότητα). Οι ορυκτοί άνθρακες κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες και συγκεκριμένα σε ανθρακίτες, βιτουμενιούχους άνθρακες και λιγνίτες. Οι ανθρακίτες είναι οι γεωλογικά παλαιότεροι άνθρακες με σημαντικό ποσοστό άνθρακα, μικρό ποσοστό πτητικών και πρακτικά χωρίς υγρασία. Οι λιγνίτες είναι οι γεωλογικά νεότεροι άνθρακες, με χαμηλό ποσοστό μόνιμου άνθρακα, σημαντικό ποσοστό πτητικών, υγρασίας και τέφρας μετά την καύση. Οι βιτουμενιούχοι άνθρακες είναι άνθρακες ενδιάμεσης θερμογόνου δύναμης[47].

Η χημική σύσταση των ανθράκων έχει σημαντική επίδραση στην καύση τους και οι ιδιότητές τους διακρίνονται στις φυσικές και τις χημικές. Οι φυσικές ιδιότητες των ανθράκων περιλαμβάνουν τη θερμογόνο δύναμή τους, το ποσοστό υγρασίας, την περιεκτικότητά τους σε πτητικά και τέφρα, ενώ οι χημικές αναφέρονται στην περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και θείο (στοιχειακή ανάλυση)[47].

Το ποσοστό υγρασίας των ανθράκων κυμαίνεται από 0.5-10% περίπου και θεωρείται ως «μειονέκτημα», διότι αντικαθιστά μέρος της καύσιμης ύλης και μειώνει τη θερμογόνο δύναμή τους.

Τα πτητικά συστατικά των ανθράκων είναι εύφλεκτα αέρια (μεθάνιο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα) και μη εύφλεκτα αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα και οξείδια αζώτου. Είναι φανερό, ότι η μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά συμβάλλει στην εύκολη ανάφλεξη των ανθράκων. Στον πίνακα 3.1 φαίνεται το ποσοστό ανά τύπο καυσίμου, που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τσιμέντου.

Πίνακας 0-1 ποσοστό ανά τύπο καυσίμου στη βιομηχανία τσιμέντου[17]

Είδος καυσίμου	%Ποσοστό
Petcoke	50.5
Άνθρακες	24.0
Πετρέλαιο και βαρέα κλάσματα	5.0
Λιγνίτες και άλλα είδη στερεών καυσίμων	5.5
Φυσικό αέριο	1.0
Εναλλακτικά καύσιμα	14.0

3.3 Εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία

Τα τελευταία χρόνια για προφανείς περιβαλλοντικούς (ανεξέλεγκτη απόθεση απορριμμάτων, εξοικονόμηση ορυκτών καυσίμων, μείωση εκπομπών CO₂ κλπ.), αλλά και οικονομικούς λόγους γίνεται ευρεία χρήση εναλλακτικών (μη συμβατικών) καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή μέρους της απαιτούμενης ποσότητας θερμότητας. Τα καύσιμα αυτά παρουσιάζουν πολλές φορές υπέρτερες ιδιότητες έναντι των συμβατικών καυσίμων όσον αφορά στη θερμογόνο δύναμή τους (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 0-2 Θερμογόνος δύναμη συμβατικών-εναλλακτικών καυσίμων[47]

Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας	Θερμογόνος δύναμη GJ/tonne
<i>A. Συμβατικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας</i>	
Άνθρακας (6000 kcal/kg)	25.3
Petcoke	33.7
Μείγμα άνθρακα-Petcoke	29.0
<i>B. Εναλλακτικά καύσιμα</i>	
Άχρηστα ελαστικά οχημάτων	27-31
Άχρηστα λιπαντικά	33
<i>Γ. Βιομηχανικά και άλλα απορρίμματα</i>	

Χαρτοπολτός, χαρτί, χαρτόνια	17
Πλαστικά	21
Υλικά συσκευασίας	22
Απορρίμματα υφαντουργίας	21
Μείγμα οικιακών απορριμμάτων	21
Άλευρα οστών ζώων και ζωικά λίπη	15
Ρινίσματα βιομηχανίας ξύλου	19
Διαλύτες (οργανικοί)	13
Ιλύς διυλιστηρίων	24
Οργανικά κατάλοιπα διυλιστηρίων	13
Ιλύς βιολογικών καθαρισμών (ξηρή)	13-16

Στην τσιμεντοβιομηχανία, η συναποτέφρωση, όπως καλείται η αποτέφρωση αποβλήτων ως εναλλακτικών καυσίμων ταυτόχρονα με την καύση συμβατικών 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/ΕΚ [46]. 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 συν-αποτέφρωση εναλλακτικών καυσίμων. Σχεδόν όλα τα οικονομικά, αλλά και βιομηχανικά αναπτυγμένα κράτη, αλλά και καλά οργανωμένες κοινωνίες, ασχολούνται σοβαρά με την περιβαλλοντικά σωστή και οικολογικά αποδεκτή διάθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, παροχή την οποία προσφέρει η τσιμεντοβιομηχανία.

Τα υλικά, που έχουν θερμιδικό δυναμικό, δηλαδή δύνανται να καούν και η θερμογόνο δύναμή τους υπερβαίνει κάποιο όριο, που γίνεται αποδεκτό από την βιομηχανία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα. Ο κλίβανος της τσιμεντοβιομηχανίας έχει την δυνατότητα να αξιοποιεί δευτερογενή καύσιμα χωρίς συνήθως να επηρεάζεται αρνητικά η ποιότητα του προϊόντος και χωρίς να δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον.

Τα χαρακτηριστικά εκείνα που καθιστούν τον κλίβανο ικανό να αξιοποιήσει θερμικά

δευτερογενή καύσιμα είναι τα εξής [17][18]:

- Θερμοκρασία καύσης

Όπως προαναφέρθηκε η θερμοκρασία του προς έψηση υλικού στη κάμινο φθάνει τους 1450 °C, ενώ η θερμοκρασία της φλόγας φτάνει τους 2000 °C. Αυτές οι θερμοκρασίες εξασφαλίζουν την πλήρη καταστροφή ακόμη και των πιο σταθερών οργανικών ενώσεων.

- Χρόνος παραμονής

Είναι γνωστό ότι για κάθε αντίδραση, που στην προκειμένη περίπτωση πρόκειται για την καύση και καταστροφή οργανικών ενώσεων, πέραν της θερμοκρασίας, σοβαρό ρόλο παίζει και ο χρόνος παραμονής των υλικών στη θερμοκρασία καύσης. Στην κάμινο της τσιμεντοβιομηχανίας ο χρόνος παραμονής είναι αρκετά μεγάλος, εξαιτίας των μεγάλων διαστάσεων των χώρων καύσης αλλά και των διαδικασιών έψησης (κατ' ελάχιστο 2 δευτερόλεπτα σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία).

- Δέσμευση των προϊόντων καύσης

Η φλόγα και επομένως και τα προϊόντα καύσης, αέρια ή στερεά, έρχονται σε άμεση επαφή με τις πρώτες ύλες οι οποίες είναι έντονα αλκαλικές. Αυτό το αλκαλικό περιεχόμενο του κλιβάνου δεσμεύει το χλώριο και το θείο, τα οποία διασπώνται από την καύση των αποβλήτων σχηματίζοντας χλωριούχα και θειικά άλατα του ασβεστίου, καλίου, νατρίου (ενώσεις μη τοξικές). Με εξαίρεση τον υδράργυρο, ο οποίος έχει μεγάλη πτητικότητα, όλα τα μέταλλα που μπορεί να περιέχονται στην τέφρα του καυσίμου δεσμεύονται σε μη υδατοδιαλυτή μορφή στο κλίνκερ και στην συνέχεια στο τσιμέντο. Μακροχρόνια πειράματα έκπλυσης απέδειξαν την ικανότητα αυτή του τσιμέντου.

- Συνθήκες καύσης

Για την εύρυθμη λειτουργία των κλιβάνων, την προστασία της θερμοδομής αλλά και για την καλή ποιότητα του παραγόμενου κλίνκερ, προϋπόθεση είναι η ατμόσφαιρα του κλιβάνου να είναι σαφώς οξειδωτική, δηλαδή να υπάρχει περίσσεια οξυγόνου. Αυτή η απαίτηση εγγυάται την τέλεια καύση των οργανικών ενώσεων.

- Σταθερότητα και έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας

Μια από τις κύριες απαιτήσεις για την χρήση του τσιμέντου είναι η σταθερότητα της ποιότητάς του. Η σταθερότητα αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τον αυστηρό και συνεχή έλεγχο και ρύθμιση της ποιότητας των πρώτων υλών και την τήρηση σταθερών συνθηκών λειτουργίας των παραγωγικών μηχανημάτων και ειδικά του κλιβάνου. Η τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση, καταγραφή και ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο των συνθηκών που απαιτούνται για την πλήρη καύση των οργανικών ενώσεων αλλά και την ενσωμάτωση της τέφρας στο προϊόν. Κάθε λειτουργική ανωμαλία που μπορεί να επηρεάσει τις επιθυμητές συνθήκες εντοπίζεται εγκαίρως και λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα.

- Εκπομπές

Από τη μέχρι σήμερα εμπειρία στις χώρες όπου η τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιεί εναλλακτικά καύσιμα, οι αέριες εκπομπές αλλάζουν σε σχέση με αυτές που προκύπτουν κατά την χρήση κλασσικών καυσίμων, η δε εκπομπή σκόνης περιορίζεται με την χρήση ηλεκτροφίλτρων και σακκόφίλτρων σε επίπεδα κάτω των 50 mg/Nm³.

- Δυναμικότητα

Η παραγωγική δυναμικότητα της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας είναι περίπου 13 εκατομμύρια tn τσιμέντου ετησίως [20]. Εάν λάβουμε υπόψη ότι για την παραγωγή τσιμέντου αυτού χρησιμοποιούνται περίπου 10 - 11 εκατομμύρια tn κλίνκερ, η συνολική κατανάλωση καυσίμου στην Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία είναι της τάξεως των 1.5 εκατομμυρίων tn άνθρακα. Εάν υπολογίσουμε μια μέση θερμογόνο δύναμη των εναλλακτικών καυσίμων της τάξεως των 12.552 MJ/kg η αντικατάσταση ενός τόνου άνθρακα ισοδυναμεί με δύο tn εναλλακτικού καυσίμου. Αυτό σημαίνει ότι η τσιμεντοβιομηχανία στην Ελλάδα είναι σε θέση να χρησιμοποιήσει ένα ίσως και δύο εκατομμύρια tn εναλλακτικού καυσίμου αν αντικαταστήσει το 50 - 70 % του παραδοσιακού με εναλλακτικό καύσιμο. Μια ποσότητα αρκετά μεγάλη για τα ελληνικά δεδομένα που θα έδινε λύση σε πάρα πολλά προβλήματα που υπάρχουν σήμερα στην διάθεση διάφορων αποβλήτων και απορριμμάτων.

- Συνεχής λειτουργία

Οι κλίβανοι της τσιμεντοβιομηχανίας είναι συνεχούς λειτουργίας. Οι στάσεις λόγω βλαβών ή συντήρησης είναι πάντα βραχυχρόνιες. Με τον τρόπο αυτό η απορρόφηση των εναλλακτικών καυσίμων είναι συνεχής και αποφεύγονται σε μεγάλο βαθμό τα προβλήματα ενδιάμεσης αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων.

- Κόστος

Από την εμπειρία που υπάρχει σε άλλα Ευρωπαϊκά κράτη, το κόστος της οικολογικά αποδεκτής διάθεσης αποβλήτων και απορριμμάτων με άλλους τρόπους, πέραν της χρήσης στην τσιμεντοβιομηχανία, είναι πιο υψηλό από τα τέλη που καταβάλλονται στην τσιμεντοβιομηχανία.

3.4 Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ικανοποίηση των παραπάνω συνθηκών έχει διαμορφωθεί μια σειρά τεχνικών προδιαγραφών, ώστε ρεύματα αποβλήτων να μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα για χρήση ως εναλλακτικό καύσιμο. Ο Πίνακας 3.3 περιλαμβάνει προδιαγραφές από διαφορετικές βιομηχανίες τσιμέντου. Καθίσταται σαφές, ότι οι προδιαγραφές ποικίλουν τόσο μεταξύ

βιομηχανιών όσο και χωρών προέλευσης.

Πίνακας 0-3 Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων που επηρεάζουν την παραγωγικότητα. CEMBUREAU 2007

	Ελλάδα	Γερμανία	Ιταλία	Σουηδία
Ελάχιστη θερμογόνος δύναμη (MJ/Kg)	> 14	17 – 25	> 15	23,9 - 31, 4
Μέγιστη υγρασία (%w/w)	< 15	< 20	< 25	< 30

3.5 Οριακές τιμές αερίων εκπομπών τσιμεντοβιομηχανίας

Ο Πίνακας 3.4 περιλαμβάνει αντίστοιχες προδιαγραφές θείου και χλωρίου δεδομένου, ότι είναι από τα κρίσιμα στοιχεία που μπορούν να απειλήσουν την εύρυθμη λειτουργία του κλιβάνου (εξαιτίας της δημιουργίας αλάτων με αλκάλια που στερεοποιούνται στα τοιχώματα αυξάνοντας τις παύσεις λειτουργίας του κλιβάνου και το κόστος συντήρησής του).

Στον Πίνακα 3.5 συνοψίζονται οι προδιαγραφές των εναλλακτικών καυσίμων σχετικά με τα ιδιαίτερως πτητικά βαρέα μέταλλα. Τα συγκεκριμένα επηρεάζουν τις εκπομπές, ενώ τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα πρωτίστως την ποιότητα του κλίνκερ δεδομένου, πως είναι μέρος της τέφρας του καυσίμου και συνεπώς ενσωματώνονται σε αυτό.

Πίνακας 0-4 Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων που επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής της καμίνου & Πίνακας 3-5: Προδιαγραφές πτητικών βαρέων μετάλλων σε εναλλακτικά καύσιμα..

	Ελλάδα	Γερμανία	Ιταλία	Σουηδία
Μέγιστη περιεκτικότητα σε S (%w/w dry matter)	< 3.0	< 1.0	< 0.6	< 0.5
Μέγιστη περιεκτικότητα σε Cl (%w/w dry matter)	< 0.5	< 0.8	< 0.9	< 1.0
Μέγιστη συγκέντρωση μετάλλου (ppm)	Ελλάδα	Γερμανία	Ιταλία	Σουηδία
Hg	< 2.0	< 1.2	< 7.0	< 5.0
Cd	< 30.0	< 9.0	< 7.0	< 10.0

Η εγκατάσταση τσιμεντοβιομηχανίας, που χρησιμοποιεί εναλλακτικά καύσιμα κατά τη λειτουργία της πρέπει να σχεδιάζεται και εξοπλίζεται με όλα τα κατάλληλα μέσα, (όπως σακκόφιλτρα, ηλεκτρόφιλτρα κλπ.) για την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, τα μέσα αυτά θα πρέπει να εξασφαλίζουν την τήρηση των οριακών τιμών των συγκεντρώσεων μια σειράς ρυπαντικών ουσιών, που εντοπίζονται στις εκπομπές καυσαερίων της τσιμεντοβιομηχανίας. Οι ημερήσιες οριακές τιμές εκπομπής είναι οι ακόλουθες [16]:

1. Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): 50 mg/m^3 αερίου καύσης
2. Ολική σκόνη: 10 mg/m^3 αερίου καύσης
3. Ολικός οργανικός άνθρακας: 10 mg/m^3 αερίου καύσης
4. Υδροχλώριο (HCl): 10 mg/m^3 αερίου καύσης
5. Υδροφθόριο (HF): 1 mg/m^3 αερίου καύσης
6. Διοξείδιο του θείου (SO_2): 50 mg/m^3 αερίου καύσης

Επιπρόσθετα για τα βαρέα μέταλλα, οι μέσες τιμές τους για δειγματοληπτική περίοδο τουλάχιστον ημώρου και το πολύ 8 ωρών, θα πρέπει να πληρούν τα ακόλουθα [16]:

- Το άθροισμα των συγκεντρώσεων καδμίου (Cd) και θαλλίου (Tl) δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 0.05 mg/m^3 αερίου καύσης για νέους σταθμούς και τα 0.1 mg/m^3 αερίου καύσης για υφιστάμενους σταθμούς.
- Η συγκέντρωση του υδραργύρου (Hg) δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 0.05 mg/m^3 αερίου καύσης για νέους σταθμούς και τα 0.1 mg/m^3 αερίου καύσης για υφιστάμενους σταθμούς.
- Το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αντιμονίου (Sb), αρσενικού (As), μολύβδου (Pb), χρωμίου (Cr), κοβαλτίου (Co), χαλκού (Cu), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni), βαναδίου (V) και κασσιτέρου (Sn) δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 0.05 mg/m^3 αερίου καύσης για νέους σταθμούς και τα 0.1 mg/m^3 αερίου καύσης για υφιστάμενους σταθμούς.

3.6 Πλεονεκτήματα χρήσης εναλλακτικών καυσίμων

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 θερμδική βάση 46% το Βέλγιο 55%, η Γαλλία 32%, η Ελβετία 48%, η Γερμανία 42%, η Τσεχία 45% και η Ουγγαρία 30% [48], Στη χώρα μας, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία είναι μικρής έκτασης και περιορίζεται στην καύση λάσπης βιολογικών καθαρισμών, μεταχειρισμένων ελαστικών, λάσπης δεξαμενών διυλιστηρίων και γλυκερίνης [49].

Τα οφέλη, που προκύπτουν από την χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην βιομηχανία είναι πολλαπλά:

- Γίνεται αντικατάσταση καυσίμων από μη ανανεώσιμες πηγές όπως του άνθρακα.
- Υπάρχει συμβολή σε μεγάλη έκταση στην οικολογικά αποδεκτή διάθεση των αποβλήτων.
- Όχι μόνον δεν επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα από επιπλέον εκπομπές (αέριες ή στερεές) αλλά υπάρχει και μείωση του συνολικά εκπεμπόμενου CO₂, αν υποθέσουμε ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν εναλλακτικά καύσιμα καταστραφούν σε εγκαταστάσεις αποτεφρωτών.
- Βελτιώνεται το κόστος παραγωγής με επακόλουθο την βελτίωση της ανταγωνιστικότητας ενός βιομηχανικού κλάδου.

