



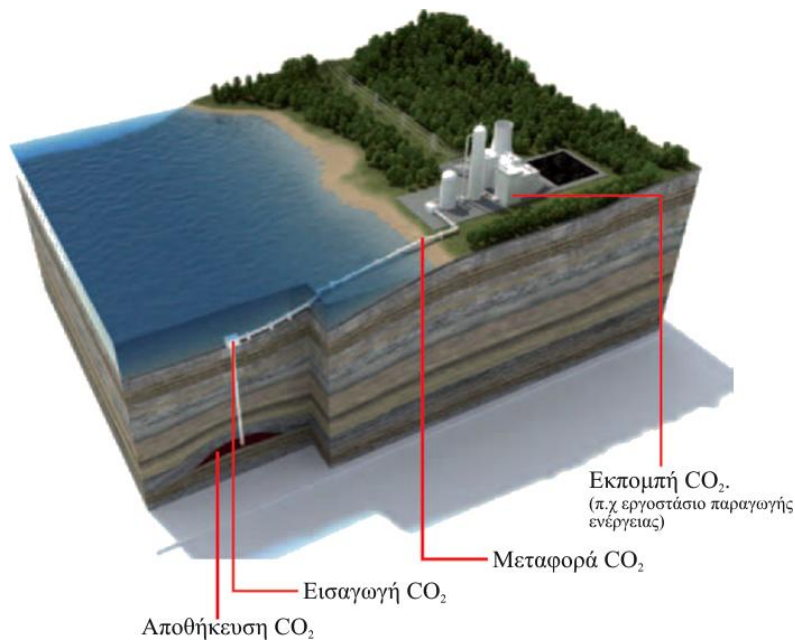
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εργαστήριο Μεταλλουργίας

ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καραλής Κωνσταντίνος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Άνθμος Ξενίδης

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2010



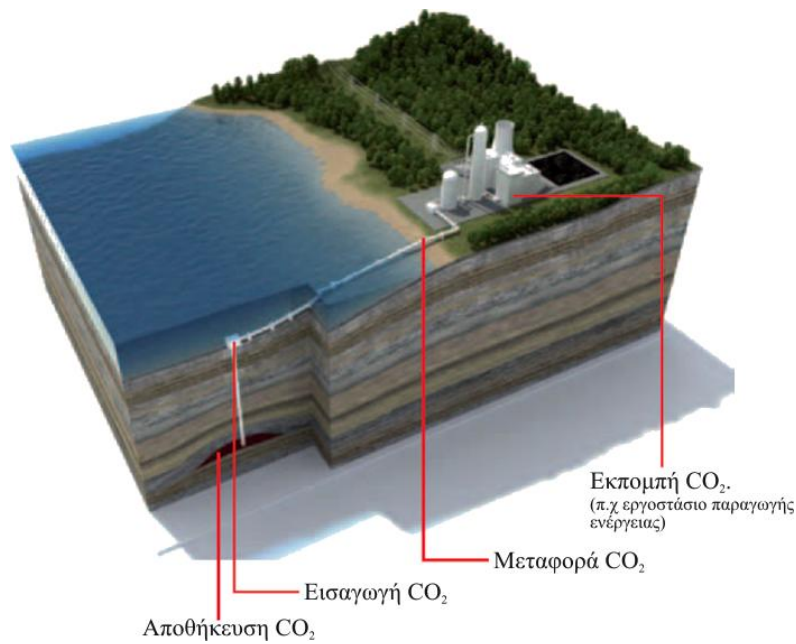
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εργαστήριο Μεταλλουργίας

ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καραλής Κωνσταντίνος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Άνθιμος Ξενίδης

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Ξενίδης Άνθιμος

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Περράκη Θεοδώρα

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Παπασιώπη Νυμφοδόρα

Επ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

Περίληψη

Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα οφείλεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων. Μια τεχνολογία η οποία μπορεί να συνεισφέρει στην μείωση των εκπομπών CO₂ είναι η επί τόπου ορυκτολογική δέσμευση (σε γεωλογικούς σχηματισμούς), ή η εκτός τόπου (ex situ) ορυκτολογική δέσμευση ελεγχόμενη σε εργοστασιακούς αντιδραστήρες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία προτείνεται η χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τους λιγνιτικούς σταθμούς καύσης λιγνίτη η οποία περιέχει περίπου 39% οξείδιο του ασβεστίου (CaO), για τη δέσμευση CO₂ μέσω της υδατικής ενανθράκωσης. Οι παράμετροι οι οποίοι εξετάστηκαν ήταν η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στον βαθμό ενανθράκωσης. Αρχικά έγινε ο χαρακτηρισμός της ιπτάμενης τέφρας, και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές δέσμευσης και ο χαρακτηρισμός των προϊόντων της. Μελετήθηκαν οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα συμπεριλαμβανομένων της θερμοκρασίας (25-200 °C) και της πίεσης (1-15bar). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν διαπιστώθηκε ο πλήρης μετασχηματισμός του περιεχόμενου CaO σε CaCO₃. Η μέγιστη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε C υπολογίστηκε σε 6% η οποία επετεύχθη σε θερμοκρασία 200°C και με μερική πίεση CO₂ ίση με 15bar. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 162kg CO₂ ανά τόνο ιπτάμενης τέφρας ή 1tn CO₂ μπορεί να δεσμευτεί από 6,1tn ιπτάμενης τέφρας.

Τέλος, έγινε μια εκτενής ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας σε ερευνητικές προσπάθειες που αφορούν το ευρύτερο αντικείμενο της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από ορυκτά και του εξειδικευμένου που αφορά στη δέσμευση του CO₂ από ιπτάμενη τέφρα.

Abstract

The increasing CO₂ concentration in the Earth's atmosphere, mainly caused by fossil fuel combustion, has led to concerns about global warming. A technology that could possibly contribute to reducing carbon dioxide emissions is the in-situ mineral sequestration (long term geological storage) or the ex-situ mineral sequestration (controlled industrial reactors) of CO₂.

In the present study, we propose to use coal combustion fly-ash, that contains about 39 wt.% of lime (CaO), to sequester carbon dioxide by aqueous carbonation. The examined parameters were the effect of pressure and temperature in the carbonation degree. Initially became the characterization of flying ash and finally the experiments of carbon dioxide sequestration and the characterization of their products. Also were studied the main parameters that determine the carbonation efficiency and the effect of pressure (1-15bar) and temperature (25-200°C). The qualitative comparison of reactants and products revealed a complete CaO–CaCO₃ conversion.

The maximum percentage of C was calculated 6% which was achieved in temperature 200°C and with partial pressure of CO₂ 15bar.

This experimental study demonstrates that 1 ton of fly-ash could sequester up to 162kg of CO₂, or 6,1ton of fly-ash per ton of CO₂ sequestered.

Finally, became an extensive examination of international bibliography in inquiring efforts that concern the wider object of engagement of carbon dioxide sequestration by minerals and specialized that concerns the sequestration of CO₂ from flying ash.

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών – Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2009-2010.

Κατ' αρχάς νιώθω την επιθυμία να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Άνθιμο Ξενίδη, για την ανάθεση και επίβλεψη της εργασίας, την καθοδήγηση, τις εύστοχες παρατηρήσεις και τις χρήσιμες συμβουλές που προσέφερε, χωρίς τις οποίες η περάτωση της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, κ. Θεοδώρα Περράκη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, και κ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Στο σημείο αυτό οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Γεώργιο Μπάρτζα, Δρ. Μηχανικό Μεταλλείων Μεταλλουργών και μέλος του προσωπικού του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, ο οποίος μου έδωσε σημαντικές συμβουλές και υποδείξεις όσον αφορά το πειραματικό μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας αλλά και με υποστήριξε σε καθημερινή βάση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Θεόδωρο και Φωτεινή για την πολύτιμη συνεισφορά τους, μεταξύ άλλων και για την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου. Φυσικά, τα αδέρφια μου Νίκος και Όλγα αποτέλεσαν πάντα σημαντικό στήριγμα στις προσπάθειες μου δείχνοντας πάντα αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη.

Κωνσταντίνος Καραλής

Πίνακας Περιεχομένων

1	Διοξείδιο του άνθρακα.....	1
1.1	Ανάγκη για μείωση CO ₂	1
1.2	Κλιματολογικές αλλαγές.....	2
1.3	Αντιμετώπιση της αύξησης του CO ₂ (πρωτόκολλο του Κιότο).....	3
1.4	Φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	5
1.4.1	Μηχανισμός.....	6
1.4.2	Αέρια θερμοκηπίου.....	6
1.4.3	Πηγές εκπομπής.....	7
1.4.4	Επίδραση ανθρωπογενούς δραστηριότητας.....	8
1.4.5	Στόχοι της Ελλάδας για τη μείωση αερίων θερμοκηπίου.....	10
1.5	Όξινη βροχή.....	10
2	Μέθοδοι δέσμευσης, αποθήκευσης και μεταφοράς CO ₂	12
2.1	Εισαγωγή.....	12
2.2	Γεωλογική δέσμευση (Geological sequestration).....	15
2.2.1	Αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου.....	16
2.2.2	Αποθήκευση σε ταμιευτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί και σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους ...	17
2.2.3	Αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα (ECBMR) .	18
2.3	Δέσμευση σε ωκεανούς (Ocean sequestration).....	19
2.4	Βιολογική δέσμευση (Biological sequestration).....	21
2.5	Ενανθράκωση για οικονομία υδρογόνου.....	22
2.6	Ορυκτολογική δέσμευση.....	22
2.6.1	Προηγούμενες μελέτες.....	30
2.7	Μεταφορά.....	36

3	Μηχανισμοί ορυκτολογικής δέσμευσης ιπτάμενης τέφρας.....	37
3.1	Διάλυμα νερού και ιπτάμενη τέφρα	37
3.2	Διαλύματα άλατος και ιπτάμενη τέφρα.....	40
3.3	Ενέργεια ενεργοποίησης	41
3.4	Βιβλιογραφική ανασκόπηση	41
4	Εργαστηριακές δοκιμές	46
4.1	Εισαγωγή.....	46
4.2	Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	46
4.2.1	Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF).....	47
4.2.2	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	49
4.2.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	50
4.2.4	Υπέρυθρη φασματομετρία (Infrared spectrometry, IR).....	51
4.2.5	Κοκκομετρική ανάλυση.....	52
4.2.6	Προσδιορισμός ολικού C και S (LECO)	52
4.2.7	Ξήρανση – απώλεια πύρωσης.....	53
4.2.8	Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG).....	54
4.2.9	Δοκιμή τοξικότητας (TCLP).....	54
4.2.10	Διαδοχικές εκχυλίσεις.....	55
4.2.11	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)	57
4.2.12	Ελεύθερο CaO (CaO _f).....	58
4.3	Πειραματική διάταξη	59
4.4	Πειραματική διαδικασία.....	60
5	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού ιπτάμενης τέφρας	62
5.1	Εισαγωγή.....	62
5.2	Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας.....	62
5.2.1	Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF).....	63
5.2.2	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)	64
5.2.3	Ελεύθερο CaO (CaO _f).....	66
5.2.4	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	67

5.2.5	Ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	67
5.2.6	Υπέρυθρη φασματομετρία (Infrared spectrometry, IR).....	71
5.2.7	Κοκκομετρική ανάλυση.....	72
5.2.8	Προσδιορισμός ολικού C και S	73
5.2.9	Ξήρανση – Απώλεια πύρωσης.....	73
5.2.10	Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA – DTG).....	73
5.2.11	Δοκιμή τοξικότητας (TCLP).....	74
5.2.12	Διαδοχικές εκχυλίσεις.....	75
6	Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών	77
6.1	Βαθμός ενανθράκωσης.....	77
6.1.1	Προσδιορισμός ολικού C και S (LECO)	77
6.1.2	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	80
6.1.3	Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG).....	86
6.1.4	SEM	86
6.1.5	Υπέρυθρη φασματομετρία (IR)	93
6.2	Εκχυλισιμότητα ενανθρακωμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας.....	93
6.2.1	Ικανότητα εξουδετέρωσης οξέως (ANC)	93
6.2.2	Χημικές αναλύσεις υδατικής φάσης.....	95
6.2.3	Δοκιμή τοξικότητας TCLP	99
7	Σύνοψη συμπερασμάτων	101
7.1	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	102
8	Βιβλιογραφία	103

1 Διοξείδιο του άνθρακα

1.1 Ανάγκη για μείωση CO₂

Ο 20^{ος} αιώνας, είναι ο αιώνας της άκρατης εκμετάλλευσης των φυσικών πόρων και του περιβάλλοντος από τον άνθρωπο, η οποία σηματοδοτεί, την έναρξη μιας νέας περιόδου στην ιστορία της γης. Ο άνθρωπος συνετέλεσε στην αλλαγή της σύστασης της ατμόσφαιρας με συνέπεια τις σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, στα οικοσυστήματα και σηματοδοτεί τη μείωση της βιοποικιλότητας.

Οι επιστήμονες ανακαλύπτουν ότι όχι μόνο το προστατευτικό στρώμα του όζοντος ελαττώνεται τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, αλλά αυξάνουν μονότονα και με ανησυχητικό ρυθμό οι συγκεντρώσεις αερίων, που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του 'θερμορρυθμιστικού' συστήματος του πλανήτη. Τα αέρια αυτά είναι το διοξείδιο του άνθρακος (CO₂), το μεθάνιο (CH₄) και το υποξείδιο του αζώτου (N₂O).

Σε ότι αφορά το CO₂, CH₄ και N₂O, το ζήτημα αποδεικνύεται εξίσου σοβαρό γιατί αυτά διατηρούν τη μέση θερμοκρασία του πλανήτη μας περίπου στους 15°C.