3.7 Είδη και κατηγορίες εναλλακτικών καυσίμων

Στην τσιμεντοβιομηχανία, τα εναλλακτικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται, συνήθως ταξινομούνται σε:

- Αέρια
- Υγρά
- Στερεά

Ως αέριο εναλλακτικό καύσιμο πολλές φορές αναφέρεται το φυσικό αέριο, ενώ συχνότερα στη κατηγορία αυτή ανήκουν αέρια όπως το υδρογόνο. Στα υγρά ανήκουν: χρώματα, διαλύτες μεταχειρισμένα λάδια κ.α. Στα στερεά ανήκουν διάφορα οικιακά απορρίμματα, βιομηχανικά απόβλητα, μεταχειρισμένα ελαστικά, υλικά αποξήλωσης οικοδομών κ.α. Στα στερεά ανήκουν οι λάσπες βιολογικού καθαρισμού, λάσπες διυλιστηρίων και γενικά όλα τα παχύρρευστα. Σύμφωνα με την διάκριση του CEMBUREAU (European Cement Association) , τα εναλλακτικά καύσιμα χωρίζονται στις ακόλουθες 5 κατηγορίες:

- Κατηγορία 1: αέρια εναλλακτικά καύσιμα
- Κατηγορία 2: υγρά εναλλακτικά καύσιμα
- Κατηγορία 3: λεπτοθρυμματισμένα στερεά εναλλακτικά καύσιμα
- Κατηγορία 4: χονδροθρυμματισμένα στερεά εναλλακτικά καύσιμα
- Κατηγορία 5: συμπαγείς μάζες εναλλακτικών καυσίμων

Στην βιομηχανική εφαρμογή στην τσιμεντοβιομηχανία υπάρχουν περιπτώσεις αξιοποίησης εναλλακτικών καυσίμων από κάθε κατηγορία και σε πολλές περιπτώσεις σε μία βιομηχανική μονάδα προβλέπεται συνδυασμός χρήσης διαφορετικών εναλλακτικών καυσίμων. Συνηθέστερα εμφανίζονται περιπτώσεις χρήσης στερεών εναλλακτικών καυσίμων, δευτερευόντως υγρών και τέλος αερίων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η περίπτωση της καύσεως της

λάσπης διυλιστηρίων ως εναλλακτικό στερεό καύσιμο μέσω της ανάμιξής της με διάφορα βοηθητικά υλικά [19].

Κεφάλαιο: Πειραματικό μέρος

4.1 Γενικά στοιχεία

Μια από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές για την αποτελεσματική και περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης αποτελεί η καύση της ως δευτερογενές καύσιμο στη βιομηχανία τσιμέντου. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων όμως η πετρελαιοειδής λάσπη ως έχει, υπερβαίνει τις προδιαγραφές που τίθενται από τις τσιμεντοβιομηχανίες για την καύση των δευτερογενών καυσίμων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η επίδραση που επιφέρει η ανάμιξη της πετρελαιοειδούς λάσπης με πριονίδι και τεμαχισμένα πλαστικά στις φυσικοχημικές παραμέτρους που τίθενται από τη βιομηχανία τσιμέντου για την καύση των δευτερογενών καυσίμων.

Οι φυσικοχημικές παράμετροι του δευτερογενούς εναλλακτικού καυσίμου που προκύπτει από την ανάμιξη της πετρελαιοειδούς λάσπης με τα προαναφερθέντα υλικά και εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι οι ακόλουθες:

- Το στερεό υπόλειμμα – μέθοδος ανάλυσης [ARHA 2540B-2009]
- Η τέφρα – μέθοδος ανάλυσης [ΕΛΟΤ EN 15403]
- Η θερμογόνος δύναμη - μέθοδος ανάλυσης εσωτερική βασισμένη στην [CEN/TS 15400:2006]
- Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων, όπως των As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V, Zn – εσωτερική μέθοδος ανάλυσης βασισμένη στην [EPA 200.7 Rev 5:2001]
- Η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου-εσωτερική μέθοδος ανάλυσης βασισμένη στην [ALPHA U500 D-2009]
- Η συγκέντρωση του θείου – φωτομετρική ανάλυση

Οι οριακές τιμές των φυσικοχημικών αυτών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν ως αναφορά στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτές που τίθενται από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία και οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Οι εργαστηριακές μέθοδοι καθώς επίσης και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ανωτέρω φυσικοχημικών παραμέτρων ελέγχου περιγράφονται στη συνέχεια.

Πίνακας 0-1 Οριακές τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων που τίθενται από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία για τα εναλλακτικά καύσιμα.[50]

Παράμετρος	Οριακή τιμή
Κατωτέρα θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	> 2000
Cl (%)	< 1

F (ppm)	< 1000
S (%)	< 3
As (ppm)	< 30
Cd (ppm)	< 80
Co (ppm)	< 300
Cr (ppm)	< 2000
Cu (ppm)	< 1500
Hg (ppm)	< 2
Mn (ppm)	< 5000
Ni (ppm)	< 1000
Pb (ppm)	< 5000
Tl (ppm)	< 10
V (ppm)	< 300
Zn (ppm)	< 3000
Sb (ppm)	< 30
Ni (ppm)	< 1000

4.2 Προετοιμασία των δειγμάτων

Οι ζυγίσσεις των συστατικών των μιγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε ζυγό ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων της εταιρείας KERN. Ακολούθως πραγματοποιούνταν μηχανική ανάδευση του μιγμάτων, ενώ στη συνέχεια οδηγούνταν σε μύλο της εταιρείας RETZCH για την όσο το δυνατόν καλύτερη ομογενοποίηση τους.



Εικόνα 0-1 Ζυγός ακρίβειας 2 δεκαδικών της εταιρείας KERN

4.3 Προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος

Για τον προσδιορισμό του στερεού υπολείμματος των πρώτων υλών και του στερεού εναλλακτικού καυσίμου που προκύπτει κατά την ανάμιξή τους, προζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου φούρνο 105 °C προς θέρμανση για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 2 ωρών (μέχρι σταθεροποίησης του βάρους) και κατόπιν μετράται το % κατά βάρος ποσοστό της απώλειας μάζας.



Εικόνα 0-2 Ύαλος ωρολογίου με στερεό εναλλακτικό καύσιμο για τον προσδιορισμό του στερεού υπολείμματος



Εικόνα 0-3 Φούρνος της Memmert για τον προσδιορισμό του στερεού υπολείμματος

4.4 Προσδιορισμός της τέφρας

Για τον προσδιορισμό της τέφρας τόσο των πρώτων υλών όσο και του στερεού εναλλακτικού καυσίμου, προζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε κάψα πορσελάνης και οδηγείται σε φούρνο 550 °C (της εταιρείας Nobertherm) προς θέρμανση για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 2 ωρών (μέχρι σταθεροποίησης του βάρους) και κατόπιν μετράται το % κατά βάρος ποσοστό της εναπομείνουσας μάζας του υλικού στην κάψα.



Εικόνα 0-4 Κάψα με στερεό εναλλακτικό καύσιμο για τον προσδιορισμό της τέφρας
Εικόνα 0-5 Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών του οίκου Nabertherm

4.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής μέσω Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο εναλλακτικό καύσιμο μετρώνται με χρήση της τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής μέσω Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy ή εν συν τομία ICP-AES). Η τεχνική ICP-AES αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1960 από τους Fassel et al. Iowa State University και από τους Greenfield et al. της εταιρείας Albright & Wilson, Ltd. Αποτελεί σήμερα μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό ιχνοστοιχείων, καθώς βρίσκει εφαρμογή σε μια ευρεία γκάμα τύπων δείγματος. Επιπρόσθετα, λόγω της πληθώρας εμπορικών εφαρμογών που υπάρχουν, είναι μια τεχνική η οποία υπόκειται σε διαρκή βελτίωση τόσο όσον αφορά τον ποιοτικό προσδιορισμό των προς μέτρηση στοιχείων όσο και την ελάττωση του ορίου ανιχνευσιμότητάς τους [17].

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου συνίσταται στην αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων από ιόντα και άτομα τα οποία έχουν προηγουμένως διεγερθεί μέσω πλάσματος αργού υψηλής ενέργειας. Η ανάλυση του εκπεμπόμενου φάσματος ακτινοβολιών μέσω ενός μονοχρωμάτορα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας οδηγεί στον ποιοτικό (θέση της φασματικής γραμμής στο φάσμα) και ποσοτικό (ένταση της φασματικής γραμμής) προσδιορισμό στοιχείων του δείγματος [17].

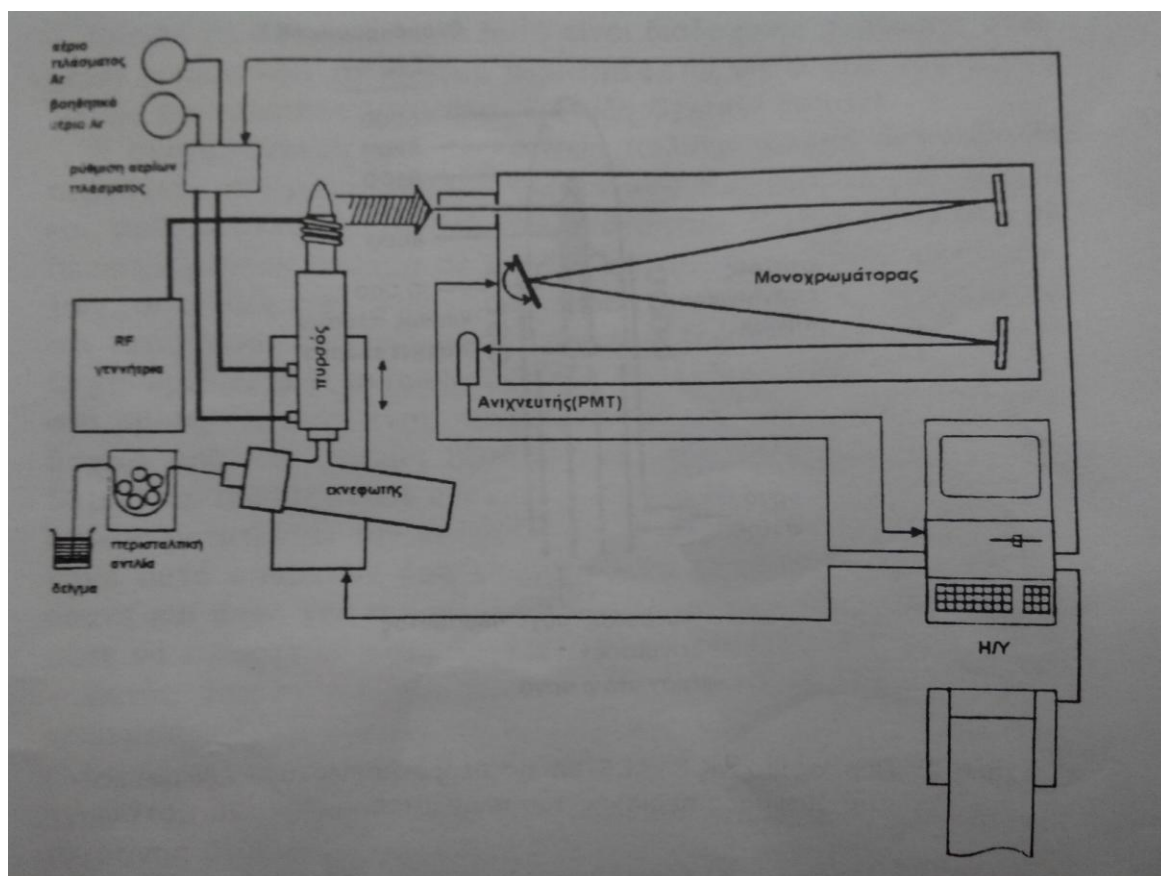
Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν ταχύτατα, με μεγάλη επαναληψιμότητα, ακρίβεια και εκλεκτικότητα ως και 70 στοιχεία του περιοδικού πίνακα, με όριο ανίχνευσης στο δείγμα μέτρησης 1 - 100 ppb και με ελάχιστες φυσικοχημικές παρεμποδίσεις. Η τεχνική ICP-AES διαθέτει ιδιαίτερα μεγάλη γραμμική περιοχή σήματος και με τη χρήση ενός πολυχρωμάτωρα παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης ως και 48 στοιχείων του περιοδικού πίνακα [17].

Στο Σχ.4.7 απεικονίζεται η διάταξη του χρησιμοποιούμενου φασματοφωτόμετρου ατομικής

εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα για τη διαδοχική ανάλυση στοιχείων [17].

Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός ICP-AES είναι [17]:

- Το πλάσμα ICP, που αποτελεί την πηγή ιονισμού του δείγματος και σχηματίζεται μέσα στον πυρσό.
- Ο μονοχρωμάτορας (σε διάταξη διαδοχικής ή ταυτόχρονης ανάλυσης).
- Ο ανιχνευτής ιόντων (photomultiplier tube, PMT, φωτοπολλαπλασιαστής).
- Μονάδα ελέγχου του συστήματος και επεξεργασίας αποτελεσμάτων (H/T με το αντίστοιχο λογισμικό).



Εικόνα 0-6 Διάταξη ενός φασματόμετρου ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) για τη διαδοχική ανάλυση στοιχείων

Το πλάσμα δημιουργείται μέσα στον πυρσό ή δαυλό (Σχ.4.8), που αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία οι οποίοι περιβάλλονται στο επάνω μέρος τους από σπείρες επαγωγικού πηνίου, συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής συχνότητας (40,86 MHz). Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο αργό περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό χαλαζιακό σωλήνα και με τη βοήθεια ενός σπινθήρα από ένα κύκλωμα Tesla δημιουργηθούν τα πρώτα ηλεκτρόνια. Αυτός ο ιονισμός του αργού συνεχίζεται με μια αλυσωτή αντίδραση προς σχηματισμό πλάσματος, δηλαδή ηλεκτρονίων και ιόντων αργού.

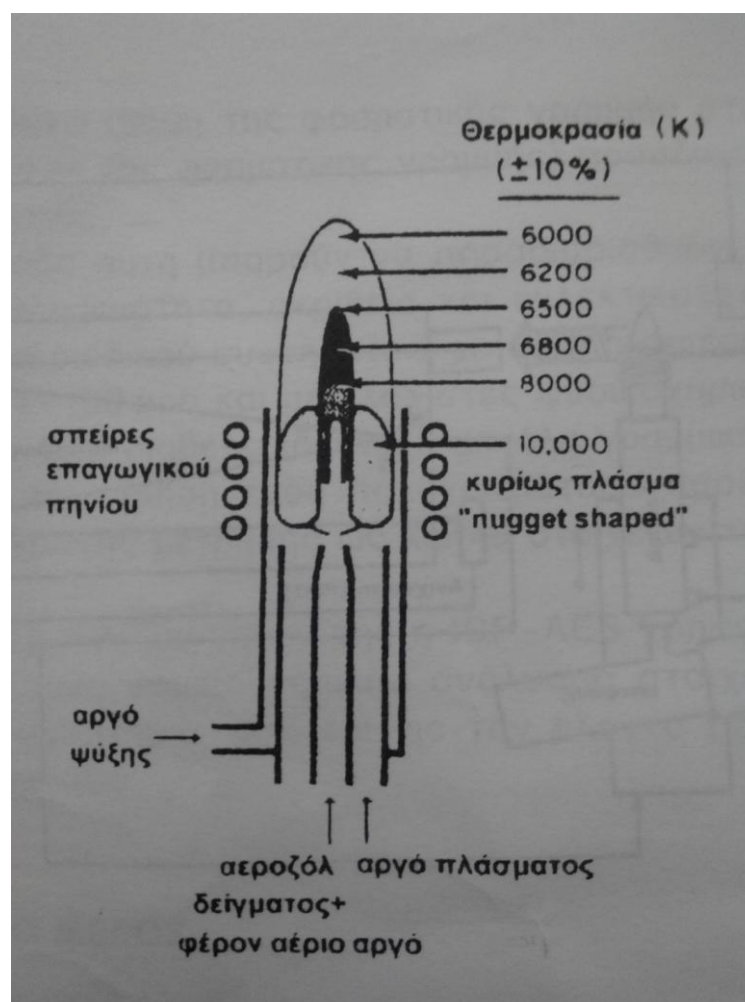
Η κατάσταση αυτή ονομάζεται εκκένωση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και σχηματίζεται ένα ελλειψοειδές μαγνητικό πεδίο [17].

Το δείγμα, υπό μορφή διαλύματος, εισέρχεται με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας και φέροντος αερίου αργού στον εκνεφωτή, όπου δημιουργείται αεροζόλ, το οποίο προωθείται μέσω του εσωτερικού σωλήνα του πυρσού κατά μήκος του άξονα του πλάσματος και ιονίζεται κατά την επαφή του με το πλάσμα [17].

Λόγω της γεωμετρίας του πλάσματος, (Σχ.4.8) ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο πλάσμα είναι μεγάλος και λόγω της υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων που επικρατεί στο χώρο του πλάσματος της τάξης των 10^{15} ηλεκτρονίων/cm³ αναπτύσσονται με την τριβή υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 10000 K. Με αυτόν τον τρόπο ιονίζονται τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και δημιουργούνται μονοσθενή κυρίως ιόντα [17].

Στον εξωτερικό σωλήνα του πυρσού περνά αέριο αργό με παροχή 12 - 15 L/min για την ψύξη των τοιχωμάτων των σωλήνων και τη σταθεροποίηση του πλάσματος.

Τα υγρά και αέρια δείγματα εισάγονται απευθείας στο όργανο, ενώ για τα στερεά δείγματα απαιτείται προκατεργασία με χώνευση σε κάποιο οξύ για την διάλυση των στοιχείων προς προσδιορισμό. Το δείγμα κατά την είσοδό του στο όργανο μετατρέπεται σε αεροζόλ με χρήση φέροντος αερίου αργού και οδηγείται στο κεντρικό κανάλι του πλάσματος. Στον πυρήνα του, το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα διατηρεί μια θερμοκρασία της τάξης των 10000 K, οπότε η εξάτμιση του αεροζόλ είναι σχεδόν στιγμιαία. Τα προς ανάλυση στοιχεία απελευθερώνονται ως ελεύθερα άτομα στην αέρια φάση και οι επιπρόσθετες συγκρούσεις τους εντός του πλάσματος, τους προσδίδουν επιπλέον ενέργεια, μετατρέποντάς τα σε ιόντα σε κατάσταση διέγερσης. Εν συνεχεία τα διεγερμένα άτομα και ιόντα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση χαμηλής ενέργειας, μέσω της απελευθέρωσης πρωτονίου. Τα πρωτόνια που απελευθερώνονται έχουν χαρακτηριστικές ενέργειες, οι οποίες καθορίζονται από τα κβαντισμένα επίπεδα ενέργειας των ατόμων και των ιόντων από τα οποία προέρχονται, επιτρέποντας έτσι το ποιοτικό προσδιορισμό τους. Επιπρόσθετα ο συνολικός αριθμός των πρωτονίων είναι ευθέως ανάλογος της συγκέντρωσης του στοιχείου από το οποίο προέρχονται στο προς ανάλυση δείγμα [17].



Εικόνα 0-7 Πυρός του (ICP-AES) με τις θερμοκρασίες που επικρατούν στις διάφορες περιοχές του πλάσμα.

Η οργανολογία που χρησιμοποιούνται σε ένα σύστημα ICP-AES είναι σχετικά απλή. Ένα μέρος των φωτονίων που εκπέμπονται από το ICP συλλέγεται με χρήση ενός φακού ή ενός κοίλου καθρέφτη και κατόπιν οδηγείται σε ένα μονοχρωμάτορα. Το συγκεκριμένο μήκος κύματος που εξέρχεται του μονοχρωμάτορα μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα με χρήση ενός φωτοανιχνευτή, το οποίο εν συνεχεία ενισχύεται και αναλύεται μέσω ανιχνευτή ο οποίος απεικονίζει το αποτέλεσμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή [17].

- **Μονοχρωμάτορας και ανιχνευτής**

Οι εκπεμπόμενες από το πλάσμα ακτινοβολίες εισέρχονται σε ένα κλειστό θάλαμο (οπτικό σύστημα) όπου υπάρχει φράγμα περίθλασης μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας. Η σχηματιζόμενη από το πλάσμα πολυχρωματική ακτινοβολία περνά από τη σχισμή εισόδου του οπτικού συστήματος (10 - 20 μm) και αφού ανακλαστεί σε ένα κοίλο κάτοπτρο, διαχωρίζεται από το περιστρεφόμενο φράγμα σε επιμέρους μονοχρωματικές ακτινοβολίες, οι οποίες στη συνέχεια ανακλώνται διαδοχικά, ανάλογα με την περιστροφή του φράγματος, από ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο. Οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες που προκύπτουν και αντιστοιχούν στο μήκος κύματος ενός συγκεκριμένου στοιχείου, περνούν διαδοχικά από τη σχισμή εξόδου του οπτικού συστήματος (25 - 50 μm) και προσκρούουν

στον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή), ο οποίος μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα [17].

Εκτός από τα διαδοχικής ανάλυσης φασματομέτρα, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς, για τη λήψη ολόκληρου του φάσματος εκπομπής και τη στοιχειακή ανάλυση αγνώστου σύστασης δειγμάτων, υπάρχουν και φασματομέτρα ταυτόχρονης ανάλυσης στοιχείων. Σε αυτά το φράγμα παραμένει σταθερό στην περιφέρεια κύκλου (Rowland circle) και όλες οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες, μετά το διαχωρισμό τους, στοχεύουν ταυτόχρονα σε σχισμές στην περιφέρεια του κύκλου, πίσω από τις οποίες υπάρχουν ισάριθμοι φωτοπολλαπλασιαστές. Με τη διάταξη αυτή μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα ως και 48 στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Όμως ο πολυχρωμάτορας έχει έναντι του μονοχρωμάτορα διαδοχικής ανάλυσης μικρότερη διαχωριστική ικανότητα και μεγαλύτερο κόστος, ενώ πρέπει να είναι εκ των προτέρων γνωστή η ποσοτική σύσταση του δείγματος [17].

Στα συνδυασμένα (combined) φασματομέτρα συνυπάρχουν ο μονοχρωμάτορας και ο πολυχρωμάτορας, έχουν όμως πολύ υψηλό κόστος απόκτησης [17].

- ***Σύστημα ελέγχου του φασματομέτρου και επεξεργασίας αποτελεσμάτων***

Το φασματομέτρο ICP-AES είναι συνδεδεμένο με Η/Τ και το κατάλληλο λογισμικό μέσω του οποίου γίνονται, εκτός από την προετοιμασία του δείγματος, όλες οι διαδικασίες μέτρησης και επεξεργασίας των φασμάτων που λαμβάνονται. Ειδικότερα το λογισμικό περιλαμβάνει βιβλιοθήκη με περισσότερες από 100000 φασματικές γραμμές για αναγνώριση αγνώστων γραμμών εκπομπής, ελέγχει όλη τη λειτουργία του φασματομέτρου με αυτόματη επιλογή και αποθήκευση των άριστων παραμέτρων λειτουργίας για κάθε αναλυτική μέθοδο, διορθώνει το θόρυβο του οργάνου, καθορίζει τη βέλτιστη τάση του φωτοπολλαπλασιαστή για την επίτευξη της καλύτερης ευαισθησίας του, εκτελεί βαθμονόμηση με απεριόριστο αριθμό προτύπων, στατιστικούς υπολογισμούς, αυτοματοποίηση αναλύσεων κ.λ.π. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται, εκτός από τον διαδοχικό ποσοτικό προσδιορισμό ως και 70 στοιχείων του περιοδικού πίνακα, επιπλέον ταχεία ποιοτική ή ημιποσοτική ανάλυση αγνώστου δείγματος, χωρίς τη χρήση προτύπων βαθμονόμησης και με χρόνο λήψης ολόκληρου του φάσματος των στοιχείων (160 - 800 nm) μόνο 2 min [17].

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων, μια ποσότητα δείγματος περίπου 0.5 g οδηγείται προς χώνευση σε 10 ml βασιλικού νερού. Η χώνευση πραγματοποιείται με θέρμανση του δείγματος στους 143 °C και ταυτόχρονη δόνηση του με χρήση υπερήχων για ένα χρονικό διάστημα 17 min. Στη συνέχεια το δείγμα αραιώνεται στα 100 ml, ακολουθεί φίλτρανσή του σε διηθητικό χαρτί και κατόπιν οδηγείται προς μέτρηση στο όργανο ICP-AES.



Εικόνα 0-8 Όργανο Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής μέσω Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος της εταιρείας Thermo.

Το χρησιμοποιούμενο στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία όργανο ICP-AES, είναι της εταιρείας Thermo (iCAP 6000 series) και απεικονίζεται στο Σχ. 4.9.

4.6 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Για πρακτικούς λόγους, ένα στερεό καύσιμο αποτελείται από δύο βασικά συστατικά, και συγκεκριμένα το νερό και η ξηρά ουσία. Η ξηρά ουσία, με τη σειρά της, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρεις διαφορετικές ουσίες:

Πτητικές ουσίες. Το κατά βάρος κλάσμα της ξηράς ουσίας που χάνεται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης

- Μόνιμος άνθρακας: Το ανθρακούχο υπόλειμμα μετά την πυρόλυση.
- Τέφρα. Το υπόλειμμα μετά την πλήρη καύση.

Η ενέργεια στο καύσιμο βρίσκεται σε λανθάνουσα κατάσταση σε κάποια τμήματα της ουσίας και μειώνεται από την παρουσία νερού και ανόργανων ενώσεων. Δεδομένου ότι το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο είναι μείζονος σημασίας για την χρηστικότητα του καυσίμου, η θερμογόνος δύναμη του εξετάζεται εν συνεχεία λεπτομερώς [18].

Η θερμογόνος δύναμη ή θερμιδική αξία μιας ουσίας (συνήθως ενός καυσίμου ή φαγητού), ορίζεται ως η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση μιας συγκεκριμένης

ποσότητας αυτής. Η θερμογόνο δύναμη είναι χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε ουσίας. Μετρείται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα ουσίας, συνήθως μάζας, όπως kJ/kg, kcal/kg, Btu/lb. Η θερμογόνο δύναμη προσδιορίζεται μέσω ενός θερμιδόμετρου τύπου βόμβας και διακρίνεται σε ανωτέρα και κατωτέρα θερμογόνο δύναμη. Η γενική μέθοδος για τον προσδιορισμό της θερμογόνου ικανότητας περιγράφεται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14918.

4.6.1 Ανωτέρα θερμογόνο δύναμη

Η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη (Gross Calorific Value) προσδιορίζεται επαναφέροντας όλα τα προϊόντα της καύσης, στην αρχική τους (προ καύσης) κατάσταση, και ειδικά συμπυκνώνοντας τους παραγόμενους ατμούς. Ως θερμοκρασία αναφοράς χρησιμοποιείται η πρότυπη θερμοκρασία των 25 °C. Η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη συμπίπτει με τη θερμοδυναμική ποσότητα της θερμότητας καύσης, καθώς η μεταβολή της ενθαλπίας για την αντίδρασης λαμβάνει υπ' όψιν ότι η θερμοκρασία του συστήματος πριν και μετά την καύση παραμένει ίδια και σε αυτή την περίπτωση το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε υγρή μορφή. Ο προσδιορισμός της γίνεται πειραματικά με χρήση του θερμιδόμετρου τύπου βόμβας [18].

Η μέτρηση λαμβάνει χώρα σε ένα ατσάλινο δοχείο εντός του οποίου στοιχειομετρική ποσότητα μίγματος καυσίμου και ενός οξειδωτικού (συνήθως οξυγόνο) οδηγείται προς καύση. Κατά την καύση σχηματίζεται νερό όταν οξυγόνο και υδρογόνο αντιδράσουν μεταξύ τους. Το δοχείο μετά το πέρας της καύσεως, ψύχεται στην αρχική θερμοκρασία των 25 °C [18].



Σχήμα 4.10: Κάψα και βόμβα για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης.

4.6.2 Κατωτέρα θερμογόνος δύναμη

Η κατωτέρα θερμογόνος δύναμη (Net Calorific Value) προσδιορίζεται αφαιρώντας τη θερμότητα εξάτμισης των υδρατμών από την ανωτέρα θερμογόνο δύναμη. Η προσέγγιση αυτή θεωρεί ότι όλο το παραγόμενο νερό θα βρίσκεται υπό μορφή ατμών. Με τον τρόπο αυτό η ενέργεια που καταναλώνεται για την εξάτμιση του νερού δεν απελευθερώνεται ως θερμότητα [18].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης, προ- ζυγίζεται ποσότητα δείγματος περίπου 0.5 g και κατόπιν οδηγείται στο θερμιδόμετρο τύπου βόμβας προς καύση. Το χρησιμοποιούμενο θερμιδόμετρο στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι της εταιρείας IKA (C 5000) και απεικονίζεται στο Σχ.4.11.



Εικόνα 0-9 Θερμιδόμετρο της εταιρείας IKA

4.7 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των χλωριόντων με τη μέθοδο της ποτενσιομετρίας

Με τον όρο ποτενσιομετρία (potentiometry) χαρακτηρίζεται η ηλεκτροχημική μεθοδολογία που

βαζίζεται σε μετρήσεις της ηλεκτρεγερτικής δύναμης γαλβανικών στοιχείων και αποσκοπεί στον προσδιορισμό διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών και στον ποσοτικό προσδιορισμό διαφόρων ιόντων. Με την ποτενσιομετρία μπορούν να προσδιοριστούν συντελεστές ενεργότητας, το pH διαλυμάτων, σταθερές διάστασης ηλεκτρολυτών, σταθερές σταθερότητας συμπλόκων, αριθμοί μεταφοράς ιόντων και να μελετηθούν θερμοδυναμικώς χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα σε γαλβανικά συστήματα. Εξάλλου, εξέχουσα θέση ανάμεσα στις μεθόδους ποσοτικής ηλεκτροανάλυσης κατέχουν οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις για τον ποσοτικό προσδιορισμό κατιόντων και ανιόντων, όπως για παράδειγμα των ιόντων χλωρίου [19].

Ως σήμερα έχουν αναπτυχθεί αρκετές αναλυτικές μέθοδοι που στηρίζονται στην ποτενσιομετρία. Συμβατικά, οι μέθοδοι αυτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [19]:

- **Άμεσες ή απευθείας ποτενσιομετρικές μέθοδοι.** Αυτές επιτρέπουν τον προσδιορισμό ενός φυσικοχημικού μεγέθους, όπως η συγκέντρωση, το pH και άλλα, με απευθείας μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης ενός κατάλληλου γαλβανικού στοιχείου.
- **Έμμεσες ποτενσιομετρικές μέθοδοι.** Αυτές χρησιμοποιούν τη μεταβολή του δυναμικού κατάλληλου γαλβανικού στοιχείου, για να προσδιορισθεί το ισοδύναμο σημείο κατά την τιτλοδότηση μιας ουσίας με κατάλληλο αντιδραστήριο, η οποία γίνεται μέσα στο γαλβανικό στοιχείο (ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις ή ογκομετρήσεις - potentiometric titrations). Στην κατηγορία αυτή ανήκει και ο ποτενσιομετρικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου στα εναλλακτικά καύσιμα.

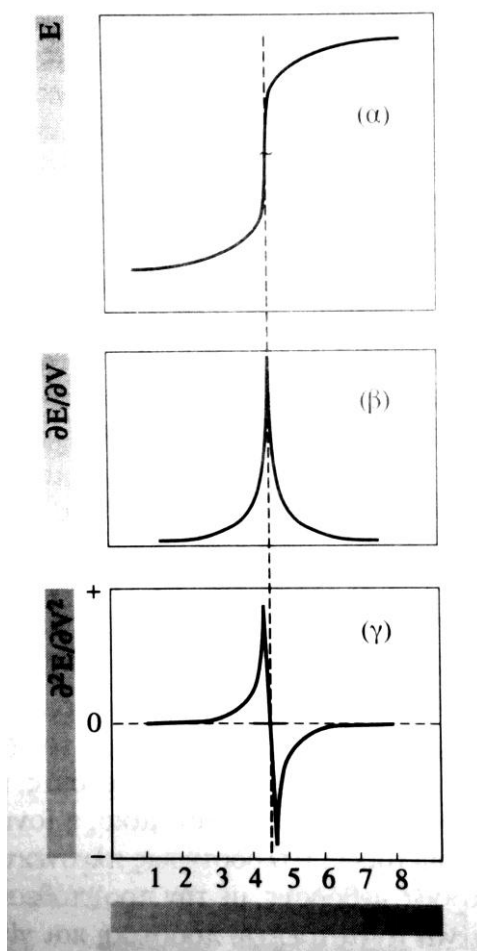
4.7.1 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις ή ογκομετρήσεις

Οι ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις αποσκοπούν στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ή της ενεργότητας μιας ουσίας σε διάλυμα, στον προσδιορισμό δηλαδή του τίτλου του διαλύματος (τιτλοδότηση). Αυτό γίνεται με ογκομέτρηση του διαλύματος της ουσίας - μέσα στο οποίο έχουν εμβαπτιστεί κατάλληλο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς για να σχηματιστεί το απαιτούμενο γαλβανικό στοιχείο - με διάλυμα ειδικού για κάθε περίπτωση αντιδραστηρίου. Στην πορεία της ογκομέτρησης μετράται η ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου μετά από διαδοχικές προσθήκες μικρών όγκων διαλύματος αντιδραστηρίου και οι τιμές της απεικονίζονται σε διάγραμμα ως προς τις τιμές του προστιθέμενου όγκου. Η καμπύλη που προκύπτει καλείται καμπύλη ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης (titration curve). Κατά τις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις δεν ενδιαφέρει η ακριβής τιμή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης του γαλβανικού στοιχείου αλλά ο ρυθμός μεταβολής της με τον προστιθέμενο όγκο του αντιδραστηρίου [19].

Γενικά, η λήψη μιας καμπύλης τιτλοδότησης, γίνεται σημείο προς σημείο μετρώντας με ένα ποτενσιόμετρο την ηλεκτρεγερτική δύναμη του γαλβανικού στοιχείου μετά από κάθε προσθήκη διαλύματος του αντιδραστηρίου (βλ. Σχ.4.12). Η ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου

μεταβάλλεται πολύ λίγο με τον όγκο, ενώ όσο η αντίδραση πλησιάζει στο τέλος της, ο ρυθμός μεταβολής της ηλεκτρεγερτικής δύναμης αυξάνεται όλο και πιο απότομα, παίρνει μια μέγιστη τιμή και μετά σχεδόν σταθεροποιείται σε μια νέα τιμή.

Το σημείο καμπής της καμπύλης τιτλοδότησης αντιστοιχεί στο σημείο ισοδυναμίας ή ισοδύναμο σημείο των διαλυμάτων που αντιδρούν. Από αυτό, τη συγκέντρωση του διαλύματος του αντιδραστήριου και το γνωστό αρχικό όγκο του διαλύματος της ουσίας, δύναται να τιτλοδοτηθεί το διάλυμά της, να προσδιοριστεί δηλαδή η άγνωστη συγκέντρωσή της σε αυτό [19].



Εικόνα 0-10 Τυπικές καμπύλες ποτενσιομετρικής ογκομέτρησης. (α) Απλή, (β) διαφορική ή πρώτης παραγώγου και (γ) δευτέρας παραγώγου.

Στην απλή της μορφή η κυψέλη τιτλοδότησης (titration cell) αποτελείται από το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο, το κατάλληλο ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα σύστημα συνήθως μαγνητικής ανάδευσης και μια προχοίδα ανάλογης ακρίβειας για τη σταδιακή προσθήκη του διαλύματος του αντιδραστήριου [19].

Το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται στην περίπτωση του προσδιορισμού της συγκέντρωσης των χλωριόντων είναι ένα κρυσταλλικό ηλεκτρόδιο μεμβράνης. Η μεμβράνη αποτελείται από ένα στερεό άλας θειούχου αργύρου / χλωριούχου αργύρου (Ag_2S / AgCl) και πρέπει να είναι αδιάλυτη στο προς ανάλυση δείγμα και να περιέχει το προς μέτρηση ιόν. Η

μεμβράνη αυτή βρίσκεται στο άκρο πλαστικού σωλήνα, ο οποίος εμπεριέχει διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου. Η διαφορά συγκέντρωσης του διαλύματος αναφοράς και του μετρούμενου δείγματος προκαλεί την μεταφορά ιόντων χλωρίου δια μέσου της μεμβράνης. Αυτή η μεταφορά των ιόντων μεταβάλλει το δυναμικό του δυναμικού του εκλεκτικού ηλεκτροδίου η οποία μετράται με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου / χλωριούχου υφιδραργύρου [19].