Η ιδιαιτερότητα που έχουν αυτά τα αέρια είναι ότι απορροφούν τη θερμική εκπομπή της γης και την εμποδίζουν να ψυχθεί προς το διάστημα. Αυτό το 'θερμορρυθμιστικό' φαινόμενο επεκράτησε να λέγεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου, γιατί τα αέρια του θερμοκηπίου, αόρατα, εμποδίζουν τη γη να ψυχθεί. Το CO₂ συμμετέχει στο συνολικό φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 60% περίπου και το μεθάνιο κατά 20%. Το CO₂ ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από τις πάσης φύσεως καύσεις των ορυκτών καυσίμων, το CH₄ προέρχεται από την κτηνοτροφία και άλλες οικολογικές και μη διαδικασίες και το N₂O προέρχεται από τα αζωτούχα λιπάσματα.

Η Ευρωπαϊκή κοινότητα έχει ως στόχο να κρατήσει την αύξηση θερμοκρασίας κατά 2°C μέχρι το έτος 2050, ώστε να μην υπάρξουν κίνδυνοι για τον πλανήτη. Η Ευρώπη δοκίμασε ήδη την κατά 1°C αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της οποίας προήλθαν πολύ ζεστά καλοκαίρια, 70.000 θάνατοι, τήξη πάγων, πλημμύρες που οδήγησαν επίσης σε μαζική μετανάστευση και συνέπειες στην κοινωνία, τη γεωργία, την αλιεία, τον τουρισμό και την υγεία.

Η αύξηση της θερμοκρασίας η οποία οδηγεί στην αύξηση της στάθμης της θάλασσας, ακόμη και σε 1,5m, μπορεί να προκαλέσει την μετανάστευση τουλάχιστον 1,2 δισεκατομμυρίων ανθρώπων.

Κατά την διάρκεια της Ευρωδιάσκεψης στο Πόζναν της Πολωνίας στις 17 Δεκεμβρίου 2008 ψηφίστηκε το μέτρο για ενέργεια – κλίμα όπου καθορίστηκε ο στόχος για 20% μείωση των αερίων θερμοκηπίου, 20% αύξηση της παραγωγής ενέργειας και 20% αύξηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μέχρι το 2020.

Οι διαπραγματεύσεις στην Κοπεγχάγη της Δανίας, το Δεκέμβριο 2009, αποτέλεσαν τη συνέχεια και την ολοκλήρωση των θεμάτων των συνδιασκέψεων του Μπαλί και Πόζναν μέσω δύο παράλληλων διαδικασιών. Η πρώτη αφορά το Πρωτόκολλο του Κιότο 1997 και η δεύτερη τις μακροπρόθεσμες δράσεις συνεργασίας Long-term cooperative action (LCA).

Οι μεταφορές και η βιομηχανία μοιράζονται την κύρια ευθύνη εκπομπής του CO₂. Μεταξύ κρατών επικρατεί μεγάλη ανισότητα. Οι ΗΠΑ, ο Καναδάς και η Αυστραλία έχουν κατά κεφαλής 2,5 φορές μεγαλύτερη εκπομπή CO₂ από ότι ο μέσος Ευρωπαίος (Φωτιάδου, 2010).

1.2 Κλιματολογικές αλλαγές

Το CO₂ είναι το κυριότερο αέριο το οποίο συμμετέχει στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, συνεπώς επηρεάζει τις μεταβολές του κλίματος του πλανήτη. Σύμφωνα με επιστημονικές έρευνες η θερμοκρασία ενδέχεται να αυξηθεί από 1,4°C έως 5,8°C εντός της χρονικής περιόδου 1990 και 2100 δεδομένου ότι ήδη έχει αυξηθεί κατά 0,7°C από τη βιομηχανική επανάσταση.

Από το 1940 έως το 1965 το Βόρειο ημισφαίριο ψύχθηκε κατά 0,2°C, η ψύξη όμως αυτή υπερκαλύφθηκε από θέρμανση του Νότιου ημισφαιρίου κατά 0,4°C.

Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης προκαλεί ξηρασίες και μετακίνηση των ζωνών βροχόπτωσης από τον ισημερινό προς τον βορρά. Έτσι αρχίζει η ερημοποίηση του κατώτερου τμήματος της εύκρατης ζώνης. Επιπλέον, προκαλείται και αύξηση της στάθμης της θάλασσας λόγω της προοδευτικής τήξης των πάγων που είναι συγκεντρωμένοι στους πόλους της γης.

Μέσα στα τελευταία 140 χρόνια, η στάθμη των ωκεανών ανέβηκε κατά 10-25 cm εξαιτίας της ανόδου της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας του αέρα στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Σήμερα ο ρυθμός ανόδου από 1,5mm ανά έτος που ήταν στις αρχές του αιώνα έχει ανέβει στα 2,5mm ανά έτος. Μέσα στα επόμενα 100 χρόνια η πιο αισιόδοξη εκτίμηση που υπάρχει προβλέπει αύξηση κατά μισό μέτρο, ενώ δε λείπουν

τα σενάρια που προβλέπουν ανύψωση της στάθμης των ωκεανών μέχρι και δύο μέτρα.

Οι πάγοι χαρακτηρίζονται από υψηλό ποσοστό ανακλαστικότητας της ηλιακής ακτινοβολίας. Η μείωση τους θα αυξήσει την απορρόφηση αυτής της ακτινοβολίας συμβάλλοντας περαιτέρω στη θέρμανση της γης.

Μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C έως 3,5°C μέσα στα επόμενα 100 χρόνια, θα μετατοπίσει τις κλιματικές ζώνες κατά 150 έως 550km προς τους πόλους και κατά 150 με 550m προς μεγαλύτερα υψόμετρα για τα μέσα γεωγραφικά πλάτη. Καθώς το κάθε είδος πρέπει σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα να ανταποκριθεί στις νέες συνθήκες, η γεωγραφική εξάπλωση και σύνθεση των οικοσυστημάτων θα αλλάξει. Τα είδη που δεν θα μπορέσουν να προσαρμοστούν αρκετά γρήγορα θα κινδυνέψουν με εξαφάνιση (Τσάκου, 2008).

1.3 Αντιμετώπιση της αύξησης του CO₂ (πρωτόκολλο του Κιότο)

Στο πρωτόκολλο του Κιότο υπάρχουν τα απαραίτητα βήματα για την μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος που προκαλείται λόγω της αύξησης των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το πρωτόκολλο του Κιότο ψηφίστηκε στις 11 Δεκεμβρίου του 1997. Σύμφωνα με τις ρυθμίσεις του πρωτοκόλλου, οι βιομηχανικές χώρες συνολικά υποχρεούνται να μειώσουν τις εκπομπές των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου κατά 5,2% κατά μέσο όρο σε σχέση με τα επίπεδα του 1990, κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου δέσμευσης η οποία καλύπτει τα έτη 2008-2012. Για τις αναπτυσσόμενες χώρες δεν καθορίζονται στόχοι ως προς τις εκπομπές.

Αυτό επιχειρείται να γίνει με τον πιο οικονομικά αποδοτικό τρόπο, ώστε να μην επιβαρυνθεί η παγκόσμια οικονομία. Έτσι το πρωτόκολλο του Κιότο περιλαμβάνει δύο ευέλικτους μηχανισμούς:

1. Την εμπορία δικαιωμάτων εκπομπών και
2. Το μηχανισμό καθαρής ανάπτυξης.

Τα αέρια του θερμοκηπίου θεωρούνται 6 και είναι τα εξής: CO₂, CH₄, N₂O για τα οποία έτος βάσης ορίστηκε το 1990 και τα F-gases όπως HFC, PFC, SF₆ για τα οποία έτος βάσης ορίστηκε το 1995.

Για να γίνει όμως διεθνής νόμος έπρεπε να επικυρωθεί από τουλάχιστον 55 χώρες στις οποίες όμως να αναλογεί τουλάχιστον το 55% των συνολικών εκπομπών CO₂ του 1990. Αρχικά είχε επιτευχθεί η ένταξη περισσότερων από 55 χώρες στη συνθήκη

αλλά οι εκπομπές των 122 χωρών που είχαν επικυρώσει ή ενταχθεί στο πρωτόκολλο πριν από τη Ρωσία συγκέντρωναν μόλις το 44% των συνολικών εκπομπών.

Δυστυχώς οι ΗΠΑ, ο μεγαλύτερος ρυπαντής στον κόσμο με μερίδιο 36% το 2001 απέρριψε το Πρωτόκολλο υποστηρίζοντας πως θα έπληττε την οικονομία της και πως ευνοεί υπέρμετρα τις αναπτυσσόμενες χώρες. Το πρωτόκολλο απέκτησε ισχύ διεθνούς νόμου 90 ημέρες αφότου συγκέντρωσε επαρκή υποστήριξη.

Στην Ελλάδα έχει ζητηθεί να μειώσει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 25% μέχρι το 2010 σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Όμως, σύμφωνα με τα στοιχεία του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών μέχρι το 2002 οι εκπομπές στην Ελλάδα είχαν αυξηθεί ήδη κατά 26,5% ενώ σύμφωνα με τις προβλέψεις η αύξηση των εκπομπών κατά το 2011 ανέρχεται στο 35,8% γεγονός που έχει σημαντικές οικονομικές συνέπειες στην χώρα.

Όμως μία από τις πιο αμφιλεγόμενες συμφωνίες του Πρωτοκόλλου από τον Δεκέμβριο του 1997 που επικυρώθηκε από τα κράτη με σκοπό τη μείωση των εκπομπών των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου επέτρεπε στις χώρες που το υπέγραψαν να εμπορεύονται τα δικαιώματα ρύπανσης. Έτσι τέθηκαν οι βάσεις για την εμπορική εκμετάλλευση των αερίων ή καλύτερα την εκμετάλλευση ακόμη μια φορά των υπό ανάπτυξη χωρών από τις ανεπτυγμένες μη συνειδητοποιώντας πως έρχεται πιο γρήγορα η οικολογική καταστροφή. Δηλαδή εάν μια χώρα του τρίτου κόσμου κατόρθωνε να περιορίσει τις εκπομπές επικίνδυνων ρίπων κατά 10% χαμηλότερα από ότι προβλέπει η συνθήκη θα μπορούσε να πουλήσει αυτές τις μονάδες ρύπανσης σε μία αναπτυγμένη χώρα η οποία θα επιθυμούσε να αυξήσει ή να διατηρήσει την παραγωγή της. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζεται η κατανομή των υποχρεώσεων των κρατών μελών της ΕΕ για τη μείωση των εκπομπών 6 αερίων στην περίοδο 2008-2012 σε σχέση με το έτος βάσης (Πίνακας 1-1).

Πίνακας 1-1. Κατανομή των υποχρεώσεων των κρατών μελών της ΕΕ για τη μείωση των εκπομπών 6 αερίων στην περίοδο 2008-2012 σε σχέση με το έτος βάσης

Χώρα	Ποσοστό (%)
Αυστρία	1,3
Βέλγιο	7,5
Γαλλία	0
Γερμανία	21
Δανία	21
Ελλάδα	25
Ηνωμένο Βασίλειο	12,5
Ιρλανδία	13
Ισπανία	15
Ιταλία	6,5
Λουξεμβούργο	28
Ολλανδία	6
Πορτογαλία	27
Σουηδία	4
Φιλανδία	0
Στόχος Κιότο για την ΕΕ	8

1.4 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Ως φαινόμενο του θερμοκηπίου χαρακτηρίζεται το φαινόμενο θέρμανσης που παρατηρείται στα θερμοκήπια. Κατά το φαινόμενο αυτό η γυάλινη κατασκευή είναι διάφανη για τη φωτεινή ακτινοβολία η οποία εισέρχεται στο στεγασμένο χώρο, απορροφάται εν μέρει, διαχέεται και επανεκπέμπεται. Η κατασκευή όμως είναι αδιαφανής για τη δευτερογενή αυτή ακτινοβολία λόγω των διαφορών στα μήκη κύματος της, η οποία παγιδεύεται στο χώρο και τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα (αρχή του θερμοκηπίου). Με τον τρόπο αυτό θερμαίνει το εσωτερικό του θερμοκηπίου με αποτέλεσμα να διατηρούνται οι καλλιέργειες πάντα σε κατάλληλη και σχετικά σταθερή θερμοκρασία.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στον πλανήτη μας κατά την οποία η ατμόσφαιρα ενός πλανήτη συμβάλει στη θέρμανση του.

1.4.1 Μηχανισμός

Η γη δέχεται συνολικά ηλιακή ακτινοβολία, που αντιστοιχεί σε ροή περίπου 1966 W/m^2 , στο όριο της ατμόσφαιρας. Ένα μέρος αυτής απορροφάται από το σύστημα γης – ατμόσφαιρας, ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει στο διάστημα. Περίπου το 30% της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται, σε ποσοστό 6% από την ατμόσφαιρα, 3% από τα νέφη και 4% από την επιφάνεια της γης. Το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται κατά 32% από την ατμόσφαιρα (συμπεριλαμβανομένου και του στρατοσφαιρικού στρώματος του όζοντος), κατά 3% από τα νέφη και κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (51%) από την επιφάνεια της γης.

Λόγω της θερμοκρασίας της, η γη εκπέμπει επίσης θερμική ακτινοβολία (κατά τρόπο ανάλογο με τον ήλιο) η οποία αντιστοιχεί σε μεγάλα μήκη κύματος σε αντίθεση με την αντίστοιχη ηλιακή ακτινοβολία, που είναι μικρού μήκους κύματος. Η ατμόσφαιρα της γης διαθέτει μεγάλη αδιαφάνεια στην μεγάλο μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία, έχει δηλαδή την ικανότητα να απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της, ποσοστό περίπου 71%. Η ίδια ατμόσφαιρα επανεκπέμπει θερμική ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, μέρος της οποίας απορροφάται από την επιφάνεια της γης, η οποία θερμαίνεται ακόμη περισσότερο. Η γήινη ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται με τον τρόπο αυτό ως μια δεύτερη, μαζί με τον ήλιο, πηγή θερμότητας.