Στην πράξη για τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό των χλωριόντων λαμβάνεται ποσότητα 50 ml από το υδατικό διάλυμα που προκύπτει κατά την έκπλυση της οβιδάς μετά την καύση του εναλλακτικού καυσίμου και οδηγείται προς μέτρηση στον τιτλοδότη χλωριόντων της εταιρείας Metrohm (βλ. Σχ.4.13). Το αποτέλεσμα ανάγεται στην αρχική μάζα του εναλλακτικού καυσίμου που οδηγήθηκε προς καύση και υπολογίζεται έτσι η συγκέντρωση των χλωριόντων στο εναλλακτικό καύσιμο.



Εικόνα 0-11 Τιτλοδότης προσδιορισμού συγκέντρωσης χλωριόντων της εταιρείας Metrohm

4.8 Προσδιορισμός του θείου με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους - ορατού

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους - ορατού (UV - VIS) στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (100 - 800 nm) από τα μόρια μιας διαλελυμένης ουσίας, τα οποία και υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Ειδικότερα, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας (π , σ και π τροχιακά) μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή 800 - 400 nm (ορατό) και 400 - 190 nm (εγγύς υπεριώδες) αφού στην περιοχή 190 - 100 nm (άπω υπεριώδες) απορροφάει τόσο ο αέρας όσο και το υλικό κατασκευής (χαλαζίας) των κυψελίδων [17].

Σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους - ορατού το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα T (transmittance), η οποία ορίζεται από τη σχέση $T = I/I_0$, όπου I_0 η αρχική ένταση της ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφησή της από το εξεταζόμενο δείγμα [17].

Η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας A (absorbance) και διαπερατότητας δίνεται από τη σχέση $A = -\log T$. Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμα του μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέτρηση της απορροφητικότητάς του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στην εργαστηριακή πράξη μετράται η απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων και ακολούθως με μαθηματική επεξεργασία συσχετίζεται η συγκέντρωση με την απορρόφηση και τελικά σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς (working curve). Έτσι με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωσή του από την καμπύλη αναφοράς [17].

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους - ορατού φωτός χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτικούς προσδιορισμούς αφού τα αντίστοιχα φάσματα δίνουν πληροφορίες μόνο για ορισμένες ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο και δε χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε κράματα και ορυκτά όπως και χαρακτηριστικών ομάδων (NO- , SO^{-2} , PO^{-3}), ενώ βρίσκει εφαρμογή στην Κλινική Χημεία (φάρμακα), στη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων, στη φωτομετρική ανάλυση ανόργανων ενώσεων μέσω συμπλοκοποίησής τους, στον φωτομετρικό προσδιορισμό τύπου συμπλόκων κ.α. [17]. Το σύνηθες όριο ανίχνευσης της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους - ορατού είναι 0.1 ppm και η ακρίβεια της μεθόδου 2 - 5%.

Η χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός είναι συνήθως λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου για μετρήσεις υπεριώδους και λαμπτήρας βολφραμίου για μετρήσεις στην περιοχή του ορατού. Για την απομόνωση της ακτινοβολίας στο συγκεκριμένο μήκος κύματος χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας [17].

Ο προσδιορισμός του θείου στο στερεό εναλλακτικό καύσιμο λαμβάνει χώρα εμμέσως μέσω του προσδιορισμού των θειικών ιόντων στο υδατικό υπόλειμμα της καύσης. Πιο συγκεκριμένα κατά την καύση στο θερμιδόμετρο του εναλλακτικού καυσίμου, όλο το περιεχόμενο θείο οξειδώνεται σε θειικά ιόντα τα οποία είναι υδατοδιαλυτά και διαλύονται στο υδατικό υπόλειμμα της καύσεως [17].

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων λαμβάνει χώρα με χρήση φωτόμετρου της εταιρείας Merck (Nova 60) το οποίο απεικονίζεται στο Σχ.4.14.



Εικόνα 0-12 Φωτόμετρο της εταιρείας Merck για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου θείου

Κεφάλαιο Μετρήσεις - Αποτελέσματα

5.1 Παραμετρικές τιμές ελέγχου πετρελαιοειδούς λάσπης

Οι πετρελαιοειδείς λάσπες που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων στην παρούσα διπλωματική εργασία προερχόταν από καθαρισμό δεξαμενών ελληνικού διυλιστηρίου που περιείχαν μαζούτ και αργό πετρέλαιο καθώς και από την μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι μετρούμενες φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για τη λάσπη μαζούτ, στον Πίνακα 5.2 για τη λάσπη αργού πετρελαίου και στον Πίνακα 5.3 για τη λάσπη βιολογικού καθαρισμού. Για κάθε μία από τις τρεις κατηγορίες λάσπης αναλύθηκαν 10 δείγματα και υπολογίστηκε η μέση τιμή.

Πίνακας 5-1α Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου λάσπης mazout

Παράμετρος	Μέση Τιμή	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Δείγμα 7	Δείγμα 8	Δείγμα 9	Δείγμα 10
Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	2349	2054	1989	3010	1930	1876	3105	3020	2012	1989	2500
Τέφρα (% κ.β.)	59.71	63.8	61.49	57.34	64.88	58.38	53.75	58.36	64.4	59.38	55.31
Πτητικά (% κ.β.)	19.47	18.73	15.3	21	20.5	19.4	16.4	17.9	24.1	19.0	22.4
Σίδηρος Fe (ppm)	114	122	98	209	88.7	78.5	110	143	120	84.2	90.0
Ασβέστιο Ca (ppm)	33300	44300	46700	24300	20900	29043	24908	44900	29100	29900	39100
Ιόντα χλωρίου (ppm)	203	122	232	301	298	140	177	133	200	198	225.6
Θειικά ιόντα (ppm)	109000	92900	119000	98700	101000	87700	90500	148000	107000	141000	10500
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	85.15	77.81	81.34	77.00	83.12	68.75	87.60	76.32	81.78	76.80	89.21
Αρσενικό As (ppm)	9.95	10.40	13.5	9.80	7.30	6.40	7.90	12.0	9.40	8.30	14.5
Βανάδιο V (ppm)	623	445	894	231	764	840	798	654	529	403	675
Θάλιο Tl (ppm)	14.3	12.0	45.3	9.30	4.90	8.50	7.40	13.2	14.6	20.90	6.90
Κάδμιο Cd (ppm)	9.52	8.90	9.00	12.4	13.7	18.9	12.0	8.30	6.60	2.40	3.00
Κάλιο K (ppm)	325	345	456	143	152	239	544	609	259	288	218.9
Κοβάλτιο Co (ppm)	19.6	9.40	14.5	17.7	21.4	35.8	29.8	16.4	20.0	12.4	19.0

Μαγγάνιο Mn (ppm)	556	557	876	342	608	476	399	405	801	547	554
Μόλυβδος Pb (ppm)	74.8	75	72.9	73.9	65.3	92.0	102	80.4	73.9	67.3	44.8
Νάτριο Na (ppm)	412	401	345	533	489	398	576	298	270	400	414
Νικέλιο Ni (ppm)	235	244	201	191	188	302	196	235	342	277.4	179
Υδράργυρος Hg (ppm)	7.94	6.20	7.00	3.90	12.50	11.6	17.0	4.2	5.8	9.00	2.20
Χαλκός Cu (ppm)	298	223	289	341	198	502	401	167	344	309	200
Χρώμιο Cr (ppm)	138	132	98.4	177	155	199	76.3	84.5	102	149	209
Ψευδάργυρος Zn (ppm)	317	321	766	299	202	422	356	276	209	198	122

Πίνακας 5-1b Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου λάσπης αργού πετρελαίου

Παράμετρος	Μέση Τιμή	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Δείγμα 7	Δείγμα 8	Δείγμα 9	Δείγμα 10
Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	2032	1750	1856	1793	1895	1698	2154	2585	2399	2251	1943
Τέφρα (% κ.β.)	60.70	76.07	45.95	42.75	74.13	58.3	59.4	88.3	68.73	55.00	66.00
Πτητικά (% κ.β.)	31.38	25.17	23.09	16.88	38.05	22.98	31.76	43.2	35.1	25.98	63.41
Σίδηρος Fe (ppm)	186000	155000	258000	146000	211000	128000	39800	24300	296000	235000	326000
Ασβέστιο Ca (ppm)	78000	36800	98800	47900	121000	65400	40100	70100	146000	96000	65900
Ιόντα χλωρίου (ppm)	3400	3320	4530	5900	4430	2350	3770	2350	3012	2270	1050
Θειικά ιόντα (ppm)	167000	271000	144000	26700	190000	18700	155000	284000	177000	210000	205000
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	79.83	89.34	77.89	77.3	90.41	66.72	77.6	81.98	78.00	77.80	81.22
Αρσενικό As (ppm)	14.09	12.4	9.10	23.0	2.40	9.11	21.0	30.4	2.80	1.70	29.0
Βανάδιο V (ppm)	150	231.00	97.0	241	98.5	112	301	56.7	90.0	167.2	109
Θάλιο Tl (ppm)	4.14	0.20	4.10	6.10	3.20	7.00	0.4	3.90	12.0	1.30	3.20
Κάδμιο Cd (ppm)	1.72	0.20	2.10	5.00	0.30	1.40	2.3	1.00	0.45	2.43	2.01
Κάλιο K (ppm)	1550	1230	894	734	2134	3010	2900	1130	855	701	1880
Κοβάλτιο Co (ppm)	18.0	12.3	32.0	10.9	12.6	20.2	31.8	20.0	18.9	13.9	7.30
Μαγγάνιο Mn (ppm)	1420	1090	893	1832	2900	2010	598	1110	1640	939	1190
Μόλυβδος Pb (ppm)	1220	1020	2030	574	390	668	938	746	1903	1844	2040
Νάτριο Na (ppm)	13200	13000	18900	9280	7840	21100	8730	7640	9000	15100	21100

Νικέλιο Ni (ppm)	120	112	201	109	89.0	78.4	97.30	176	79.9	110	143.4
Υδράργυρος Hg (ppm)	14.2	9.00	4.40	11.5	12.6	19.3	21.1	18.0	17.5	20.9	8.00
Χαλκός Cu (ppm)	920	844	904	1091	1120	765	689	1210	1340	653	502
Χρώμιο Cr (ppm)	115	89.0	93.2	109	112	154	177	129	120	65.3	99.4
Ψευδάργυρος Zn (ppm)	2190	123	4310	5430	1230	910	768	661	4010	1570	1740

Πίνακας 5-1c Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου λάσπης βιολογικού καθαρισμού

Παράμετρος	Μέση Τιμή	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Δείγμα 7	Δείγμα 8	Δείγμα 9	Δείγμα 10
Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	2481	2439	2922	2091	1896	3098	2100	1987	3098	3167	2012
Τέφρα (% κ.β.)	12.73	13.3	11.1	14.1	13.4	16.5	9.7	12.9	15	10.04	11.3
Πτητικά (% κ.β.)	45.81	44.5	51.22	38.5	45	57.12	60.4	56.4	30.9	33.4	40.7
Σίδηρος Fe (ppm)	3440	2490	4500	1900	5500	4380	6700	1910	902	2910	3200
Ασβέστιο Ca (ppm)	27600	22100	19000	43800	19100	30300	19000	29100	33000	40200	20200
Ιόντα χλωρίου (ppm)	819	234	789	1230	1450	785	453	750	1000	903	598
Θειικά ιόντα (ppm)	32500	23500	129000	10500	4970	32000	23500	54900	9800	22000	14900
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	63.07	89.0	43.15	52.57	66.2	61.68	49.50	64.00	73.4	61.20	70.00
Αρσενικό As (ppm)	22.4	29.2	12.3	66.0	7.10	4.90	55.0	21.0	15.4	8.40	4.20
Βανάδιο V (ppm)	84.3	22.00	35.6	10.3	48.0	104	227	187	94.3	55.0	60.3
Θάλιο Tl (ppm)	14.8	21.2	33.0	17.5	5.20	3.90	9.10	43.2	2.90	0.90	11.4
Κάδμιο Cd (ppm)	6.3	0.40	5.30	9.00	1.20	2.40	9.80	11.0	15.3	3.40	5.20
Κάλιο K (ppm)	183	321	445	88.0	56.7	94.3	145	430.2	44.0	29.5	177
Κοβάλτιο Co (ppm)	15.3	1.22	3.90	13.3	22.0	21.4	44.0	2.10	32.0	11.3	2.00
Μαγγάνιο Mn (ppm)	147	44.3	178	239	32.5	66.0	189	78.0	90.0	301	255

Μόλυβδος Pb (ppm)	288	90.0	45.0	231	342	526	289	532	344.5	79.0	401
Νάτριο Na (ppm)	1680	1460	2090	905	543	562	490	1345	3902	2310	3200
Νικέλιο Ni (ppm)	302	344	565	102	223	763	218	206	89.0	409	102
Υδράργυρος Hg (ppm)	7.04	1.20	5.00	6.70	8.90	3.40	12.80	17.0	2.01	9.40	4.00
Χαλκός Cu (ppm)	85.0	144	211	76.0	89.8	33.4	90.4	22.5	64.0	69.0	50.2
Χρώμιο Cr (ppm)	54.0	12.3	34.0	86.0	90.1	45.0	56.0	22.0	96.3	101	33.4
Ψευδάργυρος Zn (ppm)	756	768	410	295	1230	967	1820	540	901	329	295

5.2 Παραμετρικές τιμές ελέγχου πριονιδιού

Το πριονίδι που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από ελληνική εταιρεία επεξεργασίας ξύλου. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι μετρούμενες φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το πριονίδι.

Πίνακας 0-2 Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το πριονίδι.

Παράμετρος	Τιμή
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	89.1
Τέφρα (% κ.β.)	4.70
Ανωτέρα θερμογόνο δύναμη (kcal/kg)	3900
As (ppm)	2.00
Cd (ppm)	4.00
Co (ppm)	4.00
Cr (ppm)	11.5
Cu (ppm)	15.6
Hg (ppm)	<0.1
Mn (ppm)	69.6
Ni (ppm)	8.00
Pb (ppm)	42.0
Tl (ppm)	4.00
V (ppm)	10.0
Zn (ppm)	77.9
Cl (ppm)	2190
S (ppm)	5800

5.3 Παραμετρικές τιμές ελέγχου τεμαχισμένου πλαστικού

Το τεμαχισμένο πλαστικό προέρχεται από ελληνική εταιρεία ανακύκλωσης αστικών απορριμμάτων. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι μετρούμενες φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το τεμαχισμένο πλαστικό.

Πίνακας 5-3 Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το τεμαχισμένο πλαστικό

Παράμετρος	Τιμή
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	75.2
Τέφρα (% κ.β.)	8.50
Ανωτέρα θερμογόνο δύναμη (kcal/kg)	4700
As (ppm)	2.00
Cd (ppm)	4.00
Co (ppm)	4.00
Cr (ppm)	352
Cu (ppm)	1850
Hg (ppm)	1.20
Mn (ppm)	156
Ni (ppm)	560
Pb (ppm)	1250
Tl (ppm)	4.00
V (ppm)	18.0
Zn (ppm)	348
Cl (ppm)	12300
S (ppm)	8500

5.4 Συνταγές παρασκευής εναλλακτικών στερεών καυσίμων

Για να είναι δυνατή η πνευματική τροφοδοσία των στερεών εναλλακτικών καυσίμων στον κλίβανο της τσιμεντοβιομηχανίας θα πρέπει να ρυθμιστεί η ρεολογία του υλικού μειώνοντας την υγρασία. Για αυτό το λόγο προστίθενται το πριονίδι και το πλαστικό.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν και παρουσιάστηκαν προηγουμένως για τις φυσικοχημικές παραμέτρους ελέγχου των πετρελαιοειδών λασπών, του πριονιδιού και του τεμαχισμένου πλαστικού, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές αναλογίες ανάμιξης προκειμένου να προκύψουν τελικά προϊόντα στερεού εναλλακτικού καυσίμου τα οποία θα πληρούν τις προδιαγραφές εναλλακτικών στερεών καυσίμων.

Οι αναλογίες ανάμιξης οι οποίες εξετάστηκαν είναι οι εξής:

- Πετρελαιοειδής λάσπη : Πριονίδι : Τεμαχισμένο πλαστικό = 20% : 60% : 20%
- Πετρελαιοειδής λάσπη : Πριονίδι : Τεμαχισμένο πλαστικό = 30% : 60% : 10%

5.5 Πειραματικές παράμετροι ελέγχου για το στερεό εναλλακτικό καύσιμο

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προέκυψαν από την ανάμιξη των υλικών στις παραπάνω αναλογίες παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.6 και 5.7 αντίστοιχα.

Πίνακας 5-4 Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το εναλλακτικό καύσιμο που προκύπτει από την ανάμιξη των υλικών με την αναλογία 1.

Παράμετρος	Συνταγή 1: Λάσπη μαζούτ 20%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 20%	Συνταγή 2: Λάσπη crude 20%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 20%	Συνταγή 3: Λάσπη βιολογικού 20%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 20%
Ανωτέρα θερμογόνο δύναμη (kcal/kg)	3750	3686	3776
Τέφρα (% κ.β.)	16.46	16.7	7.07
Πτητικά (% κ.β.)	3.89	6.28	9.16
Σίδηρος Fe (ppm)	22.9	37200	688
Ασβέστιο Ca (ppm)	6660	15800	5520
Ιόντα χλωρίου (ppm)	3820	4460	3940
Θειικά ιόντα (ppm)	27000	38600	11700
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	85.53	84.5	81.1
Αρσενικό As (ppm)	3.59	4.42	6.07
Βανάδιο V (ppm)	134	39.7	26.5
Θάλιο Tl (ppm)	6.06	4.03	6.17
Κάδμιο Cd (ppm)	5.10	3.54	4.46
Κάλιο K (ppm)	65.1	309	36.6
Κοβάλτιο Co (ppm)	7.13	6.80	6.26
Μαγγάνιο Mn (ppm)	184	357	102
Μόλυβδος Pb (ppm)	289	517	332
Νάτριο Na (ppm)	82.5	2630	336

Νικέλιο Ni (ppm)	164	141	177
Υδράργυρος Hg (ppm)	1.83	3.09	1.65
Χαλκός Cu (ppm)	439	563	396
Χρόμιο Cr (ppm)	105	100	88.1
Ψευδάργυρος Zn (ppm)	180	554	268

Πίνακας 5-5 Φυσικοχημικές παράμετροι ελέγχου για το εναλλακτικό καύσιμο που προκύπτει από την ανάμιξη των υλικών με την αναλογία 2.

Παράμετρος	Συνταγή 2: Λάσπη μαζούτ 30%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 10%	Συνταγή 2: Λάσπη crude 30%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 10%	Συνταγή 2: Λάσπη βιολογικού 30%-Πριονίδι 60%-Τεμαχισμένο πλαστικό 10%
Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	3515	3420	3554
Τέφρα (% κ.β.)	21.58	21.5	7.49
Πτητικά (% κ.β.)	5.84	9.41	13.7
Σίδηρος Fe (ppm)	34.3	55700	1030
Ασβέστιο Ca (ppm)	9990	23600	8270
Ιόντα χλωρίου (ppm)	2610	3570	2790
Θευικά ιόντα (ppm)	37000	54500	14100
Στερεό υπόλειμμα (% κ.β.)	86.53	84.9	79.90
Αρσενικό As (ppm)	4.36	5.63	8.11
Βανάδιο V (ppm)	195	52.9	33.1
Θάλλιο Tl (ppm)	7.09	4.04	7.25
Κάδμιο Cd (ppm)	5.66	3.32	4.69
Κάλιο K (ppm)	97.6	464	54.9
Κοβάλτιο Co (ppm)	8.69	8.20	7.40
Μαγγάνιο Mn (ppm)	224	484	102
Μόλυβδος Pb (ppm)	172	514	236

Νάτριο Na (ppm)	124	3950	504
Νικέλιο Ni (ppm)	131	96.7	151
Υδράργυρος Hg (ppm)	2.50	4.39	2.23
Χαλκός Cu (ppm)	284	470	220
Χρώμιο Cr (ppm)	83.6	76.5	58.3
Ψευδάργυρος Zn (ppm)	177	737	308

Από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι και για τις δύο συγκεκριμένες αναλογίες που επιλέχθηκαν, το εναλλακτικό στερεό καύσιμο που προέκυψε είναι εντός των ορίων των φυσικοχημικών παραμέτρων ελέγχου που τίθενται από την ελληνική βιομηχανία τσιμέντου.

5.6 Συμπεράσματα πειραματικών δοκιμών

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται τα αποτελέσματα των συνταγών και για τα 3 είδη λασπών σε σχέση με τα όρια αποδοχής στερεών εναλλακτικών καυσίμων από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία:

Πίνακας 5-6 Παράθεση αποτελεσμάτων πειραματικών συνταγών και ορίων αποδοχής στερεών εναλλακτικών καυσίμων

Παράμετρος	Συνταγή 1 με Λάσπη μαζούτ	Συνταγή 1 με Λάσπη crude	Συνταγή 1 Λάσπη βιολογικού	Συνταγή 2 Λάσπη μαζούτ	Συνταγή 2 Λάσπη crude	Συνταγή 2 Λάσπη βιολογικού	Όρια
Cl (ppm)	3820	4460	3940	2610	3570	2790	10000
S (ppm)	27000	38600	11700	37023	54500	14100	30000
As (ppm)	3.60	4.40	6.10	4.40	5.60	8.10	30
V (ppm)	134	39.7	26.5	195	52.9	33.1	300
Tl (ppm)	6.10	4.00	6.20	7.10	4.00	7.20	40
Cd (ppm)	5.10	3.50	4.50	5.70	3.30	4.70	80
Co (ppm)	7.10	6.80	6.30	8.70	8.20	7.40	300
Mn (ppm)	184	357	102	224	484	102	5000
Pb (ppm)	280	517	332	172	514	236	6000
Ni (ppm)	164	141	177	131	96,7	152	1000
Hg (ppm)	1,80	3,10	1,60	2,50	4,40	2,20	10

Cu (ppm)	439	563	396	284	470	220	1500
Cr (ppm)	105	100	88,1	83,6	76,5	58,3	2000
Zn (ppm)	180	554	268	177	737	308	3000

Είναι σαφές βάσει του παραπάνω πίνακα, ότι οι πειραματικές συνταγές σε όλες τις κατηγορίες λασπών έδωσαν αποτελέσματα αρκετά χαμηλότερα των οριακών τιμών. Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι μειωμένες συγκεντρώσεις σε πτητικά μέταλλα, Hg, Cd και Tl, τα οποία θεωρούνται από τους βασικότερους ρυπαντές σε διεργασίες θερμικής επεξεργασίας αποβλήτων. Τέλος, η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη που παρουσιάζουν τα πειραματικά στερεά εναλλακτικά καύσιμα είναι σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερη των 3.500 kcal/kg και με μικρή διακύμανση τιμών, γεγονός που καθιστά εφικτή την μερική υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων (pet coke) με τα πειραματικά υλικά.

6 Κεφάλαιο: Σύγκριση συμβατικών-εναλλακτικών καυσίμων

6.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα για τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου, ώστε να χρησιμοποιούν εναλλακτικά καύσιμα ως υποκατάστατο των παραδοσιακών καυσίμων. Τέσσερα αξιοσημείωτα οφέλη, που δύναται να συμβούν ταυτόχρονα είναι [28]:

1. Συντήρηση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων
2. Μείωση του κόστους παραγωγής τσιμέντου
3. Μείωση του όγκου των αποβλήτων που απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής και αποτέφρωσης
4. Συμβολή στον περιορισμό του παγκόσμιου φαινομένου του θερμοκηπίου

Τα παραδοσιακά καύσιμα, που αναφέρονται κοινώς ως ορυκτά καύσιμα έχουν περιορισμένα αποθέματα και προέρχονται από μη ανανεώσιμες πηγές. Με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης, η παγκόσμια μείωση του άνθρακα αναμένεται να εξαντλήσει τα αποθέματα μέσα στα επόμενα 120 χρόνια [29]. Αν και αυτά τα καύσιμα χρησιμοποιούνται και σε άλλες βιομηχανίες εκτός της τσιμεντοβιομηχανίας η μερική αντικατάστασή τους ή από κοινού επεξεργασία τους με διάφορους τύπους εναλλακτικών καυσίμων θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά το αποτύπωμα της βιομηχανίας τσιμέντου στην κατανάλωση ορυκτών καυσίμων.

Τα απόβλητα είναι κατάλληλα για χρήση ως καύσιμο, εφόσον υπάρχει χημικό ενεργειακό περιεχόμενο. Αυτό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το μέγεθος του οργανικού κλάσματος καυσίμου και την περιεκτικότητα σε υγρασία. Για την καλύτερη χρησιμοποίηση της χημικής ενέργειας, που περιέχεται στα απόβλητα, τα εναλλακτικά καύσιμα, τα οποία έχουν αναπτυχθεί είναι μείγματα διαφόρων αποβλήτων. Η έρευνα, που διεξάγεται για πολλά χρόνια στα εργοστάσια τσιμέντου σε όλο τον κόσμο έχει δείξει με σαφήνεια τα πλεονεκτήματα της αξιοποίησης αποβλήτων σε διαδικασίες παραγωγής τσιμέντου στις καμίνους. Οι καθοριστικοί παράγοντες της προώθησης της χρήσης στους τσιμεντοκλιβάνους για την αξιοποίηση

των αποβλήτων είναι [29]:

- η υψηλή θερμοκρασία αποτέφρωσης,
- το μεγάλο μέγεθος του φούρνου,
- το σημαντικό μήκος του κλιβάνου
- και το αλκαλικό περιβάλλον στο εσωτερικό του κλιβάνου

Η χρήση των στερεών αποβλήτων ως συμπληρωματικό καύσιμο σε κλιβάνους τσιμέντου είναι μία από τις καλύτερες τεχνολογίες για την πλήρη και ασφαλή καταστροφή των αποβλήτων αυτών, λόγω της ταυτόχρονης καταστροφής των αποβλήτων αλλά και της παραγωγής ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, κάποια απόβλητα, όπως αυτά που περιέχουν ένα σημαντικό ποσοστό Hg, θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με προσοχή στη κάμινω. Τα κύρια οφέλη στη χρήση στερεών αποβλήτων σε κλιβάνους τσιμέντου περιλαμβάνουν [32]:

- την ανάκτηση ενέργειας
- εξοικονόμηση των μη ανανεώσιμων καυσίμων
- μείωση της παραγωγής πρώτων υλών τσιμέντου

Η διαδικασία της έψησης κλίνκερ σε περιστροφικούς κλίβανους δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την χρήση των εναλλακτικών καυσίμων. Αυτές περιλαμβάνουν :

- υψηλή θερμοκρασία
- αλκαλικό περιβάλλον,
- οξειδωτική ατμόσφαιρα,

Οι υψηλά ανεπτυγμένες χώρες χρησιμοποιούν τεχνολογίες είτε χωρίς χρήση απορριμμάτων είτε με περιορισμένη χρήση ενώ παράλληλα αναζητούν μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων, που θα είναι:

- φιλικές προς το περιβάλλον
- προσανατολισμένες στην ανάκτηση ενέργειας από τα απόβλητα.

Η βιομηχανία τσιμέντου συμμετέχει στις προσπάθειες για εξεύρεση λύσης στο πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων. Οι απαιτήσεις ενέργειας των διεργασιών παραγωγής τσιμέντου και η αύξηση των τιμών των καυσίμων σε συνδυασμό με την έλλειψη ενεργειακών πόρων οδήγησε τη βιομηχανία τσιμέντου στην αναζήτηση τεχνολογιών σχετικών με τα απόβλητα και τα εναλλακτικά καύσιμα [34].

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται συνεχώς, που σημαίνει περισσότεροι καταναλωτές παράγουν περισσότερα απόβλητα. Η συμφόρηση των χώρων υγειονομικής ταφής προκαλεί ανησυχία σε παγκόσμια κλίμακα. Παράλληλα, η αυστηροποίηση της περιβαλλοντικής νομοθεσίας τους θέτει, πρακτικά, εκτός «κάδρου». Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να έχει καταστεί η αποτέφρωση ως ένας προφανής τρόπος διάθεσης των αποβλήτων. Οι αποτεφρωτήρες συμβάλλουν σε περιβαλλοντικούς κινδύνους από την εκπομπή διοξινών, φουρανίων, καθώς και άλλων τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Οι πρόσφατες τροποποιήσεις στις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης έχουν επιφέρει μειωμένη παραγωγή των εκπομπών τους, αλλά όχι στο επίπεδο που οι κλίβανοι υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να προσφέρουν[35]. Οι περισσότεροι αποτεφρωτήρες είναι επίσης

ενεργειακά αναποτελεσματικοί, δεδομένου ότι δεν χρησιμοποιούν τη θερμότητα που παράγεται. Χρησιμοποιώντας τα απόβλητα, όπως τα εναλλακτικά καύσιμα στην παραγωγή τσιμέντου δεν παρέχεται μόνο μια διαδικασία αποτέφρωσης τους, αλλά μειώνουν τις εκπομπές από τα ορυκτά καύσιμα, που αντικαθιστούν.

Τα τελευταία έτη έγινε σαφές πως η τροποποίηση ενός κλιβάνου τσιμεντοβιομηχανίας για την αξιοποίηση των εναλλακτικών καυσίμων είναι οικονομικότερη από την κατασκευή και λειτουργία μίας μονάδας αποτέφρωσης των αντιστοίχων απορριμμάτων [33]. Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της χρήσης του κλιβάνου τσιμεντοβιομηχανίας για την καύση εναλλακτικών καυσίμων ως προς τον αποτεφρωτή.

Πίνακας 6-1 Συγκριτικά πλεονεκτήματα χρήσης κλιβάνου τσιμεντοβιομηχανίας σε σχέση με αποτεφρωτή για την καύση εναλλακτικών καυσίμων [29]

	ΚΛΙΒΑΝΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ	ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΛΙΚΟΥ	1500°C	900°C
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΕΡΙΩΝ	2000°C	1200°C
ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ	10 sec. ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ >300°C	<2 sec.
ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΛΟΓΩ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑΣ	ΑΠΑΙΤΟΥΝΤΑΙ ΠΛΥΝΤΗΡΙΔΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ
ΔΙΑΘΕΣΗ ΤΕΦΡΑΣ	ΔΕΝ ΠΑΡΑΓΕΤΑΙ	ΑΠΑΙΤΕΙΤΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΔΕ ΧΥΤΑ

Ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου χρησιμοποιούν διάφορους τύπους εναλλακτικών καυσίμων με τεχνολογίες καύσης, που αποσκοπούν στην οικονομική χρήση του απορρίμματος. Συνολικά θα μπορούσε κανείς να αναφερθεί στα εναλλακτικά καύσιμα και τα οφέλη που προκύπτουν από την εφαρμογή τους στην τσιμεντοβιομηχανία αν τα είδη αυτά καυσίμου πληρούν κυρίως τις βασικές προϋποθέσεις[30]:

- Οι εκπομπές καυσαερίων που απελευθερώνονται από το εργοστάσιο τσιμέντου δεν πρέπει να αυξάνονται.
- Η ποιότητα του τσιμέντου και της συμβατότητάς του με το περιβάλλον δεν πρέπει να μειωθεί.
- Η χρήση των αποβλήτων ως εναλλακτικό καύσιμο δεν πρέπει να αυξήσει το κόστος, αντίθετα πρέπει να αποφέρουν κέρδη.

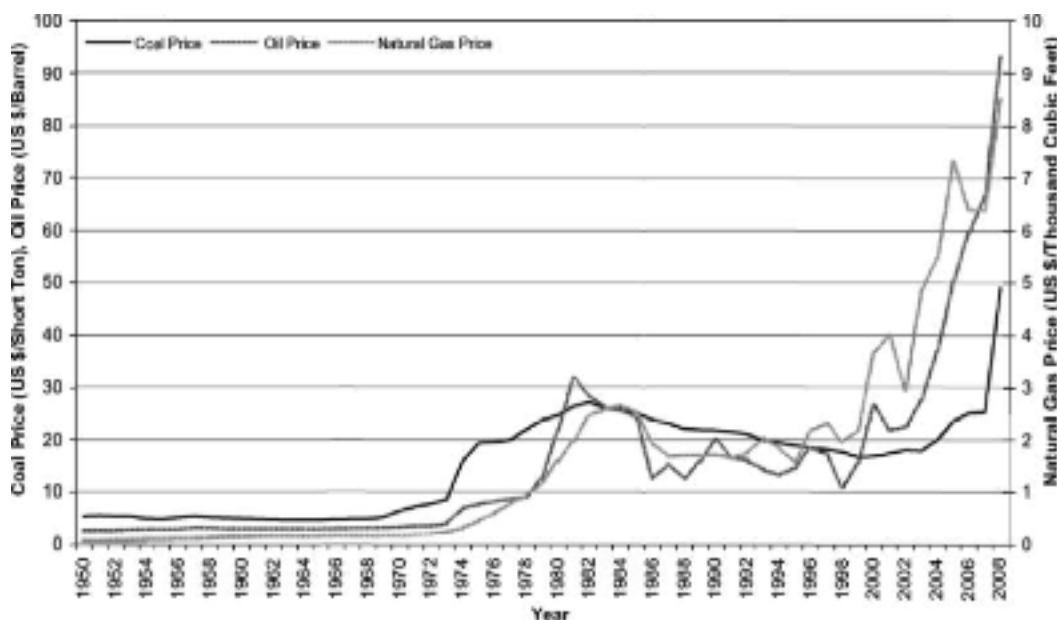
6.2 Κόστος

Τα Ευρωπαϊκά κράτη, τα οποία εδώ και δεκαετίες εφαρμόζουν τη χρήση των εναλλακτικών καυσίμων προκύπτει, ότι το κόστος οικολογικά αποδεκτής διάθεσης αποβλήτων και απορριμμάτων με άλλους τρόπους πέραν της χρήσης στην τσιμεντοβιομηχανία είναι υψηλότερο από τα τέλη, που καταβάλλονται στην τσιμεντοβιομηχανία. Ενώ στα εργοστάσια τσιμέντου δεν παράγονται

απόβλητα, χρησιμοποιούν απόβλητα από άλλους κλάδους της βιομηχανίας ως πρόσθετα ή εναλλακτικά καύσιμα. Αυτό είναι εφικτό λόγω των τεχνολογικών συνθηκών, στους περιστροφικούς κλιβάνους [34].

Η χρήση αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα από εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου είναι τόσο οικολογικά όσο και οικονομικά δικαιολογημένα. Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων θα συμβάλλει στη μείωση του κόστους παραγωγής τσιμέντου. Η μέση ενεργειακή ζήτηση για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου είναι περίπου 3.3. GJ, που αντιστοιχεί σε 120 kg άνθρακα με θερμιδική αξία 27.5 MJ ανά kg . Το κόστος της ενέργειας αντιπροσωπεύει 30-40% του συνολικού κόστους της παραγωγής τσιμέντου. Η υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων από εναλλακτικά θα συμβάλλει στη μείωση του ενεργειακού κόστους. Αν και η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην ΕΕ των 27 κρατών μελών παρουσιάζει υψηλή διαφοροποίηση ανάλογα με την χώρα, έχει επιτευχθεί συνεχής αύξηση από 3% το 1990 σε 17.9% το 2006 [36,37], Κατά συνέπεια, αν η τρέχουσα τάση διατηρηθεί, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων θα μπορούσε να φθάσει γύρω στο 50% μέχρι το 2030 Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση Τσιμέντου, CEMBUREAU, τα στοιχεία για το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων, που χρησιμοποιούνται σε κλιβάνους κλίνκερ μεταξύ 1990 και 1998 σε συγκεκριμένες χώρες είχαν ως εξής: Βέλγιο 18%, Γαλλία 52.4%, Ιταλία 4.1%, Πορτογαλία 1.3%, Ισπανία 1%, Σουηδία 2%, Ελβετία 25%, Τσεχία 9.7%, Μεγάλη Βρετανία 20%, Γερμανία 15%, Πολωνία 1.4%.

Παρά το γεγονός, ότι ο άνθρακας είναι η πιο διαδεδομένη μορφή ορυκτού καυσίμου, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο θεωρούνται επίσης παραδοσιακά καύσιμα. Καθώς η παραγωγή απαιτεί αύξηση των ρυθμών της, αντίστοιχη αύξηση καταγράφεται και στις τιμές αυτών των καυσίμων. Στο Σχήμα xx παρουσιάζεται η ετήσια τάση στις τιμές των ορυκτών καυσίμων για τα έτη 1950 - 2008. Σύμφωνα με τον Schneider [37], 2.7 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου παράγονται παγκοσμίως το 2007, όμως μέσα σε δύο χρόνια από τότε το κόστος παραγωγής τσιμέντου έχει σχεδόν διπλασιαστεί λόγω της αύξησης στο κόστος ενέργειας και ηλεκτρισμού. Αν και το κόστος των αποβλήτων ποικίλλει, το κόστος για κάθε μονάδα ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση των αποβλήτων είναι πολύ χαμηλότερο από εκείνο των παραδοσιακών καυσίμων [28], Η αύξηση της αντικατάστασης με εναλλακτικά καύσιμα μπορεί να μην είναι αρκετή για να αντισταθμίσει αυτή την τάση, αλλά σίγουρα συμβάλλει στη μείωση του κόστους παραγωγής.