Αποτέλεσμα του συνολικού φαινομένου είναι η αύξηση της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας γεγονός που την καθιστά κατοικήσιμη. Χωρίς το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου η θερμοκρασία της γήινης επιφάνειας θα ήταν περίπου -18°C .

1.4.2 Αέρια θερμοκηπίου

Όλα τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αναφέρονται συνολικά με τον όρο αέρια του θερμοκηπίου. Απορροφούν την μεγάλο μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία και επανεκπέμπουν θερμική ακτινοβολία θερμαίνοντας την επιφάνεια. Ορισμένα αέρια όπως το όζον έχουν ημιδιαφάνεια στην ηλιακή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να απορροφούν ένα μέρος της, συμβάλλοντας σε ένα βαθμό και στην ψύξη της γήινης επιφάνειας (Πίνακας 1-2).

Πίνακας 1-2. Συγκεντρώσεις αέριων θερμοκηπίου για τα έτη 1750 και 2010 (Blasing)

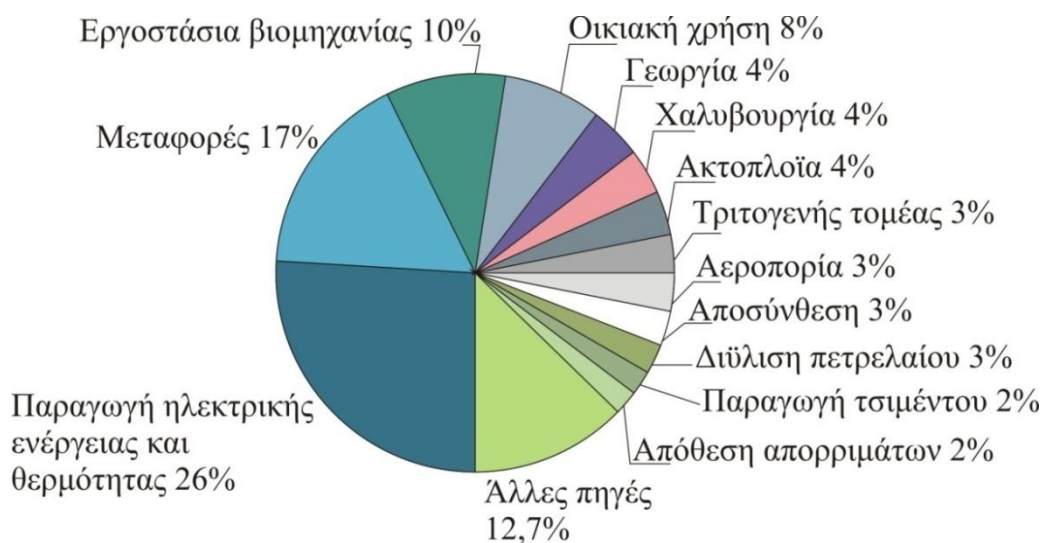
Αέρια	Έτος	
	1750 Συγκέντρωση (ppm)	2010 Συγκέντρωση (ppb)
CO ₂	280	384,8
CH ₄	700	1865
N ₂ O	270	322
O ₃	25	34

1.4.3 Πηγές εκπομπής

Οι κύριοι τομείς εκπομπής αερίων των θερμοκηπίων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι οι εξής:

- 26% εκπομπές από παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας (CO₂)
- 17% από μεταφορές (CO₂)
- 10% από εργοστάσια (CO₂)
- 8% από οικίες (CO₂)
- 4% από γεωργία (N₂O)
- 4% από χαλυβουργία (CO₂)
- 4% από ακτοπλοϊκά (CO₂)

Σε μικρότερο ποσοστό από άλλες αιτίες όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1.



Σχήμα 1-1. Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά τομέα (E.E.A, 2009)

1.4.4 Επίδραση ανθρωπογενούς δραστηριότητας

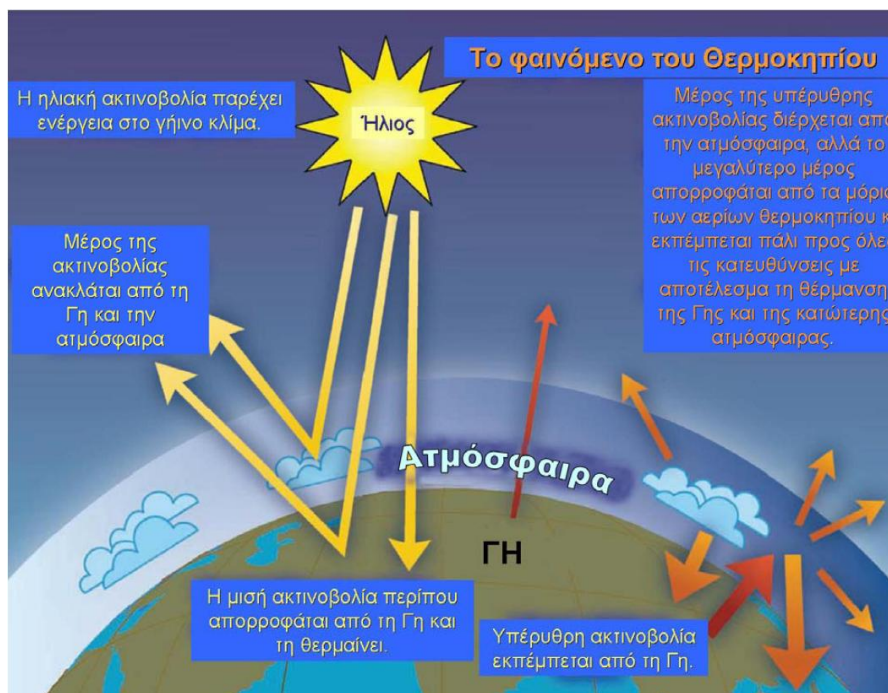
Τα κυριότερα αέρια της ατμόσφαιρας που ευθύνονται για την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου (ανθρωπογενής συνιστώσα), καθώς και ο βαθμός συνεισφοράς τους, φαίνονται στον Πίνακα 1-3.

Πίνακας 1-3 Αέρια θερμοκηπίου και το ποσοστό συνεισφοράς τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Αέριο	Ποσοστό Συνεισφοράς (%)
Διοξείδιο του άνθρακα	50-60
Χλωροφθοράνθρακες	15-25
Μεθάνιο	10-20
Υποξείδιο του αζώτου	5
Όζον και άλλα αέρια	11

Το CO₂ συμβάλλει κατά κύριο λόγο στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και συνεπώς στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή.

Έχει εξακριβωθεί ότι τα αέρια του θερμοκηπίου επιτρέπουν τη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη γη, ενώ αντίθετα απορροφούν και επανεκπέμπουν προς το έδαφος ένα μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης. Αυτή η παγίδευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (η οποία ειδάλλως θα χανόταν στο διάστημα) από τα συγκεκριμένα αέρια, ονομάζεται φαινόμενο του θερμοκηπίου και παρουσιάζεται στην Εικόνα 1-1. Πρόκειται για ένα γεωφυσικό φαινόμενο που είναι ουσιώδες και απαραίτητο για την ύπαρξη, διατήρηση και εξέλιξη της ζωής στον πλανήτη.



Εικόνα 1-1. Ενέργειες που λαμβάνουν χώρα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου στις φυσικές του διαστάσεις δεν είναι επιβλαβές, αντίθετα είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση των περιβαλλοντικών συνθηκών του πλανήτη. Το ανησυχητικό είναι η ενίσχυση του φαινομένου σαν αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων θερμοκηπίου αυξάνουν την υπέρυθη ακτινοβολία που παγιδεύεται από την ατμόσφαιρα, επιδρώντας έτσι στο κλίμα της γης. Το φυσικό επακόλουθο της αύξησης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου από τον άνθρωπο είναι η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Εκτός από τις ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, σημαντικό ρόλο για την εξέλιξη του φαινομένου έχει η συνεχής και εκτεταμένη καταστροφή των τροπικών δασών, τα οποία έχουν σημαντική συμβολή στην ισορροπία των κυριότερων αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, τα δάση μέσω της φωτοσύνθεσης δεσμεύουν το CO_2 και παράγουν οξυγόνο και τα τροπικά δάση ρυθμίζουν τις ποσότητες των υδρατμών στην ατμόσφαιρα των περιοχών που ευρίσκονται, στα συγκεκριμένα γεωγραφικά πλάτη, και κατ' επέκταση και ολόκληρου του πλανήτη.

1.4.5 Στόχοι της Ελλάδας για τη μείωση αερίων θερμοκηπίου

Στις τελευταίες θέσεις των 57 μεγαλύτερων ρυπαντών του πλανήτη βρίσκεται η Ελλάδα. Ο δείκτης κλιματικών επιδόσεων της Germanwatch και του δικτύου CAN στο οποίο μετέχουν WWF και Greenpeace κατατάσσει την χώρα μας στην 54^η θέση.

Η Ελλάδα στην προοπτική των διεθνών υποχρεώσεων της πρέπει να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη βιομηχανία σε 25% για την περίοδο 2008-2012 και σε 65% συνολικά μέχρι το 2050 σύμφωνα με ΥΠΕΚΑ.

Η Ελλάδα παράγει 2% των παγκοσμίως εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο στο επόμενο διάστημα πρέπει να επεξεργαστεί πολιτικές σε όλους τους τομείς που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή. Πρέπει να τηρηθούν οι υποχρεώσεις της χώρας για ενεργειακή πολιτική όπως:

- Μείωση κατά 20% των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου μέχρι το 2020 συγκριτικά με το επίπεδο του 1990
- Τα 18% της ενέργειας μέχρι το 2020 να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- Να υπάρξει κατά 20% εξοικονόμηση ενέργειας έως το 2020.

Τα καύσιμα των μεταφορών να περιλαμβάνουν βιοκαύσιμα σε ποσοστό 10%. Η καλλιέργεια των βιοκαυσίμων πρέπει να γίνεται υπό όρους περιβαλλοντικής συμβατότητας και αποτροπής επιπτώσεων στην παραγωγή τροφίμων. Στις μεταφορές τα υβριδικά οχήματα και η εισαγωγή βιοκαυσίμων χαμηλού άνθρακα επιτρέπουν την άμεση εξοικονόμηση CO₂. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα συνδράμουν στη μείωση εκπομπών έχοντας ενεργειακή απόδοση 90% σε σχέση με τα βενζινοκίνητα που έχουν απόδοση 20-30% και των υβριδικών και ντιζελοκίνητων οχημάτων τα οποία έχουν απόδοση 40% (Φωτιάδου, 2010).

1.5 Όξινη βροχή

Η χημική σύνθεση του βρόχινου νερού συνδέεται στενά με την ποιότητα της ατμόσφαιρας. Η διαβρωτική του δράση κυρίως διαλυτική, οφείλεται στα διάφορα ιόντα που περιέχουν οι σταγόνες, με τη διάλυση αερίων ρύπων, και την απορρόφηση σωματιδίων των αερολυμάτων κατά την πτώση τους. Η βροχή είναι πάντοτε ελαφρώς όξινη εξαιτίας χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν φυσιολογικά στην ατμόσφαιρα. Η όξινη βροχή όμως έχει pH κάτω από 5,6 – 5,7 με αποτέλεσμα να έχει διαβρωτικές ιδιότητες.

Το pH ενός διαλύματος ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου H^+ του διαλύματος $pH = -\log[H^+]$ και αποτελεί ουσιαστικά ένα μέτρο της οξύτητας ενός υδατικού διαλύματος.

Το βρόχινο νερό διαλύει τα όξινα συστατικά της ατμόσφαιρας. Ακόμα και σε περιοχές όπου η ανθρώπινη δραστηριότητα δεν είναι τόσο έντονη, διαλύει ένα μέρος του CO_2 , το οποίο και αποτελεί κανονικό συστατικό αυτής. Σε ρυπασμένη δε ατμόσφαιρα, η βροχή διαλύει τα NO_x , CO_2 , SO_2 , SO_3 , σταγονίδια H_2SO_4 , στερεά σωματίδια θεικής κυρίως σύστασης κ.α.

Κύρια πηγή των όξινων συστατικών είναι βέβαια η καύση ορυκτών καυσίμων απο αυτοκίνητα, βιομηχανίες, εργοστάσια γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή NO_x και SO_2 τα οποία και μετατρέπονται σε νιτρικό και θεικό οξύ και κατεβαίνουν απο την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια της γης με τη μορφή βροχής, χιονιού, χαλαζιού:

Η παραγωγή SO_2 εκλύεται φυσιολογικά από ηφαίστεια, σάπια βλάστηση και πλαγκτόν. Οι τεράστιες όμως ποσότητες προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων που περιέχουν θείο, από μεταλλευτικές βιομηχανίες και πετροχημικές βιομηχανίες.

Η παραγωγή NO_x προέρχονται από εκπομπές αυτοκινήτων και φορτηγών, από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, από την καύση ορυκτών καυσίμων, από βιομηχανίες κ.α. Οι ρύποι NO_x διαβρώνουν κυρίως το χαλκό, το μπρούτζο σε συνέργεια και με το SO_2 .

Οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πχ στις ΗΠΑ ευθύνονται για το 70% της ετήσιας παραγωγής ρύπων SO_2 και για το 30% της ετήσιας παραγωγής ρύπων NO_x . Συνολικά 20 εκατομμύρια τόνοι SO_2 και NO_x εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κάθε χρόνο (Κουτσούκου, 2006).

Τα κυριότερα αέρια που οδηγούν στο σχηματισμό της όξινης βροχής είναι το SO_2 και τα NO_x που οξειδώνονται σχηματίζοντας διοξείδιο του αζώτου και διαλυόμενο στο νερό σχηματίζει νιτρικό οξύ. Τα αέρια προέρχονται από τις ακόλουθες κύριες πηγές:

- Καύση ορυκτών καυσίμων
- Ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Πυρκαγιές
- Βιολογικές δραστηριότητες
- Τήξη όξινου πάγου.

2 Μέθοδοι δέσμευσης, αποθήκευσης και μεταφοράς CO₂

2.1 Εισαγωγή

Τα ορυκτά καύσιμα είναι μια μεγάλη και προσιτή πηγή ενέργειας η οποία οριοθετείται περισσότερο από τις περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις παρά από τα αποθέματα των πηγών. Το μειονέκτημα της χρήσης των ορυκτών καυσίμων είναι οι εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα, το οποίο είναι το κυριότερο από τα αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και συνεισφέρουν στις ανθρωπογενείς κλιματικές αλλαγές. Είναι αέριο οξύ, το οποίο αλλάζει την χημική σύσταση της επιφάνειας των ωκεανών. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, από την στιγμή που το CO₂ είναι ενεργό, μια αλλαγή στη συγκέντρωση του προκαλεί εκτεταμένες οικολογικές επιπτώσεις τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα, παρόλο που αυτό μπορεί να μην συνεπακολουθείται με κλιματικές αλλαγές. Για να σταθεροποιηθεί το επίπεδο του CO₂ στον αέρα, οι εκπομπές θα πρέπει να μειωθούν το λιγότερο κατά 70%. Η διαχείριση του CO₂ γίνεται σε τρία στάδια, στην δέσμευση (capture), την μεταφορά και την απόθεση (disposal).

Η συνολική ποσότητα CO₂ που παράγεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων είναι τεράστια και πλέον διαπιστώνεται ότι οποιαδήποτε επιλογή απόθεσης, ή δέσμευσης από μόνη της δεν θα είναι αποδοτική. Για αυτό τον λόγο, έχουν επινοηθεί σχέδια με στόχο την μείωση της εκπομπής του CO₂ από την χρήση των ορυκτών καυσίμων (Turkenburg, 1992).

Εξετάζονται εναλλακτικές μορφές παραγωγής ενέργειας συμπεριλαμβανομένου του ανέμου και της πυρηνικής ενέργειας.

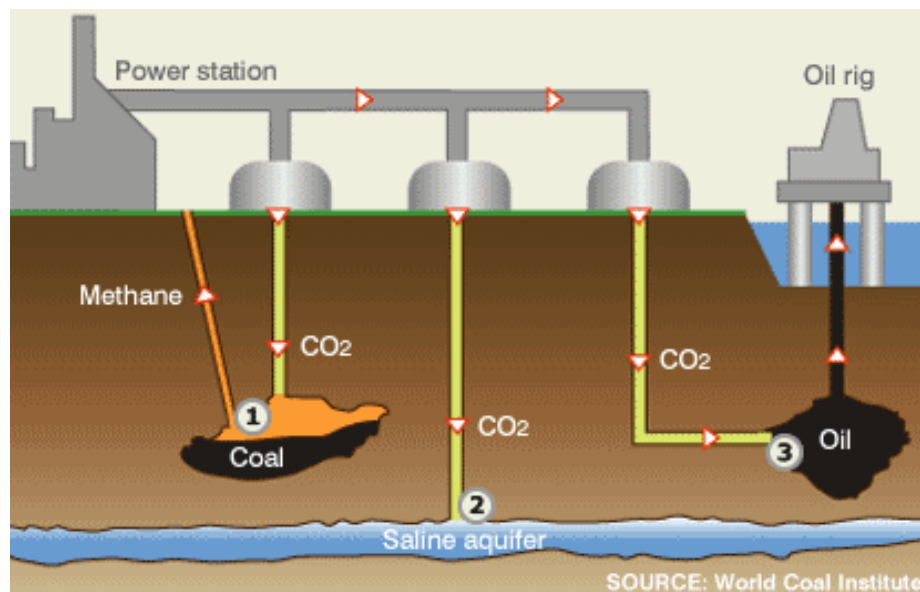
Το κόστος αποθήκευσης αυτή την στιγμή του διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 30-50\$/tn και η μεταφορά κοστίζει περίπου 1-3 \$/tn τα 100 km (Wallace, 2000).

Εξαιρουμένης της υπόγειας δέσμευσης του CO₂, όλοι οι άλλοι τρόποι είναι δαπανηροί. Η τιμή της δέσμευσης ή της μείωσης των εκπομπών του CO₂ θα πρέπει να είναι οικονομικά αποδεκτές, προκειμένου να μην αγνοηθεί η επίπτωση του CO₂ στις κλιματικές αλλαγές (Park, 2005).

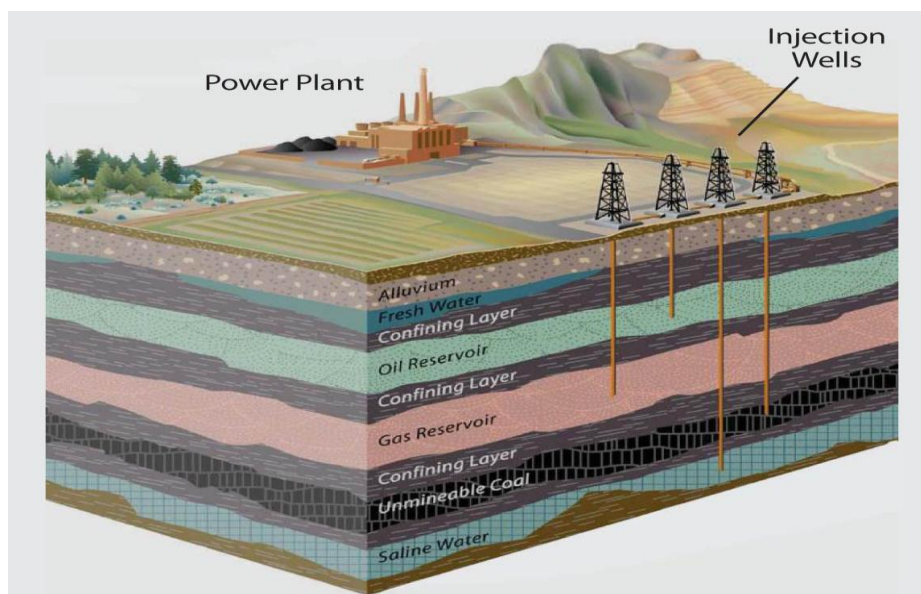
Οι σημαντικότερες κατηγορίες δέσμευσης του CO₂ είναι:

- Γεωλογική
- Σε ωκεανούς μέσω αγωγού ή μέσω βυτιοφόρου πλοίου
- Βιολογική
- Ορυκτολογική
- Για οικονομία υδρογόνου.

Οι ταμιευτήρες αποθήκευσης CO₂ θα πρέπει να διαθέτουν μεγάλη χωρητικότητα, ενώ παράλληλα θα πρέπει να παρέχουν και ένα αποδεδειγμένα ασφαλές και σίγουρο περιβάλλον αποθήκευσης. Η ιδέα της υπόγειας αποθήκευσης σε ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου ενισχύεται από το πλεονέκτημα της γνωστής γεωλογικής μορφολογίας αφού ήδη έχουν γίνει γεωτεχνικές μελέτες (Εικόνες 2-1 και 2-2). Συνήθως αποτελούνται από πορώδη πετρώματα, έχουν σχήμα θόλου και περικλείονται από τέτοια πετρώματα τα οποία απαγορεύουν την μετακίνηση του αερίου σε οποιαδήποτε κατεύθυνση έτσι ώστε να μην υπάρχει διαρροή προς την ατμόσφαιρα (Εικόνα 2-2).



Εικόνα 2-1. Υπόγεια αποθήκευση σε ταμιευτήρες πετρελαίου, φυσικού αερίου και αλατούχου υδροφόρου ορίζοντα



Εικόνα 2-2. Αποθήκευση CO₂ σε διάφορους γεωλογικούς σχηματισμούς και ταμιευτήρες

Η χωρητικότητα αυτών των ταμιευτήρων παγκοσμίως έχει εκτιμηθεί με κατάλληλες προσομοιώσεις από ινστιτούτα και επιστημονικά εργαστήρια. Έτσι υπολογίστηκε η χωρητικότητα για τους υδροφόρους ορίζοντες περίπου 400 – 10000 Gt CO₂, για τους ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου περίπου 473 – 1152 Gt CO₂, ενώ για τα στρώματα κοιτασμάτων μη εξορυγμένου γαιάνθρακα περίπου στους 5-267 Gt CO₂ (Hendriks et al., 2004; IEA, 1999).

Παράλληλα οι εκπομπές του CO₂ στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως υπολογίζονται γύρω στους 28,96 Gt τον χρόνο ενώ έχουν αυξανόμενη τάση (Stevens et al., 2000). Στην Ελλάδα οι εκπομπές CO₂ είναι περίπου 97,84 Mt (I.E.A, 2009).

Στον Πίνακα 2-1 φαίνονται τα οφέλη και τα βασικά χαρακτηριστικά των γεωλογικών ταμιευτήρων για την αποθήκευση του CO₂ παγκοσμίως.

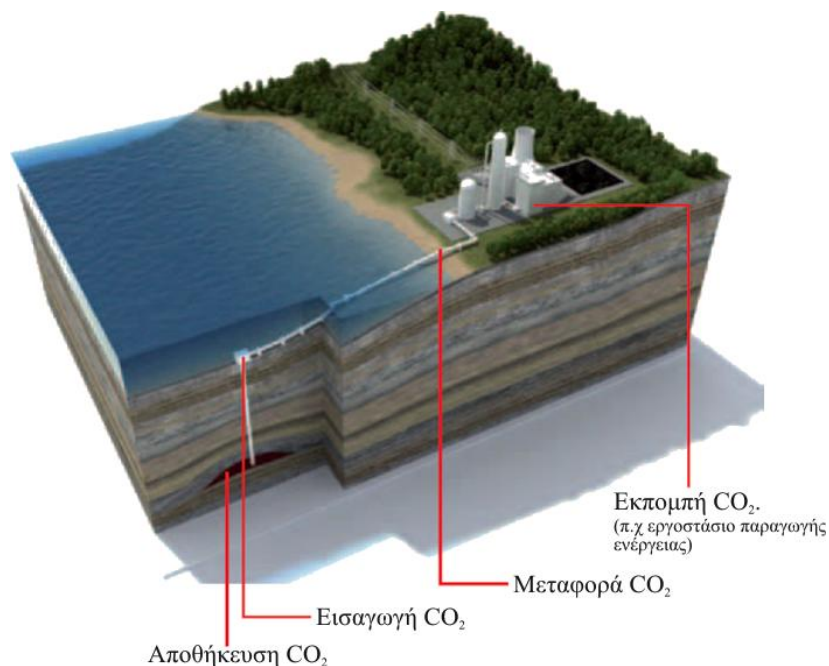
Πίνακας 2-1. Χαρακτηριστικά γεωλογικών ταμιευτήρων οι οποίοι ενισχύουν την παραγωγή ορυκτών καυσίμων (Gielen, November 2003)

	Αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου (EOR)	Αποθήκευση σε ταμιευτήρες φυσικού αερίου (EGR)	Αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα (ECBMR)
Οφέλη	0,33-0,42 tn πετρελαίου/tn CO ₂	0,03 tn μεθανίου/t CO ₂	0,08-0,2 tn CH ₄ /tn CO ₂
Κόστος	25-35\$/ tn CO ₂	1-10\$/ tn CO ₂	3-20\$/ tn CO ₂
Τεχνικοί Περιορισμοί	Ο ταμιευτήρας να είναι το λιγότερο σε βάθος 600 m.	Τοπική διαθεσιμότητα CO ₂ .	Ο γαιάνθρακας δεν μπορεί να εξορυχθεί. Μέγιστο βάθος 2 km.
Παγκόσμια δυναμική			
2010-2020	35 Gt CO ₂	80 Gt CO ₂	20 Gt CO ₂
2030-2050	100 Gt CO ₂	700 Gt CO ₂	20 Gt CO ₂

2.2 Γεωλογική δέσμευση (Geological sequestration)

Η υπόγεια αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς (Εικόνα 2-3) είναι μια βασική επιλογή (major option) για την απόθεση του CO₂ και ήδη εφαρμόζεται σε πολλές χώρες. Δυνητικές θέσεις (potential sites) για γεωλογικές αποθηκεύσεις είναι οι ενεργές πετρελαιοφόρες περιοχές, λιθανθρακοφόρα κοιτάσματα, μισοτελειωμένοι ταμιευτήρες πετρελαίου και αερίου (depleted oil and gas reservoirs), αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες μεγάλου βάθους, εξορυγμένες αλατούχες δομές και βραχώδη σπήλαια (Herzog et al., 1993).

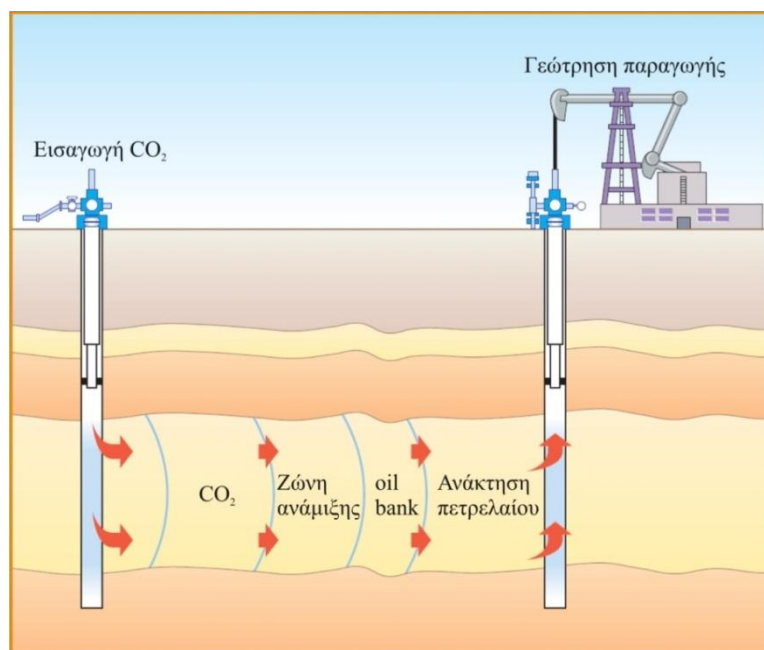
Το βασικό ερώτημα της γεωλογικής δέσμευσης είναι εάν μακροπρόθεσμα θα είναι ασφαλή, εάν θα υπάρχουν διαρροές και εν τέλει ποια θα είναι η χωρητικότητα τους. Ευτυχώς, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός τοποθεσιών όπου το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί με ασφάλεια και μόνιμα. Υποστηρίζεται ότι οι χωρητικότητες αυτών των υπόγειων θαλάμων μπορεί να ξεπερνάει τους 300 GtC. Για την εφαρμογή της γεωλογικής δέσμευσης, και τα επιφανειακά και τα βαθειά συστήματα ελέγχου θα πρέπει να αναπτυχθούν με στόχο να ελαχιστοποιηθούν οι διαρροές του CO₂ από το υπέδαφος (Park, 2005).



Εικόνα 2-3. Σχηματική αναπαράσταση σταδίων γεωλογικής δέσμευσης (IEA)

2.2.1 Αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου

Η τεχνική της βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου χρησιμοποιείται σε ταμιευτήρες που έχουν σχεδόν εκκενωθεί ή σε ταμιευτήρες πετρελαίου υψηλού ιξώδους. Αυτή η τεχνική έχει την δυνατότητα μόνο να αυξάνει την ανάκτηση του πετρελαίου αλλά να αποθηκεύει στον ταμιευτήρα και την ποσότητα του CO₂ που χρησιμοποιείται (Εικόνα 2-4).

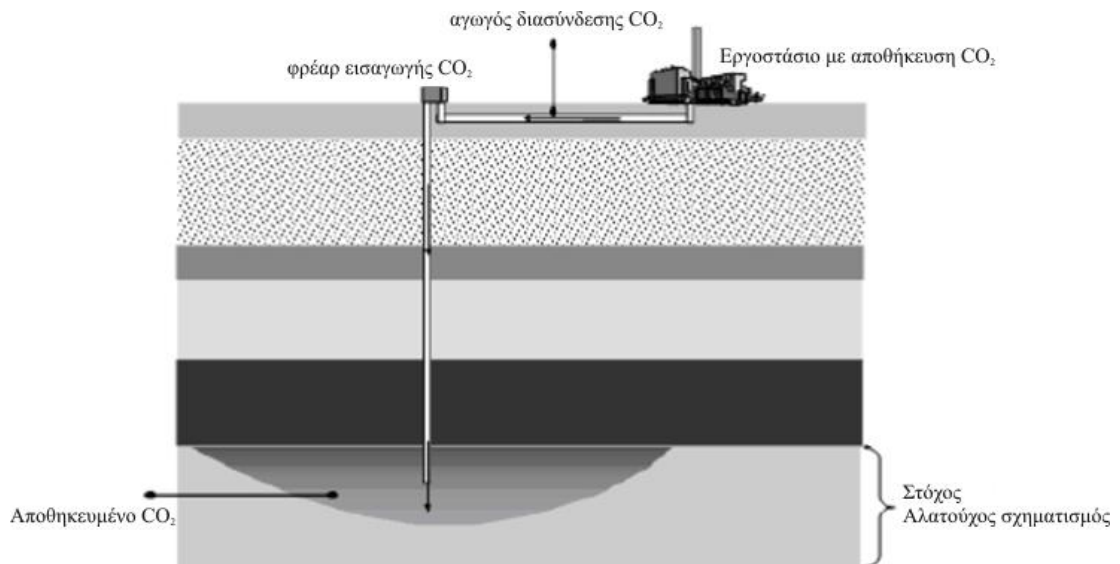


Εικόνα 2-4. Εισαγωγή CO₂ για βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου (IPIECA, 2003)

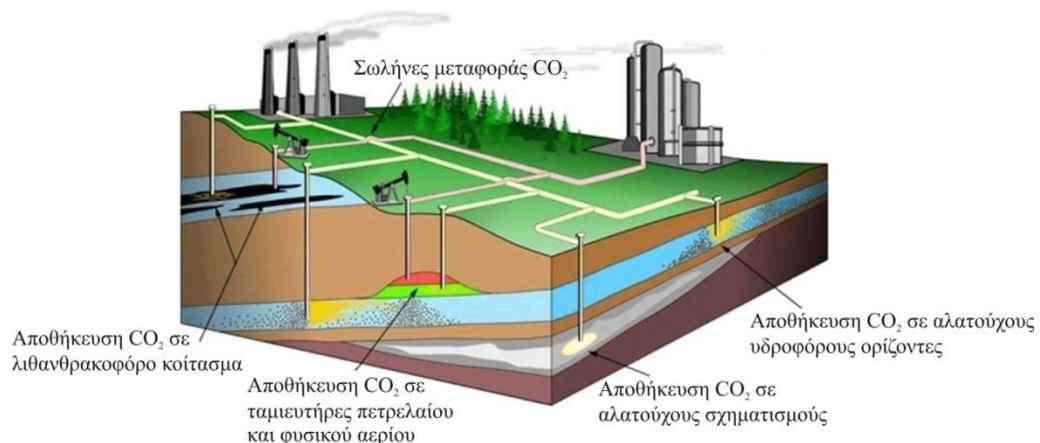
Πρόκειται για μέθοδο εισαγωγής του CO₂ σε υπερκρίσιμη κατάσταση ($P > 7,38$ MPa και $T > -60^{\circ}\text{C}$) σε ενεργούς ταμιευτήρες, η οποία προκαλεί αύξηση της κινητικότητας του πετρελαίου και έχει ως αποτέλεσμα την πιο εύκολη ανάκτηση του. Ένα ποσοστό του εισαγόμενου CO₂ θα ανακτηθεί πάλι μαζί με το πετρέλαιο, θα διαχωριστεί από αυτό με την κατάλληλη διεργασία και θα εισαχθεί και πάλι στον ταμιευτήρα. Υπάρχουν διεργασίες EOR (Enhanced Oil Recovery) όπου το CO₂ μπορεί να είναι αναμίξιμο ή όχι. Αυτό εξαρτάται κυρίως από την πίεση με την οποία το CO₂ θα εισαχθεί στον ταμιευτήρα. Στην πρώτη περίπτωση το CO₂ αναμιγνύεται με το ακατέργαστο πετρέλαιο, το αναγκάζει να διογκωθεί και μειώνει το ιξώδες του ενώ παράλληλα αυξάνει ή διατηρεί την πίεση του ταμιευτήρα. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει το πετρέλαιο να κυκλοφορήσει πιο ελεύθερα προς τον αγωγό από όπου και θα γίνει η ανάκτηση του. Στην δεύτερη περίπτωση το πεπιεσμένο CO₂ που εισάγεται, χρησιμοποιείται για να αυξήσει την πίεση του ταμιευτήρα στα αρχικά του στάδια και να παρασύρει το ακατέργαστο πετρέλαιο προς τον αγωγό ώστε να ανακτηθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Με τη μέθοδο αυτή (CO₂ EOR), η οποία ονομάζεται τριτογενής εξόρυξη, μπορεί να αυξηθεί η παραγωγή του πετρελαίου κατά προσέγγιση 10-15% (Λιοδάκης, 2001).

2.2.2 Αποθήκευση σε ταμιευτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί και σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους

Οι ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί παρουσιάζονται ως η πιο ελπιδοφόρα αποθήκευση στο προσεχές μέλλον. Αυτό γιατί οι ταμιευτήρες αυτοί έχουν αποδείξει την ικανότητα τους να διατηρούν υγρά η αέρια σε υψηλές πιέσεις για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Εντούτοις, τα περισσότερα από τα φρεάτια θα έπρεπε να ανοιχτούν πάλι με νέες γεωτρήσεις. Η πραγματική ικανότητα τους είναι αβέβαιη, λαμβάνοντας υπόψη αλλαγές που μπορεί να έχουν εμφανιστεί στον ταμιευτήρα λόγω εισβολής αλατούχου νερού ή λόγω της γεωδομικής αλλαγής. Από την άλλη πλευρά οι αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες έχουν τη μέγιστη δυνατότητα αποθήκευσης του CO₂, αφού αυτοί οι ταμιευτήρες είναι οι πιο διαδεδομένοι και έχουν τη μεγαλύτερη χωρητικότητα. Στις εικόνες 2-5 και 2-6 παρουσιάζεται ο τρόπος εισαγωγής του διοξειδίου του άνθρακα μέσα σε αυτούς τους ταμιευτήρες.



Εικόνα 2-5. Εισαγωγή CO₂ σε αλατούχο υδροφόρο ορίζοντα μεγάλου βάθους (N.E.T.L, 2007)



Εικόνα 2-6. Σχηματική απεικόνιση εισαγωγής CO₂ σε ταμειωτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου (Lawrence livermore research, 2005)

2.2.3 Αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα (ECBMR)

Το CO₂ εισάγεται σε κοιτάσματα άνθρακα, απορροφάται στις επιφάνειες των στρωμάτων άνθρακα ελευθερώνοντας μεθάνιο το οποίο μπορεί έπειτα να ανακτηθεί σαν ελεύθερο αέριο. Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι τα κοιτάσματα αυτά μπορούν να αποθηκεύσουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες CO₂ από τον ισοδύναμο όγκο ενός συμβατικού ταμειωτήρα λόγω του ότι ο άνθρακας έχει μεγαλύτερες περιοχές επιφάνειας. Υπάρχουν δύο τέτοια προγράμματα (Enhanced Coal – bed methane recovery) στο βορειοδυτικό Μεξικό και στο νοτιοδυτικό Κολοράντο των Η.Π.Α. Η εμπειρία που έχει αποκτηθεί από την μελέτη των

προγραμμαμάτων αυτών χρησιμοποιείται για να ελέγξει και να προτυποποιήσει τους μηχανισμούς αποθήκευσης του CO₂ σε τέτοιους ταμιευτήρες, όπως επίσης και να αξιολογηθεί η δυνατότητα αποθήκευσης σε άλλες λεκάνες τέτοιου είδους (Κούκουζας κ.α., 2005).

2.3 Δέσμευση σε ωκεανούς (Ocean sequestration)

Το CO₂ είναι διαλυμένο στο νερό των ωκεανών, ένα μέρος απορροφάται και ένα μέρος εκπέμπεται μέσω φυσικών διαδικασιών.

Ένα μεγάλο μέρος του εκπεμπόμενου CO₂ φυσικά θα αποτεθεί στον ωκεανό. Επομένως, καμία ενέργεια δεν εξομοιώνει την μερική δέσμευση από τους ωκεανούς. Σε ισορροπία, η κατανομή του CO₂ ανάμεσα στους ωκεανούς και στην ατμόσφαιρα είναι 4 προς 1. Καθώς η μερική πίεση του CO₂ αυξάνει στον αέρα, το απομένον κλάσμα του CO₂ που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αυξάνεται βαθμιαία. Η φέρουσα ικανότητα των ωκεανών σε CO₂ καθορίζεται από την αλκαλικότητα ανθρακικών, η οποία είναι το συνολικό βάρος του φορτίου των συγκεντρώσεων των ιόντων, εξαιρουμένων των πρωτονίων, υδροξυλιόντων των δικαρβονικών ιόντων. Το φορτίο ουδετερότητας (charge neutrality) απαιτεί η αλκαλικότητα A να είναι ισοδύναμη με το άθροισμα του φορτίου των ιόντων στα απομένοντα ιόντα όπως φαίνεται στην αντίδραση (2.1) (Park, 2005).