Εικόνα 6-1 Ετήσια μεταβολή τιμών των παραδοσιακών συμβατικών καυσίμων (1950-2008) [38]

Από την άλλη πλευρά θα πρέπει να σταθμίζονται, επίσης, παράγοντες σχετικά την εφαρμογή της χρήσης εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου. Το κύριο κριτήριο σε μια τέτοια απόφαση είναι το οικονομικό όφελος ύστερα από την στάθμιση των παραγόντων. Η επιλογή του είδους εναλλακτικού καυσίμου σε μια βιομηχανική μονάδα τσιμέντου τις περισσότερες φορές διέπεται και από το είδος της διαθεσιμότητας των αποβλήτων στην αντίστοιχη περιοχή.

Τα περισσότερα απόβλητα απαιτούν κάποιο βαθμό επεξεργασίας ή και συσκευασίας πριν από την τροφοδοσία τους στο κλίβανο, όπως τεμαχισμό ώστε να αποκτήσει λειτουργικό μέγεθος, απομάκρυνση του μη χρήσιμου (βλαβερού) περιεχομένου και ξήρανση σε μια βέλτιστη περιεκτικότητα σε υγρασία, ώστε να αποδίδεται αύξηση της συνολικής παραγωγής ενέργειας κατά την καύση. Αυτό απαιτεί εγκατάσταση του αντίστοιχου μηχανολογικού εξοπλισμού, που μπορεί ανάλογα με το απόβλητο να γίνει εξαιρετικά δαπανηρή. Ο βαθμός της προεπεξεργασίας εξαρτάται από το υλικό, το οποίο θα καθορίσει τελικά το ανώτατο ποσοστό αναπλήρωσης του καυσίμου. Επιπλέον, δεν υπάρχει τρόπος να γνωρίζει κανείς σαφώς τη διάρκεια της διαθεσιμότητας ορισμένων αποβλήτων. Εάν μια πηγή έχει εξαντληθεί ή δεν είναι διαθέσιμη, η ανάγκη για οποιαδήποτε ή για όλες τις μηχανολογικές συσκευές προεπεξεργασίας μπορεί να καταστεί άνευ αντικειμένου.

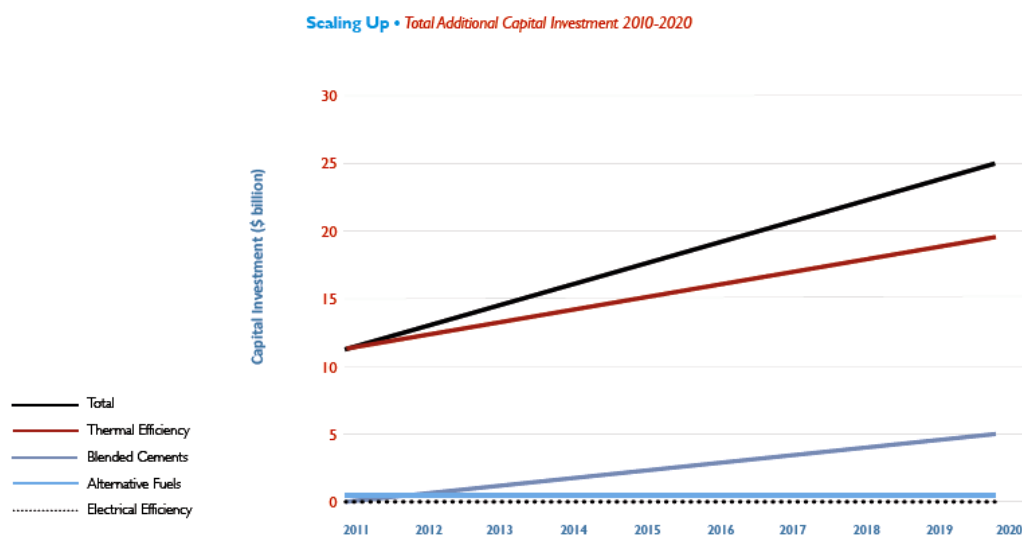
Επίσης, συστήματα τροφοδοσίας και μέτρησης πρέπει να εγκατασταθούν για τη μεταφορά των καυσίμων στη κάμινο και την παρακολούθηση της ποιότητας τους στην είσοδο αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον Lechtenberg [38], ένα πλήθος αυτών των συστημάτων είναι διαθέσιμο στην αγορά με αντίστοιχο κόστος κεφαλαίου, που κυμαίνεται από \$ 600.000 έως και πάνω από \$ 6.000.000 (USD) ανάλογα με την ικανότητα και την ακρίβειά τους. Ακριβής μέτρηση και σταθερή τροφοδοσία είναι ζωτικής σημασίας, αλλά είναι δύσκολο να διατηρηθεί, δεδομένου ότι ορισμένα μείγματα

αποβλήτων είναι συχνά ογκώδη με πυκνότητα 200 kg/m^3 [39]. Ένα άλλο κόστος, που συνδέεται με τον εν λόγω εξοπλισμό είναι το προσωπικό λειτουργίας. Κατάρτιση και παρακολούθηση είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί η συνεχής μεταφορά και ορθή λειτουργία του εξοπλισμού.

Ένα άλλο δυνητικό εμπόδιο στην αξιοποίηση εναλλακτικών καυσίμων είναι η χημική τους σύνθεση, η οποία μπορεί να επηρεάσει πολλά στάδια της βιομηχανικής μονάδας και κατ' επέκταση τα οικονομικά αποτελέσματα της επιχείρησης. Η παρουσία χλωρίου σε πολλά καύσιμα, όταν αντιδρά με νάτριο και κάλιο, σχηματίζει ενώσεις NaCl και KCl . Με την παρουσία περίσσειας χλωρίου, οι αντιδράσεις αυτές τείνουν να δημιουργήσουν μπλοκαρίσματα στους σωλήνες κυκλώνων, που ενδεχόμενα να οδηγήσουν σε διακοπή λειτουργίας κλιβάνου [38]. Δεδομένου, ότι τα ποσοστά παραγωγής αντανakλούν τα οικονομικά αποτελέσματα, κάθε διακοπή στην κάμινο είναι δαπανηρή.

Προκειμένου να επιτευχθεί ετήσια μείωση 900 εκατομμυρίων τόνων CO_2 , που αντιπροσωπεύει 19% μείωση των εκπομπών, απαιτούνται 176 δισεκατομμύρια δολάρια σε δαπάνες κεφαλαίου για πάνω από 10 χρόνια. Μακροχρόνιος στόχος, λοιπόν, είναι η επίτευξη μεγάλων θερμικών αποδόσεων και η υποκατάσταση των καυσίμων.

Η αναβάθμιση της προθέρμανσης εξοικονομεί μεταξύ 0,9 και 2,8 GJ /1 κλίνκερ και κοστίζει περίπου 91 εκατομμύρια δολάρια για ένα εργοστάσιο δυναμικότητας ενός εκατομμυρίου μετρικών τόνων. Η μετάβαση από τον άνθρακα και κωκ σε εγκαταστάσεις φυσικού αερίου κοστίζει 6,5 εκατομμύρια δολάρια ανά 1000000 t δυναμικότητα. Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα μελέτης σχετικά με την αύξηση του κόστους επένδυσης για τα επόμενα χρόνια. Παρατηρείται, πως το κόστος επένδυσης σε εναλλακτικά καύσιμα για την βελτίωση της παραγωγής είναι το μόνο που, συγκριτικά παραμένει σταθερά χαμηλό σε σχέση με την επένδυση στα άλλα τμήματα της παραγωγής για τα επόμενα χρόνια [40].



Εικόνα 6-2 Ανάλυση του κόστους επένδυσης [40]

6.3 Ενέργεια

Η παραγωγή τσιμέντου είναι σημαντικά ενεργοβόρος. Ανά τόνο τσιμέντου καταναλώνονται 3-3,5 GJ θερμικής ενέργειας και 100-120 KWH ηλεκτρικής ενέργειας. Την τελευταία εικοσαετία η ενεργειακή απόδοση της ευρωπαϊκής τσιμεντοβιομηχανίας βελτιώθηκε κατά 30% και σύμφωνα με μελέτη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής τα περιθώρια για περαιτέρω βελτίωση είναι περιορισμένα. Για την ετήσια παραγωγή τσιμέντου στην Ε.Ε. απαιτούνται σήμερα 850.000.000 GJ θερμικής ενέργειας και 30.000.000 MWH ηλεκτρικής ενέργειας [32].

Από την εποχή των πετρελαϊκών κρίσεων η Ευρωπαϊκή Ένωση στράφηκε εξ' ολοκλήρου στη χρήση στερεών καυσίμων (άνθρακας, πετρελαϊκό κωκ και αργότερα εναλλακτικά καύσιμα). Η χρήση υγρών και αερίων καυσίμων είναι κοστολογικά απαγορευτική για την τσιμεντοβιομηχανία. Η χρήση, όμως, εναλλακτικών καυσίμων ή αλλιώς η θερμιδική αξιοποίηση αποβλήτων είναι όχι μόνον εφικτή, αλλά και πολλαπλά ωφέλιμη:

- Μειώνει το ενεργειακό κόστος βελτιώνοντας την ανταγωνιστικότητα της τσιμεντοβιομηχανίας. Σήμερα, κατά μέσον όρο, τα εναλλακτικά καύσιμα καλύπτουν το 18% των αναγκών σε θερμική ενέργεια.
- Συμβάλλει στην εξοικονόμηση φυσικών πόρων. Περί τα 5 εκ. τόνοι άνθρακα ετησίως εξοικονομούνται από τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία.

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων από την τσιμεντοβιομηχανία καλύπτεται πλήρως από Κοινοτική Οδηγία και σε πολλές χώρες εντάσσεται στη διαδικασία διαχείρισης αποβλήτων.

Η απελευθέρωση της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας έχει δώσει θεωρητικά και στην τσιμεντοβιομηχανία την δυνατότητα επιλογής του προμηθευτή, που προσφέρει τους ευνοϊκότερους εκάστοτε όρους. Ίσως η κεντρική και βόρεια Ευρώπη να γεύεται τα οφέλη της απελευθέρωσης, αφού στα δίκτυα μεταφοράς έχουν πρόσβαση πλείονες πάροχοι. Η γεωγραφική θέση της χώρας μας την κρατά πρακτικά απομονωμένη από τα ευρωπαϊκά δίκτυα. Η ιδιωτικά παραγόμενη ενέργεια είναι ανεπαρκής για να ανατρέψει τις μονοπωλιακές συνθήκες της αγοράς. Κατά τις θερμές ημέρες του καλοκαιριού ζητείται από την τσιμεντοβιομηχανία να διακόψει την λειτουργία μηχανημάτων, με ανάλογη απώλεια παραγωγής, για να αντιμετωπιστεί η ανεπάρκεια της διατιθέμενης ενέργειας. Όμως, αντί να πληρώνει η τσιμεντοβιομηχανία για τις καθυστερήσεις στην υλοποίηση ή την απουσία του αναγκαίου ενεργειακού προγράμματος, θα μπορούσε, υπό προϋποθέσεις, να βοηθήσει αποτελεσματικά και συστηματικά στον μετριασμό του προβλήματος. Για παράδειγμα, η μετακίνηση σοβαρής ζήτησης από τις ώρες αιχμής σε ώρες χαμηλής ζήτησης, σε μόνιμη βάση, μπορεί να γίνει από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία με αύξηση των εγκαταστάσεων άλεσης τσιμέντου, ώστε η διεργασία αυτή να πραγματοποιείται εξ ολοκλήρου εκτός ωρών αιχμής.

Ακόμα, θα μπορούσε να γίνει εκμετάλλευση του σοβαρού θερμικού φορτίου των απαερίων, που εκπέμπει στην ατμόσφαιρα ένα εργοστάσιο τσιμέντου. Σήμερα η τεχνολογία προσφέρει την δυνατότητα μετατροπής του μεγαλύτερου μέρους αυτού του φορτίου σε ηλεκτρική ενέργεια, που μπορεί να καλύπτει μέχρι και το 25% των αναγκών του εργοστασίου. Πρόκειται στην ουσία για παραγωγή «πράσινης ενέργειας».

6.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις - περιβαλλοντικά οφέλη

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής τσιμέντου, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) προέρχονται, κυρίως, από δύο πηγές: α) την καύση του άνθρακα, που περιέχεται στα καύσιμα και β) την πύρωση των ασβεστολιθικών ενέσεων και την απομάκρυνση του άνθρακα από αυτές. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η βιομηχανία τσιμέντου χαρακτηρίζεται διεθνώς ως ένας σημαντικός παράγοντας, που συνεισφέρει στις εκπομπές του CO_2 συμβάλλοντας στη συντήρηση του φαινομένου του θερμοκηπίου [36]. Η ποσότητα CO_2 , που εκπέμπεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής κλίνκερ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Σύμφωνα με τους Worrell et al. [36], με τη χρήση καυσίμων αποβλήτων ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων, οι εκπομπές CO_2 μπορούν να μειωθούν κατά 0,1 σε 0,5 kg ανά kg τσιμέντου που παράγεται.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η Ιαπωνία, που παράγει περίπου 480 εκατομμύρια τόνους απορριμμάτων κάθε χρόνο. Τα 400 εκατομμύρια τόνοι απαρτίζονται από βιομηχανικά απόβλητα και το υπόλοιπο αφορά απόβλητα προέλευσης από τους καταναλωτές [41]. Με τη χρησιμοποίηση 25 εκατομμυρίων τόνων ετησίως, ως εναλλακτικά καύσιμα και πρώτες ύλες, η βιομηχανία τσιμέντου της Ιαπωνίας έχει δει μια μείωση 14% των εκπομπών CO_2 . Ο Taniguchi [41] αναφέρει επίσης, ότι κάθε τόνος τσιμέντου, που παράγεται, ισοδυναμεί με πάνω από 188 κιλά αποβλήτων, που εκτρέπονται από τους χώρους υγειονομικής ταφής.

Ένας από τους μείζονες κινδύνους στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία είναι τα βαρέα μέταλλα, που εκπέμπονται κατά την καύση. Δεν είναι όλα τα βαρέα μέταλλα τοξικά και δεν έχουν την ίδια τοξικότητα όλα τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Βάσει των παραπάνω, σε πολλές χώρες υπάρχει διάκριση μεταξύ των κατηγοριών τοξικότητας:

- κατηγορία I: Cd, Hg, Tl
- κατηγορία II: Co, Ni, Se, Te
- κατηγορία III: Pb, Cr, Cu, Pt, V, Sn, Pd, Sb, Mn, Rh.

Τα βαρέα μέταλλα της κατηγορίας I είναι τα πλέον τοξικά από τις υπόλοιπες τρεις κατηγορίες, ενώ της κατηγορίας III είναι τα λιγότερο τοξικά. Οι κύριοι λόγοι εκπομπών στον τσιμεντοκλίβανο είναι είτε οι διαδικασίες σχηματισμού του τσιμέντου από τις πρώτες ύλες είτε η καύση καυσίμων

που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με τα δεδομένα, που μπορούμε να εξάγουμε για την συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων κατά την καύση μπορούμε να διακρίνουμε τρεις κατηγορίες:

- Τα βαρέα μέταλλα χαμηλής πτητικότητας όπως Na, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V και Zn τα οποία ενσωματώνονται στο κλίνκερ σχεδόν 100%, επομένως δεν εμφανίζονται εκπομπές.
- Τα ημιπτητικά βαρέα μέταλλα όπως Tl, Pb και Cd, μεγάλο μέρος των οποίων ενσωματώνεται στο κλίνκερ. Το υπόλοιπο, που δεν έχει ενσωματωθεί στο κλίνκερ αναμένεται να εκπεμφθεί εξ' ολοκλήρου.
- Τα πτητικά βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να ελεγχθούν αποτελεσματικά από τα συστήματα αποκονίωσης. Έτσι, ένα μέρος των πτητικών μετάλλων παραμένει ασταθές και δεν συνδέεται με τα σωματίδια σκόνης. Το σημαντικότερο και μοναδικό παράδειγμα που παρουσιάζει ενδιαφέρον για την τσιμεντοβιομηχανία είναι ο υδράργυρος (Hg).

Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων σε κλιβάνους τσιμέντου υπαγορεύεται επίσης από τον ευρέως κατανοητό όρο της προστασίας του περιβάλλοντος. Το περιβαλλοντικό όφελος προσδιορίζεται αφενός μεν από την εξοικονόμηση των πρωτογενών πηγών ενέργειας και αφετέρου από τον περιορισμό της απόρριψης των αποβλήτων στους αντίστοιχους χώρους διάθεσης ή σε εγκαταστάσεις αποτέφρωσης. Η εφαρμογή των εναλλακτικών καυσίμων σε μία βιομηχανική μονάδα μπορεί να επιτρέψει τη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων προς διάθεση έως και κατά 50%. Οι μονάδες αποτέφρωσης και οι χώροι διάθεσης των αποβλήτων μπορεί να έχουν σημαντικές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επίσης, είναι γνωστό ότι η άντληση των πρωτογενών πηγών ενέργειας επηρεάζει, επίσης, αρνητικά το περιβάλλον.

Οι συνθήκες στις περιστροφικές καμίνους, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία, η μεγάλη ταχύτητα του ρεύματος του αερίου και η μακρά περίοδος αποθήκευσης των σωματιδίων εγγυάται, ότι η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων είναι οικολογικά ασφαλής.

Οι συνθήκες αποτέφρωσης σε κλιβάνους παραγωγής τσιμέντου είναι ιδανικές για την καύση των εναλλακτικών καυσίμων από απόβλητα. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες στους κλιβάνους ανέρχονται στους 1427°C στη ζώνη του υλικού και στους 1627 - 1827°C στη ζώνη της φλόγας. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές, που απαιτούνται για την καύση των μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονανθράκων, την αποχλωρίωση των διοξινών και των φουρανίων που περιέχονται στα εναλλακτικά καύσιμα.

Οι κλίβανοι παραγωγής τσιμέντου βρίσκονται σε συνεχή λειτουργία, γεγονός, που εξασφαλίζει μόνιμες συνθήκες στην αποσύνθεση των υλικών και των καυσίμων, που περιέχονται στην κάμινο. Η υψηλή θερμοχωρητικότητα του φούρνου εξασφαλίζει την πλήρη καύση των καυσίμων ακόμα και στην περίπτωση διακοπής της λειτουργίας του φούρνου, αφού για αρκετά λεπτά η θερμοκρασία συντηρείται πολύ υψηλή.

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία παρουσιάζει πολυάριθμα περιβαλλοντικά οφέλη, όπως [32]:

- 1) μείωση της χρήση των μη ανανεώσιμων, ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας,
- 2) ελαχιστοποίηση των εκπομπών,
- 3) μεγιστοποίηση την ανάκτηση ενέργεια από απόβλητα,
- 4) μεγιστοποιεί την αξιοποίηση παραπροϊόντων ως δευτερογενών καυσίμων

Η καύση αποβλήτων καταργεί την ανάγκη για τη διάθεση της σκωρίας ή τέφρας (όπως τα ανόργανα υποκατάστατα μέρος πρώτων υλών του τσιμέντου). Τα οργανικά συστατικά από τα πιο κοινά εναλλακτικά καύσιμα καταστρέφονται ολοσχερώς μέσω της πυρόλυσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ($> 1450^{\circ}\text{C}$), λόγω μεγάλου χρονικού διαστήματος παραμονής και τέλος λόγω οξειδωτικών συνθηκών στη κάμινο του τσιμέντου. Τα ανόργανα συστατικά συνδυάζονται με τις πρώτες ύλες στη κάμινο και ενσωματώνονται στο τσιμέντο.

Η παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου δημιουργεί εκπομπές περίπου 820 kg CO₂. Αναλυτικά παρουσιάζεται η παραγωγή εκπομπών CO₂ για κάθε φάση παραγωγής στο Πίνακα 5.3. Η παραγωγή 3 δισεκατομμυρίων τόνων τσιμέντου το 2009 υπολογίζεται ότι παρήγαγε το 5% των συνολικών εκπομπών CO₂ από ανθρωπογενείς παράγοντες [43].

Πίνακας 6-2 Παραγωγή εκπομπών CO₂ ανά φάση παραγωγής [37]

Φάση Παραγωγής	Kg CO ₂ /t clinker	Kg CO ₂ /t cement
Ασβεστοποίηση	510	403
Καύση	353	318
Λοιπές (χρήση ηλεκτρικής ενέργειας)		100
Σύνολο	-	820

Η παραγωγή κλίνκερ είναι εξαιρετικά ενεργοβόρος, αφού χρειάζεται περίπου 3,9 gigajoules για κάθε μετρικό τόνο κλίνκερ. Τα πλέον συνηθισμένα καύσιμα στην παραγωγή τσιμέντου είναι ο λιθάνθρακας και το κωκ, από τα οποία προέρχεται και το 90% της απαιτούμενης ενέργειας (Πίνακας 6.3).

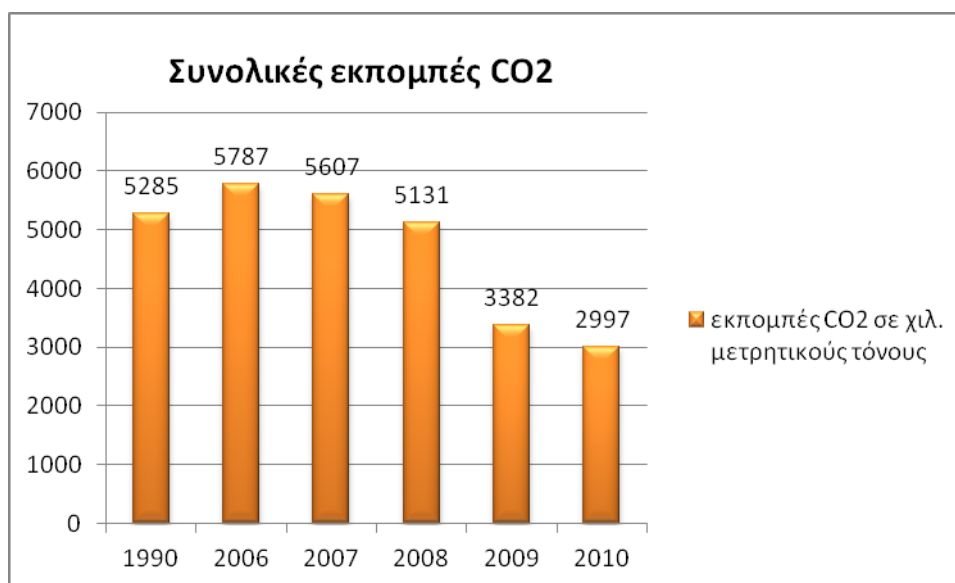
Ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται αρχικά στην άλεση των συστατικών σε περιστροφική κάμινο και στο τέλος της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου. Η παραγωγή εκπομπών CO₂ στα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας αντιστοιχεί στο 79% για το κλίνκερ και μόλις 21% για τα υπόλοιπα

στάδια.

Πίνακας 6-3 εκλύσεις CO₂ από τη χρήση καυσίμων

Πηγή ενέργειας	Ενέργεια που προέρχεται	kg CO ₂ /t κλίνκερ
Άνθρακας	45%	374.4
Petcoke	45%	393.9
Φυσικό αέριο	5%	211.38
Ορυκτά Καύσιμα	3%	273
Όργανικά καύσιμα	2%	-

Το 2009 η ελληνική βιομηχανία τσιμέντου ξεπέρασε τους στόχους της σχετικά με τη μείωση των εκπομπών CO₂ ανά τόνο τσιμέντου. Επιτεύχθηκε μείωση κατά 12,8%, ενώ ο στόχος ήταν 11% (σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990). Το 2010 δεν κατέστη δυνατόν να διατηρηθεί αυτή τη μείωση, η οποία περιορίστηκε στο 8,34%. Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η μεταβολή των εκπομπών CO₂ στην ελληνική τσιμεντοβιομηχανία τα τελευταία χρόνια. Το γεγονός αυτό οφειλόταν σε μεγάλο βαθμό στην αλλαγή των απαιτήσεων στο τρέχον οικονομικό πλαίσιο: υπήρξε αυξημένη ζήτηση τσιμέντου υψηλής αντοχής με μεγάλη αναλογία κλίνκερ. Οι συνολικές εκπομπές μειώθηκαν εξαιτίας της χαμηλότερης παραγωγής, που επέβαλαν οι συνθήκες της ελληνικής αγοράς το 2010.



Εικόνα 6-3 Η συνολική παραγωγή εκπομπών CO₂ στην ελληνική βιομηχανία τσιμέντου (Ηρακλής-Lafarge)

6.5 Περιγραφή υπάρχουσας κατάστασης χρήσης και προοπτικές αντικατάστασης συμβατικών καυσίμων από εναλλακτικά καύσιμα

Οι βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου αποτελούν έναν ακόμα τομέα, όπου υλοποιείται η αξιοποίηση εναλλακτικών καυσίμων. Η χρήση τους ξεκίνησε στις Η.Π.Α. στις αρχές της δεκαετίας του '80, ενώ υπάρχει εμπειρία στην χρησιμοποίηση ελαστικών στην Αυστρία και στη Γερμανία εδώ και σχεδόν 20 χρόνια. Η πρώτη χρήση υγρών εναλλακτικών καυσίμων ξεκίνησε στη Γαλλία το 1989, ενώ των στερεών, όπως το (Solid Recovered Fuel SRF), ξεκίνησε το 1990 στην Αυστρία και στη Γερμανία.

Η μέχρι στιγμής εμπειρία στον ελληνικό χώρο επικεντρώνεται κατά κύριο λόγο στη χρήση της ιπτάμενης τέφρας στις τσιμεντοβιομηχανίες. Ωστόσο, η εταιρεία «TITAN AE» διαθέτει εμπειρία κι από την επιτυχημένη χρησιμοποίηση παλαιών ελαστικών και υγρών αποβλήτων διυλιστηρίων ως εναλλακτικά καύσιμα, ενώ η εταιρεία «ΗΡΑΚΛΗΣ-Lafarge» έχει εκφράσει την πρόθεση να εξετάσει τη χρήση βιομάζας ή και ανακτηθέντος καυσίμου από στερεά αστικά απορρίμματα (SRF) ως καυσίμου υποκατάστασης σε μία από τις υπάρχουσες μονάδες της.

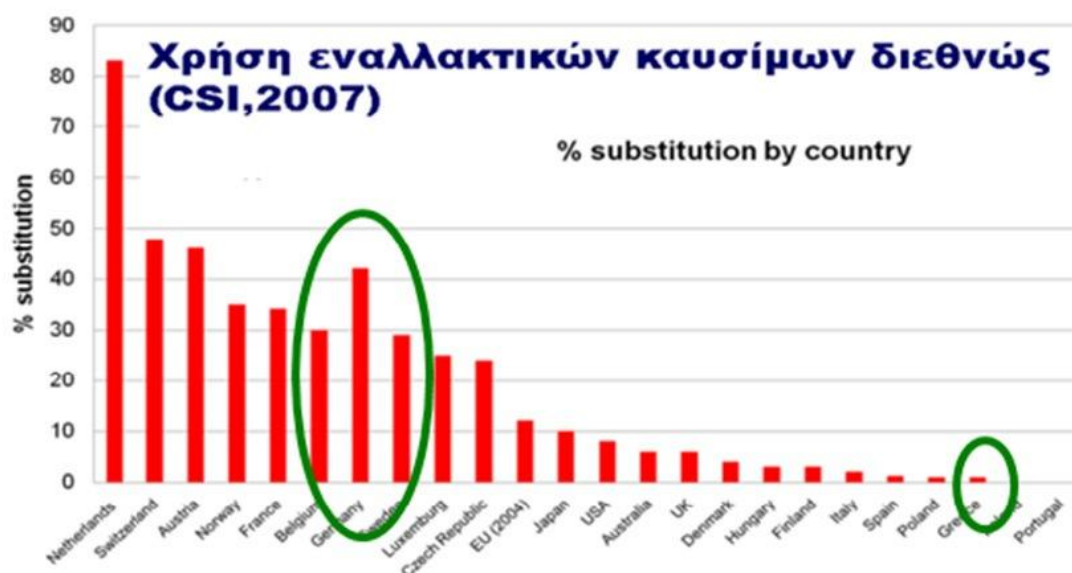
Στην Ελλάδα η εμπειρία στη μικτή καύση έχει ήδη ξεκινήσει από την προηγούμενη δεκαετία με πιλοτικές δοκιμές σε λέβητες βιομηχανικών εγκαταστάσεων (Πίνδος Α.Ε.) αλλά και σε λέβητες κονιοποιημένου καυσίμου (ΑΗΣ Μεγαλόπολης). Σκοπός των δοκιμών μικτής καύσης λιγνίτη και ελαιοπυρηνόξυλου στον ΑΗΣ Μεγαλόπολης ήταν να εξετασθούν όλες οι παράμετροι σχετικά με την εύρεση του ασφαλούς ποσοστού συμμετοχής της βιομάζας στο καύσιμο μίγμα, την επίδραση στη λειτουργία της εγκατάστασης, στη δημιουργία επικαθήσεων, στις εκπομπές ρύπων και στα χαρακτηριστικά της παραγόμενης τέφρας. Στα θετικά του εγχειρήματος αναφέρονται η αξιοποίηση του υφιστάμενου εξοπλισμού, η καύση του συμπληρωματικού καυσίμου χωρίς προβλήματα σε ποσοστό μέχρι και 7% κ.β., η βελτίωση της καύσης του λιγνίτη, η μείωση εκπομπών SO₂, η διατήρηση των εκπομπών NO_x σε τιμές κάτω του επιτρεπόμενου ορίου.

Αξιοποίηση της υπάρχουσας εμπειρίας επιχειρείται σήμερα μέσα από τη συμμετοχή σε ερευνητικά έργα που εστιάζονται στην προσπάθεια υλοποίησης της μικτής καύσης σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς μεγάλης κλίμακας. Η ΔΕΗ ΑΕ και το ΕΚΕΤΑ/ΙΤΕΣΚ χρηματοδοτούνται ήδη από εθνικούς και κοινοτικούς πόρους για την επίδειξη δοκιμών με συμμετοχή των στερών βιοκαυσίμων στο μίγμα έως 5 - 10% της προσδιδόμενης ισχύος [42].

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.

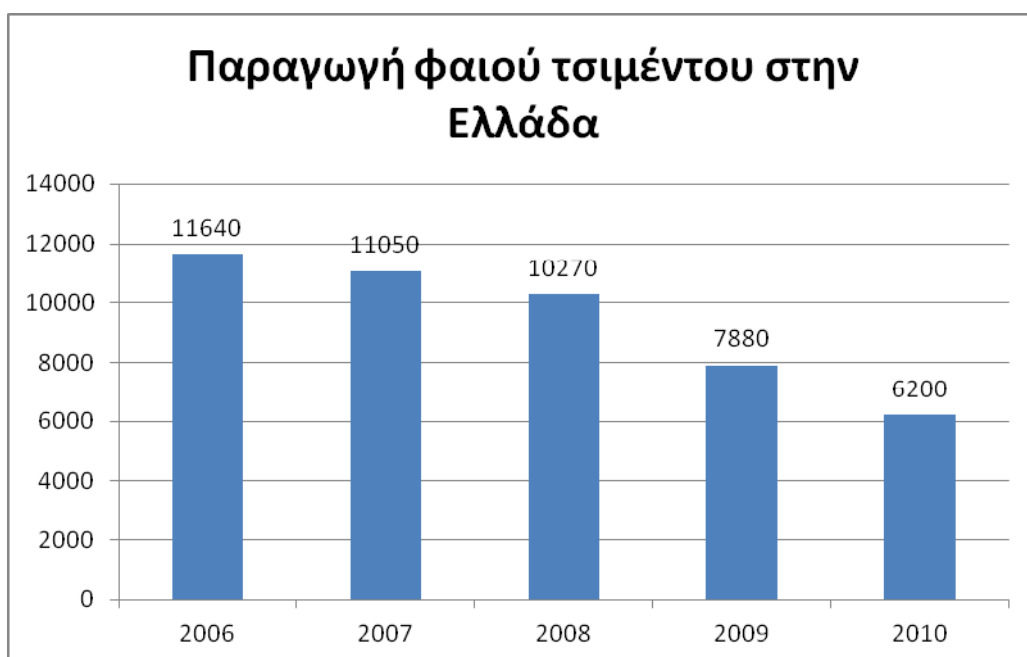
Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σύμφωνα με στοιχεία του 2007 για την τσιμεντοβιομηχανία, η Ολλανδία παρουσιάζει βαθμό υποκατάστασης ορυκτών καυσίμων σε θερμιδική βάση 80%, η Ελβετία 48%, η Αυστρία 46%, η Γερμανία 42%. Στη χώρα μας, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία είναι πολύ μικρής έκτασης και περιορίζεται στην καύση κυρίως

μεταχειρισμένων ελαστικών και λάσπης δεξαμενών διυλιστηρίων (Σχήμα 6.4).



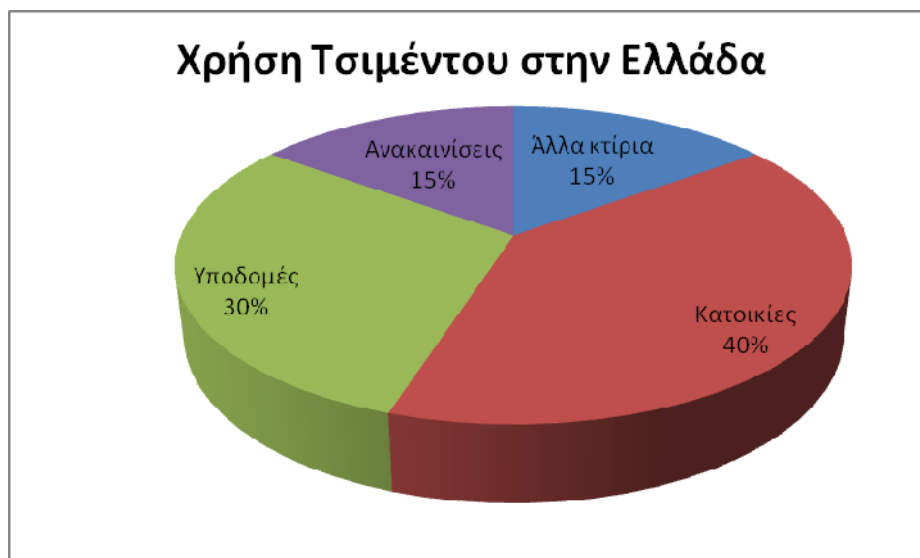
Εικόνα 6-4 Ποσοστό υποκατάστασης συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα σε θερμидική βάση

Το ενδιαφέρον, βέβαια, για την ανάπτυξη της εφαρμογής των εναλλακτικών καυσίμων είναι και συνάρτηση της ζήτησης τσιμέντου. Στη χώρα μας παρατηρείται, ότι η παραγωγή φαιού τσιμέντου έχει μειωθεί σημαντικά, σχεδόν στο μισό, από το 2006 μέχρι το 2010 (Σχήμα 6.5). Αυτό οφείλεται στην σημαντική μείωση της οικοδομής λόγω έλλειψης ρευστότητας των τραπεζών και αφετέρου στο «πάγωμα» σημαντικών κατασκευαστικών έργων υποδομών λόγω της οικονομικής κρίσης [40].



Εικόνα 6-5 Παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα [39]

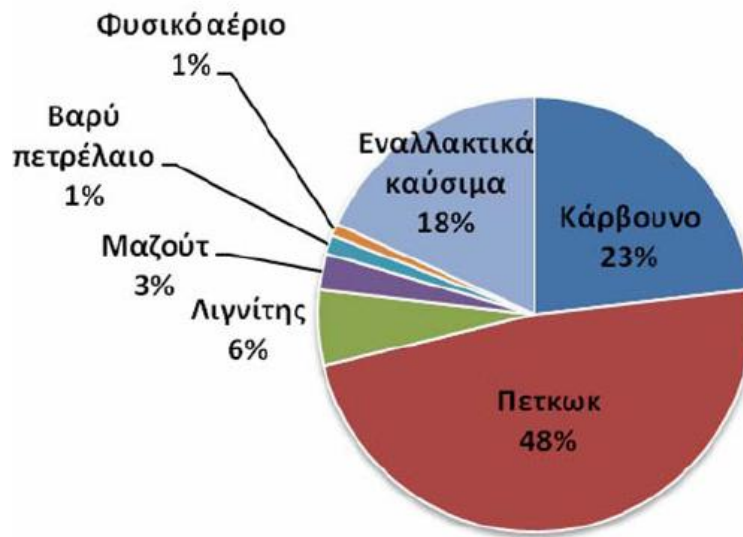
Ο προορισμός της παραγωγής τσιμέντου φαίνεται στο Σχήμα 6.6. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό κατέχει η οικοδομή με ποσοστό 40%, ενώ τα βασικά έργα υποδομής κατέχουν το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό της τάξεως του 30%.