$$A = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}^+] \quad (2.1)$$

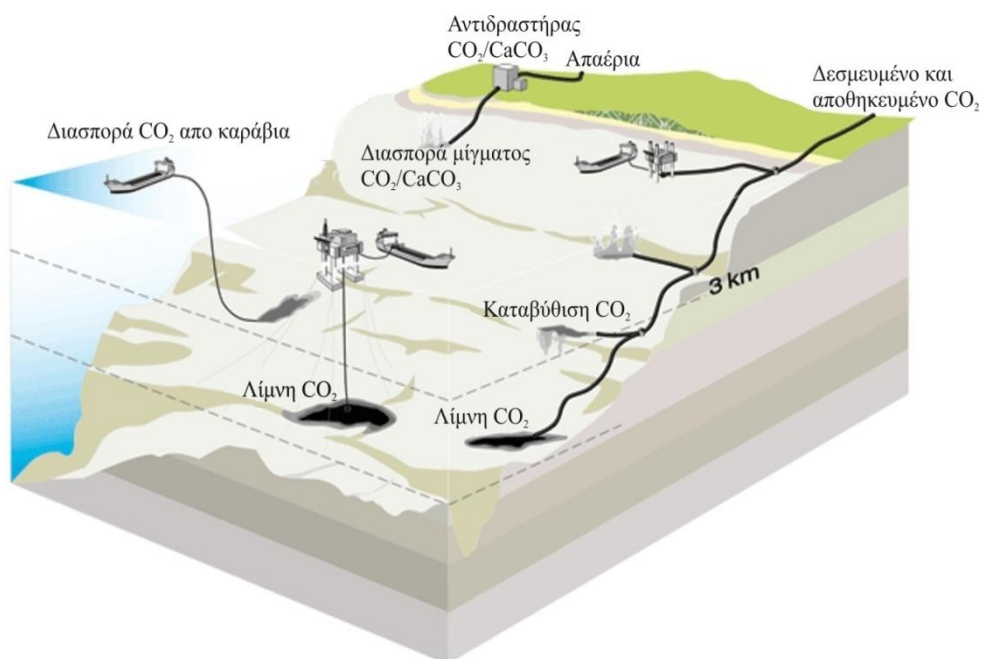
Για το νερό των ωκεανών όπου το pH είναι κοντά στο 8, κανείς μπορεί να παραλήψει τα πρωτόνια και τα υδροξυλιόντα και η προηγούμενη σχέση παίρνει την μορφή της αντίδρασης (2.2).

$$A \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.2)$$

Σε αμετάβλητη αλκαλικότητα, ο ωκεανός μπορεί να απορροφήσει περισσότερο CO₂ από το να αντικαθιστά ένα CO₃²⁻ με δύο HCO₃⁻. Από τότε που το 90% όλου του ανόργανου CO₂ στους ωκεανούς είναι με την μορφή HCO₃⁻, η ικανότητα πρόσληψης του ωκεανού είναι πολύ λιγότερη από 39.000 GtC. Εξαλείφοντας όλα τα ανθρακικά ιόντα θα μείωνε το pH σε 4 και δεν θα μπορούσε να αποθηκεύσει παραπάνω από 3.500 GtC. Σε ισορροπία με 550 ppm CO₂ στον αέρα, το pH των ωκεανών θα μπορούσε να πέσει κατά 0,3 και εάν αναδευόταν μέσα στον ωκεανό θα μπορούσε να

συλλέξει περίπου 1.000-1.500 GtC. Χωρίς ενεργή παρέμβαση, η προσέγγιση σε αυτή την ισορροπία χρειάζεται 1000 χρόνια (Lackner, 2002).

Παρά αυτούς τους περιορισμούς, εκτιμάται ότι η ικανότητα αποθήκευσης στους ωκεανούς υπερβαίνει τα 100 δισεκατομμύρια GtC (Herzog et al., 1997). Αυτά να νούμερα μπορούν να είναι εφικτά μόνο εάν η αλκαλικότητα (για παράδειγμα NaOH) εισάγεται στον ωκεανό για να ουδετεροποιήσει τα αναμενόμενα ποσά του ανθρακικού οξέους. Οι επιλογές απόθεσης στους ωκεανούς απεικονίζονται στην Εικόνα 2-7.



Εικόνα 2-7. Σενάρια εισαγωγής διοξειδίου του άνθρακα σε ωκεανούς.

Μία μέθοδος είναι η αραίωση του ρευστού CO₂ σε βάθος κάτω από την επιφάνεια μίξης. Χρησιμοποιώντας αυτή την μέθοδο, το CO₂ μπορεί να αποθηκεύεται για δεκάδες χρόνια, μέχρι το σημείο όπου η ικανότητα θα φτάσει σε οριακές τιμές. Κατά αυτή την προσέγγιση το CO₂ διοχετεύεται σε βάθη 1.000 – 2.000m και καθώς ανέρχεται προς την επιφάνεια διαλύεται στο νερό προτού φτάσει σε βάθος 500m (Κούκουζας κ.α., 2005). Μία άλλη προσέγγιση είναι να σχηματιστούν λίμνες διοξειδίου του άνθρακα στο βάθος των ωκεανών. Κάτω από το βάθος των 2.700 m το CO₂ έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το θαλασσινό νερό και βυθίζεται στο πυθμένα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σχηματίζονται ένυδρες ουσίες (hydrate film) οι οποίες διαμορφώνονται γύρω από τα σταγονίδια του CO₂ καθιστώντας βαρύτερα από το νερό της θάλασσας με αποτέλεσμα να τα ωθεί στον πυθμένα. Έτσι το CO₂ μπορεί

να εισαχθεί σε βάθη μεγαλύτερα από 2.700m, οπότε σε αυτή την περίπτωση το υγρό CO₂ θα γίνει βαρύτερο από το νερό της θάλασσας και θα βυθιστεί στον πυθμένα δημιουργώντας μια λίμνη, όπου και θα παραμείνει (Heddle et al., 2003).

Το CO₂ αντιδρά με το θαλασσινό νερό και σχηματίζει clathrate, μία σταθερή δομή με περίπου 6 mole νερού για κάθε CO₂ (Dendy Sloan, 2003).

Τα clathrates είναι στερεά τα οποία σχηματίζονται σε θερμοκρασίες ελαφρώς υψηλότερες από το σημείο τήξης του νερού και συνεπώς σχηματίζονται αυθόρμητα με την παρουσία του υγρού CO₂ στο πυθμένα του ωκεανού. Παρόλο αυτά, δεν είναι σταθερές και σαν αποτέλεσμα, διαλυτοποιούνται στον ωκεανό και έτσι η συγκέντρωση του CO₂ στο νερό πέφτει ξανά σε φυσιολογικά επίπεδα. Την άμεση ενανθράκωση πρώτη φορά την πρότεινε ο Marchetti το 1976 (Marchetti, 1976). Το κόστος της άμεσης δέσμευσης είναι περίπου 1 – 6 \$/tn.

Το CO₂ μπορεί να εισαχθεί μέσω μιας συσκευής διάχυσης σε βάθη 1.000 έως 2.000m. Από τα βάθη αυτά, το εισαγόμενο νέφος σταγονιδίων του CO₂ ανέρχεται προς την επιφάνεια και διαλύεται στο νερό προτού φτάσει σε βάθος 500m όπου τα σταγονίδια παίρνουν πλέον μορφή φυσαλίδων οι οποίες θα φτάσουν στην επιφάνεια. Η αποθήκευση στους ωκεανούς είναι ακόμη σε αρχικά στάδια ανάπτυξης σε σύγκριση με τις άλλες τεχνολογίες. Οι ωκεανοί έχουν βέβαια τεράστια χωρητικότητα για την απομόνωση του CO₂ αλλά το επιστημονικό επίπεδο κατανόησης της τεχνολογίας αυτής για να υποστηρίξουν σαν την πιο σημαντική εναλλακτική λύση, δεν είναι διαθέσιμο τουλάχιστον μέχρι σήμερα (Κούκουζας κ.α., 2005).

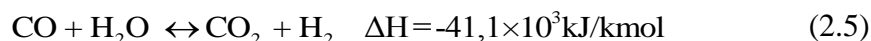
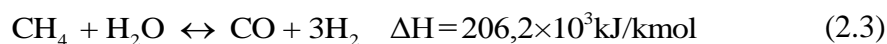
2.4 Βιολογική δέσμευση (Biological sequestration)

Μία από τις μεγαλύτερες φυσικές ροές του άνθρακα δια μέσω του περιβάλλοντος διαδραματίζεται μέσω της φωτοσύνθεσης. Τα φυτά παίρνουν CO₂ και νερό και το μετατρέπουν σε ανθρακικές ενώσεις μειωμένης περιεκτικότητας αμύλου και κυταρίνης. Η φωτοσύνθεση δεσμεύει περίπου 100 Gt άνθρακα τον χρόνο. Το περισσότερο από αυτό επιστρέφει μέσω της αναπνοής και της αποσύνθεσης. Τα δέντρα και άλλα φυτά δεσμεύουν CO₂ και την περίοδο της ανάπτυξης τους. Κατά ένα μικρό ποσοστό η αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ οφείλεται στην αποψίλωση των δασών που έχει συμβεί. Μία άλλη προσέγγιση είναι ο εμπλουτισμός των ωκεανών. Σε αναπτυγμένες χώρες το κόστος δέσμευσης σε δάση στον τόνο CO₂ είναι 3 – 10\$/tn (Park, 2005).

2.5 Ενανθράκωση για οικονομία υδρογόνου

Αυτή την στιγμή η μεγαλύτερη βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου βασίζεται στην καύση μεθανίου σύμφωνα με την διαδικασία MSR (methane steam reforming), η οποία είναι μία σημαντική πηγή εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Υπολογίζεται ότι οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της MSR μεθόδου είναι 13,7 kg CO₂/ παραγόμενο kg H. Ένα εργοστάσιο παραγωγής υδρογόνου με τη μέθοδο MSR με δυναμικότητα 1000 m³/d παράγει 0,3-0,4km³ CO₂/d το οποίο διαχέεται στην ατμόσφαιρα.

Σε έναν αντιδραστήρα MSR οι βασικές αντιδράσεις είναι:



Οι δύο πρώτες αντιδράσεις είναι ισχυρά ενδόθερμες και ευνοούνται θερμοδυναμικά σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Από την άλλη, η τρίτη αντίδραση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και δεν έχει κανένα περιορισμό πίεσης. Η διαδικασία MSR συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 1025 – 1175K λόγω της ενδόθερμης φύσης των αντιδράσεων.

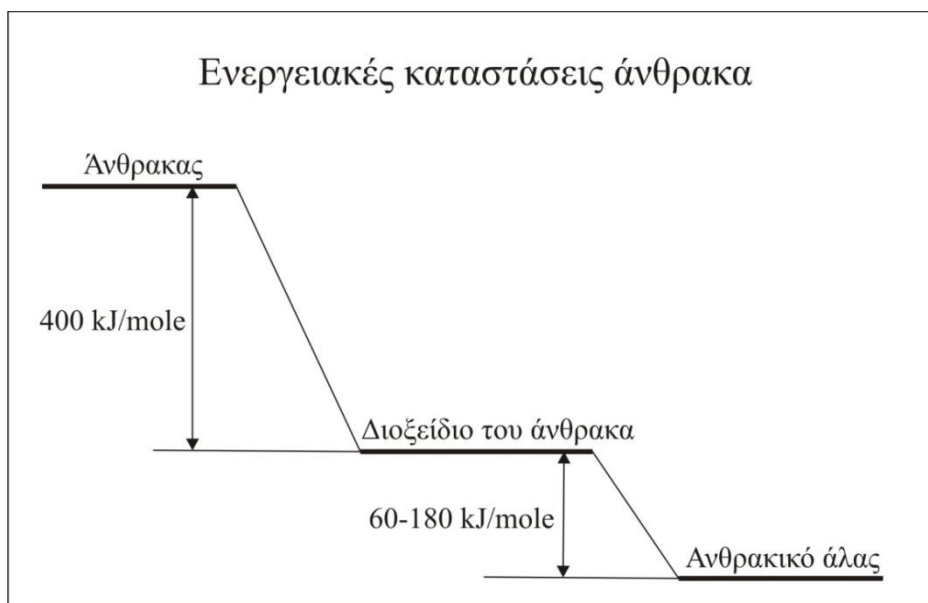
Η ενανθράκωση του CaO βελτιώνει τις αντιδράσεις MSR με συνέπεια να μπορούν να πραγματοποιηθούν αυτές σε συνθήκες μη ισόθερμες, μη αδιαβατικές και μη ισοβαρείς. Το ποσό εκπομπών CO₂ αυξήθηκε και η παραγωγή H₂/kg CaO από την ενανθράκωση του CaO αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 925 στους 1025K. Με την εφαρμογή της επί τόπου ενανθράκωσης CaO βελτιώθηκε η παραγωγή καθαρού H₂ μέσω της τεχνικής MSR, και οι εκπομπές CO₂ ήταν λιγότερες από 50 ppm (Demirbas, 2007).

2.6 Ορυκτολογική δέσμευση

Η ορυκτολογική δέσμευση είναι μία νέα πολλά υποσχόμενη μέθοδος με την οποία το CO₂ αποθηκεύεται υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών. Η αντίδραση του CO₂ με οξείδια όπου σχηματίζονται ανθρακικά ορυκτά όπως μαγνησίτης ή ασβεσίτης είναι εξώθερμη. Πετρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ορυκτοποίηση του CO₂ είναι υπερβασικά πετρώματα πλούσια σε Mg όπως δουνίτες, περιδοτίτες και

σεπεντινίτες. Η έρευνα επικεντρώνεται στο να επιταχυνθεί το φυσικό ποσοστό αντίδρασης, με αποτέλεσμα να μπορεί να είναι οικονομικά βιώσιμη η αποθήκευση CO₂ ως στερεό ορυκτό π.χ. ανθρακικό άλας. Τα ανθρακικά άλατα είναι σταθερά θερμοδυναμικά και δεν μπορούν να απελευθερώσουν τις ποσότητες του CO₂. Υπάρχει η επιχειρηματολογία ότι η αποθήκευση του CO₂ στα ορυκτά είναι πιθανή και ασφαλέστερη από άλλες τεχνολογίες σε υπόγειους ταμιευτήρες ή σε ωκεανούς. Τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου που απαιτούνται για τη διαμόρφωση των σταθερών ορυκτών ανθρακικών αλάτων είναι διαθέσιμα στη φύση σε μεγάλες ποσότητες (Κούκουζας κ.α., 2005).