Εικόνα 6-6 Χρήση τσιμέντου στην Ελλάδα [39]

Δυστυχώς στην Ελλάδα οι μηχανισμοί συγκέντρωσης και κατάλληλης προετοιμασίας των εναλλακτικών καυσίμων υπολειτουργούν. Η γραφειοκρατική διαδικασία αδειοδότησης για την καύση κάθε αποβλήτου περνά μέσα από αποφάσεις της τοπικής αυτοδιοίκησης, όπου τα κριτήρια είναι συνήθως έχουν να κάνουν με τη τοπική κοινωνία και τα τυχόν θιγόμενα συμφέροντα. Η, πολλές φορές, παραπλανημένη κοινή γνώμη, με την καλλιεργούμενη καχυποψία για τις πρωτοβουλίες της βιομηχανίας, βγάζει κραυγές διαμαρτυρίας, που μεγεθύνονται και επιτείνονται από τα ΜΜΕ. Αν αναλογιστεί κανείς, για παράδειγμα, τα 2 εκατομμύρια τόνους υγρών και στερεών καταλοίπων των 3.500 χιλιάδων ελληνικών ελαιοτριβείων, που πάνε κάθε χρόνο σε χωματερές και ποτάμια, τότε είναι φανερό πόσες δυνατότητες υπάρχουν για την αξιοποίηση των εναλλακτικών καυσίμων.

Αντίθετα, στην Ευρώπη η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία εδώ και μερικές δεκαετίες έχει αποδειχτεί εφαρμόσιμη μέθοδος υποκατάστασης των συμβατικών [42].



Εικόνα 6-7 Καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου [39] CEMBUREAU 2009

Χώρες με υψηλή περιβαλλοντική συνείδηση, όπως είναι η Γερμανία, η Αυστρία, η Γαλλία και η Ελβετία έχουν επιτύχει πολύ μεγάλα ποσοστά υποκατάστασης που υπερβαίνουν το 25%. Υπάρχουν, δε, ανά τον κόσμο πολλά εργοστάσια όπου το ποσοστό υποκατάστασης πρωτογενών καυσίμων φθάνει ή και ξεπερνά το 70%. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χώρας με πολύ υψηλή υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία είναι η Γερμανία. Τέτοια παραδείγματα χωρών αποτελούν την απόδειξη για την βιωσιμότητα της εφαρμογής μεθόδων χρήσης εναλλακτικών καυσίμων στην βιομηχανία και για την απόδοση της παραγωγής, αφού όπως είναι γνωστό η Γερμανία αποτελεί την «ατμομηχανή» της βιομηχανικής παραγωγής εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης [43].

7ο Κεφάλαιο Συμπεράσματα

7.1 Συμπεράσματα βάσει διεθνούς πρακτικής

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων, πρακτικά δηλαδή η καύση αποβλήτων αποτελεί θέμα που απασχολεί τις τελευταίες δεκαετίες την βιομηχανία. Η μελέτη των δευτερογενών καυσίμων, όπως λέγονται εξαιτίας των ιδιαίτερων συνθηκών καύσης στις καμίνους παραγωγής κλίνκερ, είναι ιδιαίτερης σημασίας. Με την πάροδο των ετών το θέμα της αξιοποίησης από την τσιμεντοβιομηχανία των εναλλακτικών καυσίμων γίνεται ολοένα και πιο επίκαιρο και σοβαρό με επιδράσεις που φτάνουν όχι μόνο στο επίπεδο του βιομηχανικού ενδιαφέροντος αλλά και στο επίπεδο του ευρύτερου κοινωνικού ενδιαφέροντος. Πλέον μία περιβαλλοντικά ορθή διάθεση βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων στα αναπτυγμένα βιομηχανικά κράτη περιλαμβάνει

οπωσδήποτε τη χρήση της δυνατότητας που προσφέρει η τσιμεντοβιομηχανία ως προς την καύση εναλλακτικών καυσίμων.

Ένας από τους κύριους συντελεστές του κόστους παραγωγής στην βιομηχανία τσιμέντου είναι η καύσιμη ύλη που χρησιμοποιείται για την έψηση των πρώτων υλών. Υπολογίζεται ότι η ενέργεια που απαιτείται κατά την παραγωγή κλίνκερ είναι 3350 - 4200 MJ/kg και η συμμετοχή του καυσίμου στην διαμόρφωση του κόστους είναι περίπου στο 30%. Στην πορεία των ετών η τσιμεντοβιομηχανία κατέληξε να χρησιμοποιεί κατά κύριο λόγο ως καύσιμο τον άνθρακα και τον πετρελαϊκό οπτάνθρακα.

Η αξιοποίηση των εναλλακτικών καυσίμων στις μονάδες παραγωγής κλίνκερ είναι ιδιαίτερης σημασίας και θα μπορούσε να τύχει ευρύτερης εφαρμογής εξαιτίας των συνθηκών στη περιστροφική κάμινο, αφού εκεί επικρατούν ευνοϊκότερες συνθήκες συγκριτικά με άλλα είδη βιομηχανικής παραγωγής. Οι συνθήκες που αναφέρονται ως ευνοϊκές είναι:

- Η υψηλή θερμοκρασία καύσης
- Ο ικανοποιητικός χρόνος παραμονής
- Η δέσμευση των προϊόντων καύσης στο τελικό προϊόν
- Οι συνθήκες καύσης (οξειδωτικές συνθήκες)
- Η σταθερότητα και ο έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας
- Η συνεχής λειτουργία

Τα οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου γενικά συνοψίζονται ως εξής:

- Αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων και εξοικονόμηση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.
- Μείωση των αερίων εκπομπών στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής τους. Ειδικότερα, παρατηρείται μείωση των εκπομπών CO₂ αν αυτά οδηγηθούν στο κλίβανο παραγωγής κλίνκερ αντί να αποτεφρωθούν στις αντίστοιχες εγκαταστάσεις.
- Μείωση του κόστους παραγωγής και βελτίωση της ανταγωνιστικότητας του βιομηχανικού κλάδου

Η μελέτη της εφαρμογής στην τσιμεντοβιομηχανία των εναλλακτικών καυσίμων λαμβάνει υπόψη την παράμετρο του κόστους ενέργειας, ως εξαιρετικής σημασίας με κριτήριο την μείωση του κόστους παραγωγής. Η έως τώρα εφαρμογή έχει δείξει πως η χρήση αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα είναι οικονομικά δικαιολογημένα, αφού η χρήση τους συμβάλει στη μείωση του κόστους παραγωγής τσιμέντου. Το κόστος της ενέργειας αντιπροσωπεύει 30-40% του συνολικού κόστους της

παραγωγής τσιμέντου και σε συνδυασμό με την αύξηση των τιμών του ορυκτού άνθρακα τα τελευταία χρόνια, η υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικά θα μπορούσε να δράσει θετικά. Σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζουν για κάθε βιομηχανική μονάδα παράμετροι τοπικής φύσεως, όπως το κόστος μεταφοράς των εναλλακτικών καυσίμων από την πηγή, το κόστος εγκατάστασης του αντίστοιχου μηχανολογικού εξοπλισμού, το κόστος εργασίας και της σχετικής ειδίκευσης του προσωπικού κ.α. Είναι δύσκολο λοιπόν ως προς την συμβολή στο κόστος παραγωγής να δοθεί μία σχετική σύγκριση των εναλλακτικών καυσίμων, αφού σε κάθε περίπτωση παράμετροι όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω επηρεάζουν σημαντικά τόσο την απόφαση ως προς το είδος του εναλλακτικού καυσίμου που θα επιλεγεί όσο και το ποσοστό υποκατάστασης τους στο συμβατικό καύσιμο.

Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων έχει θετική συμβολή στο περιβάλλον. Η αποφυγή του να οδηγηθούν σε μονάδες αποτέφρωσης τα υλικά αυτά απαλλάσσει το περιβάλλον από υψηλές εκπομπές CO₂, οι οποίες αντίστοιχα στην κάμινο παραγωγής εμφανίζονται μειωμένες. Εμμέσως λοιπόν είναι σημαντική η συμβολή στο περιορισμό του παγκόσμιου περιβαλλοντικού προβλήματος του «φαινομένου του θερμοκηπίου».

Επίσης είναι σαφές πως το όφελος που προκύπτει από την ανάπτυξη εφαρμογών εναλλακτικών καυσίμων στην βιομηχανία τσιμέντου έχει επιδράσεις σε ευρύτερο κοινωνικό επίπεδο και γι αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας και τα επόμενα χρόνια το ενδιαφέρον της έρευνας θα στραφεί ακόμα πιο έντονα προς αυτή την κατεύθυνση.

Βιβλιογραφία

- 1 Μάρακας Χαρίδημος, Στερεά απόβλητα διυλιστηρίου και ηλεκτροκινητική επεξεργασία ελαιώδους λάσπης, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004
- 2 Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων: υπουργείο περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής. Κατάλογος αποβλήτων σύμφωνα με το παράρτημα της απόφασης 2000/532/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί με τις αποφάσεις 2001/118/ΕΚ, 2001/119/ΕΚ και 2001/573/ΕΚ.
- 3 Στούρνας Ε., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- 4 Γεωργιάδου Ε., Δοντάς Σ., Δρίβας Σ., Ζαφειρόπουλος Π., Καραχάλιος Ε., Κομηνός Ξ., Κωνσταντοπούλου Σ., Μουρελάτου Ε., Πινότση Δ., Ραντίν Λ., *Μελέτη εκτίμησης επαγγελματικού κινδύνου στον κλάδο προϊόντων διύλισης πετρελαίου*. ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε, Αθήνα, 2008
- 5 Παπαστάθη Κ., *Πετρέλαιο - Διύλιση και προϊόντα*. ΤΕΙ Δ. Μακεδονίας, Πτυχιακή εργασία, Κοζάνη, 2009
- 6 Orszulik S.T., Environmental technology in the oil industry. Springer, 2008
- 7 Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές. Αθήνα, 2001
- 8 Βούδριας Ε.Α., *Τεχνολογία και διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων*. Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, 2001
- 9 Means J.L., Smith L.A., Nehring K.W., Brauning S.E., Gavaskar A.R., Sass B.M., Wiles C.C, Mashni C.I., *The Application of Stabilization / Solidification to Waste Materials*. Lewis Publishers (& CRC Press), Florida, 1995
- 10 Karnavos N. and Rafaelidis A., *Refinery Oil Sludge Management*. Proceedings: 6th International Conference of Environmental Science and Technology, Samos, Greece, pp. 277 - 286, 1999
- 11 *CONCAWE Report 1/95*, Oil refineries waste disposal methods, quantities and cost survey. 1993
- 12 *KYA 14312/1944/2000 συμπληρωματικά της KYA 113944/1944/1997 που αναφέρεται στον Εθνικό Σχεδιασμό για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων*.
- 13 Karamalidis A.K. and Voudrias E.A., *The effect of stabilization / solidification on heavy metal leaching from oil refinery sludge*. Proceedings: 8th International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, Vol. V, pp. 313 - 320, 2001

- 14 Propst T.L., Lochmiller R.L., Qualls C.W., McBee Jr. and K., *In situ (me- socosm) assessment of immunotoxixity risks to small mammals inhabiting petrochemical waste sites. Chemosphere, 38, pp. 1049 - 1067, 1999*
- 15 Γαζιδέλη Ε., *Βιομηχανική οικολογία στην παραγωγή τσιμέντου, Εναλλακτικές πρώτες ύλες και καύσιμα στη βιομηχανία του τσιμέντου, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Αθήνα, 2007*
- 16 Ισαακίδης Α., *Ελληνικό και κοινοτικό θεσμικό πλαίσιο για τη διαχείριση αποβλήτων. Διαδικασία εφαρμογής του στην περίπτωση διάθεσης αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία, ΤΕΕ, Αθήνα, 2000*
- 17 Σαλαπάτας Γ., *Χρήση εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012*
- 18 Γαλανούλης Ε. *Εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία, Α.Ε. Τσιμέντων TITAN, 2000*
- 19 Κολοβός Κ., *Η χρήση δευτερογενών υλικών και καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Αθήνα, 2007*
- 20 Μαντζαβά Γ., *Το θεσμικό πλαίσιο και ο εθνικός σχεδιασμός για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων, ΥΠΕΚΑ*
- 21 Μ. Οξενκιούν - Πετροπούλου *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1999*
- 22 Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.*
- 23 Μουμτζής Ι., Σαζού Δ., *Ηλεκτροχημεία, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1997*
- 24 Cembureau, *Environmental benefits of using alternative fuels in cement production.*
- 25 Emad Benhelal, Gholamreza Zahedi, Ezzatollah Shamsaei, Alireza Bahadori, *Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry, Elsevier, October 2012*
- 26 Nuria Husillos Rodríguez, Sagrario Martínez-Ramírez, Maria Teresa Blanco-Varela, Shane Donatello, Manel Guillem, Joan Puig, Carla Fos, Enric Larrotcha, Josep Flores, *The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production, Elsevier, March 2013*
- 27 Wendell de Queiroz Lamas, Jose Carlos Fortes Palau, Jose Rubens de Camargo, *Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse, Elsevier,*

- 28 *K. Γκίζας, Ο ρόλος της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας στη διάθεση των παλαιών ελαστικών αυτοκινήτων, Πρακτικά Ημερίδας ΤΕΕ “Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών και επικίνδυνων αποβλήτων”, Αθήνα (Οκτώβριος 2000)*
- 29 *A. Κατσιάμπουλας, υπεύθυνος τεχνολογίας περιβάλλοντος κλάδου τσιμέντου Ελλάδας, Τιτάν, Διαχείριση CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία, Κοζάνη 2008*
- 30 *E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bochenczyk, M. Sama, Use of alternative fuels in the Polish cement industry, Applied Enetox, 74, 2003, 101-111*
- 31 *C. Greco, G. Picciotii, R. B. Greco, and G. M. Ferreira, Fuel Selection and Use, Innovations in Portland Cement Manufacturing (Chap. 2.5), Skokie, Portland Cement Association, 2004*
- 32 *H. Πανάρας, Η ενεργειακή επάρκεια και η περιβαλλοντική προστασία από την σκοπιά της τσιμεντοβιομηχανίας, Συμπόσιο για την Ενέργεια του Ελληνικού Κέντρου Ευρωπαϊκών Μελετών και Ερευνών, Αθήνα, 2009*
- 33 *E. Γαλανούλης, Εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία, Ημερίδα ΤΕΕ, Αθήνα, Οκτώβριος 2000*
- 34 *N. Λιάπης, Βιοκαύσιμα στην Ελλάδα, Ημερίδα ΚΑΠΕ, Αθήνα. Απρίλιος 2010*
- 35 *P. Cordwell, Handling Alternative Fuels, World Cement 37 (10), 2006, 31-36*
- 36 *E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, and L. O. Meida., Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry, Annu. Rev. Energy Environ (26), 2001, 303-329*
- 37 *M. Schneider, Market Situation Regarding the Future Of Concrete - Global Indicators, Technical Developments and Cost Trends - The market for cement, Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Plant and Precast Technology 75 (2), 2009*
- 38 *D. Lechtenberg, The Use of Alternative Fuels in the Cement Industry of Developing Countries - an opportunity to reduce production costs. Cement International 7 (2), 2009, 66- 70*
- 39 *F. W. Willitsch, G. Sturm, Processing and Handling Alternative Fuels in the Cement Industry. ZKG International 55 (10), 2002, 62-69*
- 40 *M. Stanley Cullinen, Cement, Primer Report, March 2011*
- 41 *M. Taniguchi, The Metamorphosis from Manufacturing to Ecofacturing of Cement Industry, Kami pagiky5shi 44 (4), 2001, 68-77.*

- 42 Έκθεση Αειφορίας στην Ελλάδα, Ηρακλής – Lafarge, 2010
- 43 Α. Κοκόσης, Δίκτυα Επιχειρήσεων, Ε.Μ.Π., 2009
- 44 D.A. Dando, D.E. Martin, A guide for reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations, CONCAWE, Brussels, November 2003
- 45 Foster Wheeler Italiana (FWI), Έργο εκσυγχρονισμού-αναβάθμισης διυλιστηρίου Ελευσίνας ΕΛΠΕ, Ιούνιος 2007
- 46 Directive 2000/76/EC of the European Parliament and the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.
- 47 Καθηγητής Κώστας Τσακαλάκης, Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος, ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών μεταλλείων-Μεταλλουργών, τομέας μεταλλουργίας και τεχνολογίας υλικών, εργαστήριο εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, Αθήνα, Μάιος 2010
- 48 Gordon McKay (2002), Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review, Chemical Engineering Journal, vol. 86, p. 343-368.
- 49 Εταιρεία Συμβούλων EXERGIA S.A. (2008), THE ALTERNATIVE FUELS IN GREEK CEMENT INDUSTRY, Ημερίδα, Αθήνα, 13.12.2007.
- 50 <https://diavgeia.gov.gr/> Απόφαση τροποποίησης της υπ. αρ. 143380 / 5-11-07 Απόφασης Έγκρισης Περιβαλλοντικών Όρων (όπως έχει τροποποιηθεί με τις υπ' αρ. πρωτ. 162308 / 25-5-2009 και 170166 / 25-1-2011 ΑΕΠΟ) του εργοστασίου παραγωγής και διάθεσης τσιμέντων της Α.Ε. ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΤΙΤΑΝ, το οποίο είναι εγκατεστημένο στη θέση Καμάρι της κοινότητας Στεφάνης, του Ν. Βοιωτίας, λόγω αξιοποίησης επιπλέον εναλλακτικών υλών και καυσίμων. (ΑΔΑ:ΒΕΖΔΖ0-7Α7)