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2-8, η χημική μετατροπή σε μία κατάσταση θερμοδυναμικά χαμηλότερη είναι επιθυμητή και εφικτή. Το CO₂ είναι η άνυδρη μορφή (anhydrous form) του ανθρακικού οξέως και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντικαταστήσει ασθενέστερα οξέα όπως το πυριτικό οξύ (silicic acid). Θερμοδυναμικά το CO₂ μπορεί να δεσμευθεί ως ανθρακικό άλας (carbonate). Σε αρκετές περιπτώσεις αυτά τα ανθρακικά άλατα διαλύονται στο νερό, αλλά μερικά όπως τα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου και του ασβεστίου, είναι εντυπωσιακά σταθερά ως στερεά. Συνεπώς μέσω της ορυκτολογικής δέσμευσης μπορούν να αποθηκευτούν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα.

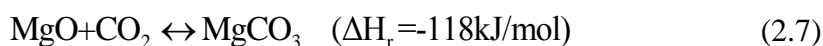
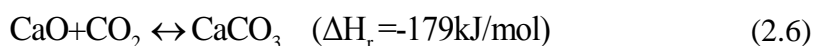


Εικόνα 2-8. Ποιοτική απεικόνιση της θερμοδυναμικής σταθερότητας των ανθρακικών μορφών του άνθρακα (U.S.DOE.)

Η ορυκτολογική δέσμευση είναι μία νέα μέθοδος και συνεπώς λιγότερο μελετημένη. Οι ορυκτοί πόροι είναι άφθονοι για την αποθήκευση του άνθρακα ο οποίος αυξάνεται

από την κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων. Αυτή η μέθοδος δέσμευσης προσφέρει ασφάλεια και μονιμότητα εφόσον δεν υπάρχει σχεδόν καμία πιθανότητα απελευθέρωσης του CO₂ από το χώρο διάθεσης, την στιγμή που το CO₂ είναι χημικά ενσωματωμένο στα ορυκτά και ακινητοποιημένο. Επιπλέον, οι αντιδράσεις δέσμευσης του CO₂ από ορυκτά είναι εξώθερμες στην φύση, οδηγώντας τον σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερών ανθρακικών μορφών (carbonate forms) (Lackner et al., 1995).

Ορυκτά τα οποία περιέχουν ποσότητες συστατικών CaO και MgO υποβάλλονται σε ενανθρακώσεις με την παρουσία του CO₂. Οι βασικές αντιδράσεις οι οποίες είναι και θερμοδυναμικά ευνοούμενες γεγονός που κάνει δυνατή τη μείωση κατανάλωσης ενέργειας και κόστους είναι οι αντιδράσεις (2.6 και 2.7).



Τα καθαρά οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου είναι σπάνια στην φύση, παρόλα αυτά, αρκετά ορυκτά περιέχουν στην χημική σύνθεση τους αυτά τα οξείδια. Πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες MgO μέσα στην πυριτική δομή. Ο δουνίτης είναι ένα πέτρωμα το οποίο αποτελείται ολοκληρωτικά από ολιβίνη (Mg₂SiO₄). Άλλα άφθονα πετρώματα είναι ο σερπεντίνης (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) ο οποίος μπορεί να δημιουργηθεί από υδρολυόμενο περιδοτίτη και υδρολύει τον ολιβίνη. Τα πετρώματα του ολιβίνης και του περιδοτίτη υπάρχουν σε μεγαλύτερες ποσότητες από τα ορυκτά καύσιμα στην γη όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 2-9.



Εικόνα 2-9. Παγκόσμια κατανομή ορυκτών μαγνησίου.

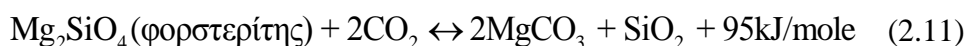
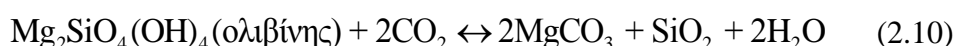
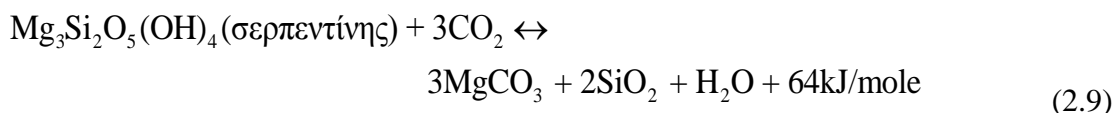
Η ορυκτολογική δέσμευση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στο υπέδαφος είτε σε βιομηχανίες. Στην πρώτη διαδικασία, το CO₂ εισάγεται μέσα στο υπέδαφος σε ορυκτά κοιτάσματα (πορώδη πετρώματα τα οποία περιέχουν πετρώματα μαγνησίου και ασβεστίου) για ενανθράκωση (επί τόπου ενανθράκωση). Σε σύγκριση με την αποθήκευση σε ταμειυτήρες πετρελαίου, φυσικού αερίου και υδροφόρου ορίζοντα, η υπόγεια αποθήκευση σε ορυκτά είναι μία μόνιμη αποθήκευση CO₂ γιατί τα αποτελέσματα αυτής της διεργασίας είναι χημικά σταθερά ανθρακικά άλατα. Η αντίδραση μπορεί να βοηθηθεί από φυσικές υψηλές πιέσεις (λόγω των υπερκείμενων πετρωμάτων) και μπορεί να προχωρήσει πιο γρήγορα από την ορυκτή αποσάθρωση – διάβρωση στην επιφάνεια της γης. (Park, 2005).

Η βασική αρχή της δέσμευσης του CO₂ με τη μορφή των ανθρακικών ορυκτών είναι η επιτάχυνση των διεργασιών που συμβαίνουν στη φύση. Λόγω αυτών των διεργασιών, ελαττώνεται η υψηλή συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Σε αυτές τις διεργασίες το CO₂ αντιδρά με ασβεστούχα ή/και μαγνησιούχα ορυκτά και δεσμεύεται μόνιμα. Η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να αποδοθεί βάσει της απλοποιημένης αντίδρασης (2.8).

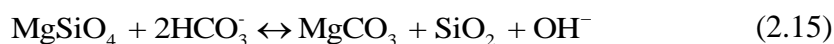
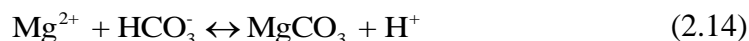
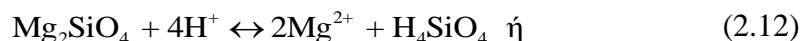


Το κύριο πλεονέκτημα της δέσμευσης του CO₂ από ορυκτά είναι η θερμοδυναμική σταθερότητα των σχηματιζόμενων ανθρακικών ορυκτών, η οποία εγγυάται μια ασφαλή αποθήκευση.

Τέλος, η δυναμική της τεχνολογίας είναι αρκετή ώστε να αποθηκευτεί όλο το CO₂ που θα προκύψει από μελλοντική καύση ορυκτού καυσίμου. Τα ασβεστούχα και μαγνησιούχα ορυκτά είναι διαθέσιμα σε μεγάλες αποθέσεις ανά τον κόσμο και μπορούν να εξορυχτούν στις αναγκαίες ποσότητες. Οι αντιδράσεις ενανθράκωσης (οι οποίες ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες) με κατάλληλα μαγνησιούχα ορυκτά είναι οι αντιδράσεις (2.9-2.11).

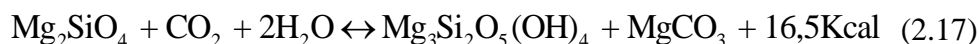


Οι αντιδράσεις του φορστερίτη με τη χρήση υδατικού διαλύματος είναι οι αντιδράσεις (2.12-2.16).

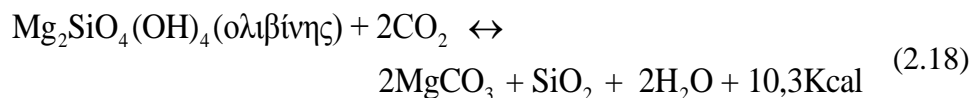


Επιταχύνοντας την φυσική ενανθράκωση τέτοιων μαγνησιακών πυριτικών ορυκτών μπορεί να επιτευχθεί δέσμευση του CO₂ σε γεωλογικά σταθερό μαγνησίτη (MgCO₃). Οι αργές γεωλογικές διαδικασίες μετατροπής τόσο του ολιβίνης όσο και του σερπεντίνης μπορούν να επιταχυνθούν από την αύξηση της επιφάνειας επαφής και από την αύξηση της ενεργότητας του διοξειδίου του άνθρακα.

Όταν τα νερά διαλυθούν με το CO₂, τότε στο φορστερίτη μπορεί να σχηματιστεί ως εναλλακτικό ορυκτό και ο μαγνησίτης (αντίδραση 2.17).



Αυξάνοντας την ενεργότητα του CO₂ είναι πιθανός ο σχηματισμός μαγνησίτη και όχι σερπεντίνης (αντίδραση 2.18).



Σε ασβεστόχα ορυκτά είναι πιθανό από παρόμοια αντίδραση να σχηματιστεί καλσίτης (αντίδραση 2.19) (Demirbas, 2007).



Η κύρια ερευνητική πρόκληση είναι η επιτάχυνση των διεργασιών ενανθράκωσης ορυκτών. Οι φυσικές διεργασίες διάβρωσης διαρκούν χιλιάδες χρόνια, ενώ για μια

βιομηχανική εφαρμογή θα πρέπει να έχουν ολοκληρωθεί κατά το μεγαλύτερο μέρος τους μέσα σε λίγες ώρες. Επομένως η έρευνα επικεντρώνεται στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με σκοπό την εξασφάλιση μιας βιομηχανικά εφαρμόσιμης μεθόδου.

Η δέσμευση CO₂ σε ορυκτά απαιτεί εξόρυξη μεγάλης κλίμακας και τη χρήση φυσικών πρώτων υλών. Μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η χρήση αλκαλικών στερεών αποβλήτων σαν πηγή ασβεστίου ή και μαγνησίου. Παραδείγματα τέτοιων στερεών αποβλήτων είναι υπολείμματα καύσης ορυκτών καυσίμων (ιπτάμενη τέφρα), τέφρα από καύση αποβλήτων, σκουριά από παραγωγή χάλυβα ή κατάλοιπα βωξίτη. Οι πρώτες ύλες αυτές είναι διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες σε βιομηχανοποιημένες περιοχές και χρησιμοποιούνται εν μέρει στις κατασκευές. Πολλά από αυτά τα στερεά απόβλητα είναι πλούσια σε Ca, αλκαλικά και έχουν τη φυσική τάση να αντιδρούν με το CO₂.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης αλκαλικών στερεών αποβλήτων για τη δέσμευση CO₂ από ορυκτά είναι ότι οι διεργασίες ενανθράκωσης βελτιώνουν τη χημική σταθερότητα των στερεών αποβλήτων. Έτσι, η ενανθράκωση ορυκτών μπορεί να βελτιώσει την περιβαλλοντική ποιότητα αυτών των πρώτων υλών και να διευκολύνει τη χρήση τους στις κατασκευές. Επιπλέον, η ωφέλιμη επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων ενανθράκωσης μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στη μείωση του κόστους δέσμευσης CO₂ από ορυκτά, καθώς επίσης και στη δημόσια αποδοχή, συνεπώς στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της συγκεκριμένης διαδικασίας δέσμευσης.

Σημειώνεται, ότι η δέσμευση CO₂ για το σχηματισμό ανθρακικών ορυκτών μπορεί να γίνει με άμεση προσβολή των στερεών ορυκτών με αέριο που περιέχει CO₂ ή μέσω υδατικής φάσης όπου το στερεό απόβλητο βρίσκεται με τη μορφή πολφού, το οποίο εισέρχεται το CO₂ το οποίο διαλυτοποιείται και στη συνέχεια αντιδρά με το στερεό ορυκτό (Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης, 2000-2006).

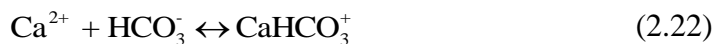
Οι χημικές αντιδράσεις που προκαλούνται από την έγχυση CO₂ περιγράφονται από τον (Ortoleva, et al., 1998). Αρχικά το CO₂ διαλύεται στο νερό για να παράγει ασθενές ανθρακικό οξύ (αντίδραση 2.20)



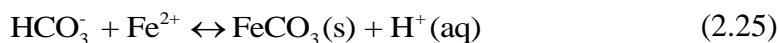
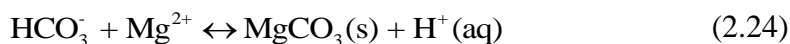
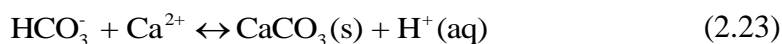
Ακολουθεί ταχεία διάσπαση του ανθρακικού οξέος (αντίδραση 2.21) για να σχηματιστούν δισανθρακικά ιόντα.



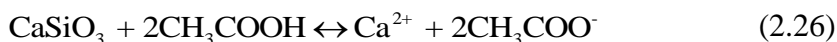
Η αυξανόμενη οξύτητα έχει σαν συνέπεια τη διαλυτοποίηση πολλών από τα αρχικά ορυκτά, τα οποία εν συνεχεία δημιουργούν σύμπλοκα με τα δισανθρακικά ιόντα (αντίδραση 2.22).



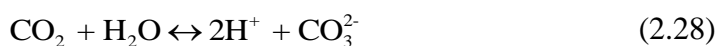
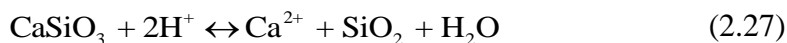
Τα διαλυτοποιημένα όξινα ανθρακικά ιόντα αντιδρούν με τα δισθενή κατιόντα για να γίνει καταβύθιση των ανθρακικών ενώσεων (αντιδράσεις 2.23-2.25). Ο σχηματισμός των ανθρακικών ενώσεων του Ca, Mg και Fe (II) αναμένεται να είναι η βασική αιτία δέσμευσης του CO₂.



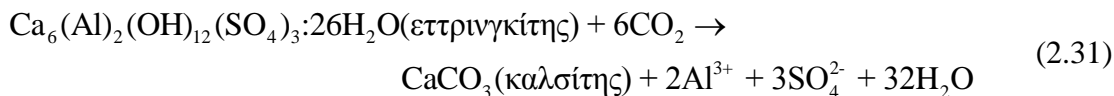
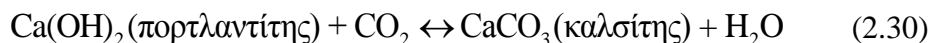
Ορυκτολογική δέσμευση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με το ορυκτό βολλαστονίτη. Η ανθρακοποίηση μπορεί να γίνει είτε με την χρήση οξέος είτε όχι. Η αντίδραση που πραγματοποιείται με την χρήση οξέος είναι η αντίδραση (2.26).



Χωρίς την χρήση οξέος και με την χρήση υδατικού διαλύματος οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι αντιδράσεις (2.27-2.29).



Αντίστοιχα οι αντιδράσεις ενανθράκωσης οι οποίες πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας σαν ορυκτό την χαλυβουργική σκωρία είναι οι αντιδράσεις (2.30-2.32) (Wouter, et al., 2006).



Η έρευνα στην άμεση επαφή ξηρών οξειδίων κυρίως ασβεστίου και μαγνησίου με CO₂ έδειξε ότι το CaO αντιδρά ταχύτερα από το αντίστοιχο MgO. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζεται λεπτό στρώμα ανθρακικών ενώσεων ασβεστίου ή μαγνησίου πάνω στους κόκκους των αντίστοιχων οξειδίων το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω επαφή των οξειδίων με το CO₂ περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Σε γενικές γραμμές η υγρή μέθοδος έχει αποδειχθεί περισσότερο αποτελεσματική από την ξηρή.

Στην διάσκεψη για το φαινόμενο του θερμοκηπίου στο Κιότο, η χρήση ορυκτών για την δέσμευση CO₂ και τον σχηματισμό σταθερών και μη επικίνδυνων ανθρακικών ενώσεων αναγνωρίστηκε ως εφικτή και ασφαλής μέθοδος μακροπρόθεσμης δέσμευσης του CO₂. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της δέσμευσης από ορυκτά είναι:

- Μακροπρόθεσμη σταθερότητα και μόνιμη δέσμευση
- Τα ανθρακικά άλατα ευνοούνται θερμοδυναμικά (εξώθερμα)
- Προϊόντα φυσικής προέλευσης
- Πιθανά πολύτιμα υποπροϊόντα
- Πιθανή χρησιμοποίηση των αποβλήτων από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και εγκαταστάσεων παραγωγής αλουμίνιας.

Ενώ ως μειονεκτήματα θεωρούνται:

- Τα μεγάλα ποσά ορυκτού που συχνά απαιτούνται
- Οι δαπάνες μεταφοράς
- Οι χαμηλοί ρυθμοί μετατροπής.

Το πρόβλημα των υψηλών δαπανών μεταφοράς μπορεί να ξεπεραστεί με την τοποθέτηση της πηγής του CO₂ κοντά στην πηγή του μεταλλεύματος καθώς και με την προσεκτική εκτίμηση της τελικής χρήσης των αποβλήτων.

2.6.1 Προηγούμενες μελέτες

Σε παγκόσμια κλίμακα έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες που υποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και εξετάζουν τρόπους αντιμετώπισης των προβλημάτων που παρουσιάζονται.

Τα βασικά φυσικά ορυκτά του μαγνησίου και ασβεστίου πάνω στα οποία βασίζονται κατά κύριο λόγο οι έρευνες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2. Βασικά ορυκτά του μαγνησίου και του ασβεστίου που υπόκεινται σε ενανθράκωση

Ορυκτολογική ονομασία	Χημική ονομασία	Χημικός τύπος
Andradite	Calcium iron silicate	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Anhydrite	Calcium sulfate	CaSO ₄
Anorthite	Calcium aluminum silicate	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Aragonite	Calcium carbonate	CaCO ₃
Artinite	Hydrated magnesium carbonate hydroxide	Mg ₂ CO ₃ (OH) ₂ ·3H ₂ O
Brucite	Magnesium hydroxide	Mg(OH) ₂
Calcite	Calcium carbonate	CaCO ₃
Chabazite	Hydrated calcium aluminum silicate	CaAl ₂ Si ₁₄ O ₁₂ ·6H ₂ O
Cordierite	Magnesium aluminum silicate	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Diopside	Calcium magnesium silicate	CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	Calcium magnesium carbonate	CaMg(CaO ₃) ₂
Enstatite	Magnesium silicate	MgSiO ₃
Epistilbite	Hydrated calcium aluminum silicate	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·5H ₂ O
Epsomite	Hydrated magnesium sulfate	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Forsterite	Magnesium silicate	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄
Grossular	Calcium aluminum silicate	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Gypsum	Hydrated calcium sulfate	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)
Gyrolite	Hydrated calcium silicate hydroxide	Ca ₂ Si ₃ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Hypersthene	Magnesium iron silicate	(Mg,Fe)SiO ₃
Magnesite	Magnesium carbonate	MgCO ₃
Olivine	Magnesium iron silicate	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄
Periclase	Magnesium oxide	MgO
Tremolite	Calcium magnesium silicate hydroxide	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Wollastonite	Calcium silicate	CaSiO ₃
Zoisite	Calcium aluminum silicate hydroxide	Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)

Αρχικά με την ενανθράκωση του μαγνησίτη ασχολήθηκε ο εμπνευστής της μεθόδου Klaus Lackner (1997) ο οποίος έχοντας υλικό με κοκκομετρία μικρότερη των 20 μm, και χρησιμοποιώντας μερική πίεση CO₂ 0,5 και 0,78 bar για χρόνο αντίδρασης 12 h και 10 min αντίστοιχα, επέτυχε ποσοστό ενανθράκωσης 8% (Lackner et al., 1997).

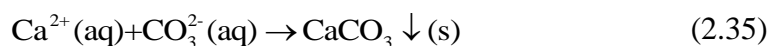
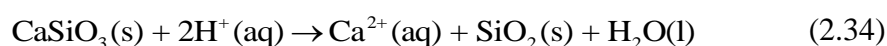
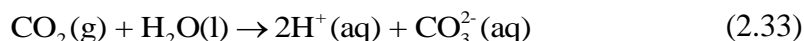
Στο πανεπιστήμιο του Wageningen πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στόχο τη δέσμευση του CO₂. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε μεταλλουργική σκουριά. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε έναν αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων ήταν ότι το ποσοστό ενανθράκωσης βελτιωνόταν με την αύξηση της πίεσης, της θερμοκρασίας, του χρόνου και την ελάττωση της κοκκομετρίας του υλικού (Huijgen et al., 2004).

Στο εργαστήριο ενέργειας και περιβαλλοντικής προστασίας του πανεπιστημίου του Ελσίνκι πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ενανθράκωσης με ορυκτό ολιβίνη και σερπεντίνη από τον Kohlmann. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρότερες των 400°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για χρόνο αντίδρασης μεγαλύτερο των 2 ωρών η μετατροπή είναι 25%. Επίσης βρήκε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες T = 500°C και P = 340bar ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος των στερεών σωματιδίων (κοκκομετρία) (Kohlmann, 2001).

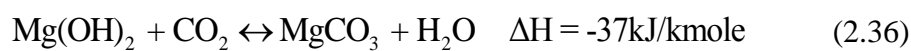
Η ερευνητική ομάδα του πανεπιστημίου του Los Alamos πραγματοποίησε εργαστηριακές δοκιμές ορυκτής ενανθράκωσης με χρήση ορυκτών που περιείχαν οξείδια του μαγνησίου και του ασβεστίου. Στην περίπτωση του CaO εφαρμόστηκαν συνθήκες P = 1bar και T = 890 °C, ενώ του MgO συνθήκες P = 1 bar και T = 410 °C. Το πρόβλημα που προέκυψε αφορούσε την κινητική της αντίδρασης ενανθράκωσης, αφού ο ρυθμός μετατροπής θεωρήθηκε πολύ μικρός. Η κοκκομετρία του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50-100 μm και σε υψηλές πιέσεις περίπου P = 340bar το ποσοστό ενανθράκωσης έφτασε το 30% (Lackner et al., 1997).

Οι Huijgen et al. (2005) απέδειξαν ότι οι σκωρίες χάλυβα είναι ικανές να δεσμεύσουν CO₂. Ο πειραματικός έλεγχος της μελέτης αυτής πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο όπου αναδεύτηκαν διάλυμα σκωρίας σε απιονισμένο νερό σε αναλογία υγρού στερεού (L/S) = 1/10 L/kg με καθορισμένο ρυθμό ανάδευσης 100 – 2000 rpm. Οι θερμοκρασίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν 25 – 225 °C, ο χρόνος αντίδρασης 2 – 30 min και η πίεση του CO₂ 1-30 bar. Κατά τη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης της κάθε δοκιμής, το επίπεδο πίεσης του CO₂ κρατιόταν σταθερό με απόκλιση από το επιθυμητό ±0,2bar, με συνεχή ανεφοδιασμό του διαλύματος σε CO₂. Με βάση τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών αποδείχθηκε ότι η ενανθράκωση των σκωριών χάλυβα πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια (διαλυτοποίηση και καταβύθιση). Μετά τη πρώτη ενανθράκωση του περιεχόμενου Ca(OH)₂ της σκωρίας, το ασβέστιο (από τη φάση του πυριτικού ασβεστίου), διαχέεται προς την επιφάνεια και τελικά

διαλυτοποιείται. Το Ca στο διάλυμα ενανθρακώνεται και καθιζάνει σαν ασβεστίτης στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της σκωρίας. Ανάμεσα στα διαδοχικά στάδια της διεργασίας εκείνο το οποίο καθορίζει το ρυθμό αντίδρασης είναι η διάχυση του Ca στην επιφάνεια των σωματιδίων της σκωρίας. Αυτό συνέβη σε βέλτιστες συνθήκες, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν στους 200°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ή σε χαμηλότερες πιέσεις CO₂ ο ρυθμός αντίδρασης ήταν μικρότερος. Σύμφωνα με τους ερευνητές οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι (2.33-2.35) (Huijgen et al., 2004).



Οι M. Maroto-Valer et al. (2005) ασχολήθηκαν με την ενανθράκωση πλούσιων μαγνησιακών ορυκτών. Η αντίδραση (2.36) λαμβάνει χώρα κατά την ενανθράκωση.



Προκειμένου να είναι πιο ενεργό το υλικό, λειοτριβήθηκε και κοσκινίστηκε σε μέγεθος μικρότερο των 37μm. Η βασική δοκιμή που έκαναν έγινε με πίεση 45atm και θερμοκρασία 20°C. Ύστερα από 3,5h αντίδρασης η ενανθράκωση που προέκυψε στο διάλυμα ήταν 53% (Maroto-Valer et al., 2005).

Οι M. Kakizawa et al. (2001) πραγματοποίησαν πειράματα ενανθράκωσης με ορυκτό βολλαστονίτη. Οι συνθήκες που χρησιμοποίησαν ήταν πίεση CO₂ = 5-50bar, χρόνος ενανθράκωσης 10-60min και ταχύτητα ανάδευσης 300rpm. Το ποσοστό ενανθράκωσης που επετεύχθη ήταν 10% για χρόνο αντίδρασης 10min και πίεση 50bar και για χρόνο 1 ώρα και πίεση 30bar έφτασε το 20%.

Ο W.K O'Connor έκανε πειράματα ενανθράκωσης με ορυκτό φορστερίτη. Το ορυκτό ήταν λειοτριβημένο και κοσκινισμένο σε μέγεθος μικρότερο των 37μm. Οι βασικές συνθήκες ήταν πίεση CO₂ = 115 atm, θερμοκρασία 185°C, και χρόνο αντίδρασης 6 και 24h αντίστοιχα. Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε 24h ως μέσο διάλυσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, ενώ στο πείραμα των 6 ωρών ως μέσο διάλυσης χρησιμοποιήθηκε 0,5M NaHCO₃, 1M NaCl. Το ποσοστό ενανθράκωσης το

οποίο επετεύχθη ήταν 91%. Η χημική σύσταση του φορστερίτη ήταν MgO = 49,67%, SiO₂ = 41,35% και FeO = 5,96%.

Επίσης πραγματοποίησαν πειράματα και με ορυκτό σερπεντίνη, συγκεκριμένα χρυσόλιθο. Η χημική σύσταση ήταν MgO = 40,62%, SiO₂ = 36,13% και FeO = 3,49%. Η κοκκομετρία του υλικού ήταν μικρότερη των 37μm. Οι βασικές συνθήκες ενανθράκωσης ήταν 1 και 6h αντίδρασης, με πίεση CO₂ 150 και 115 atm αντίστοιχα και ως διάλυμα διαλυτοποίησης χρησιμοποιήθηκε 0.64M NaHCO₃, 1M NaCl και 0,5M NaHCO₃, 1M NaCl. Το ποσοστό ενανθράκωσης υπολογίστηκε σε 79% και 83% αντίστοιχα (O'Connor et al., 2000).

O J. Wouter (2006) έκανε πειράματα ενανθράκωσης με σκωρία χάλυβα. Η κοκκομετρία του υλικού ήταν μικρότερη των 106μm. Η χημική σύσταση της σκουριάς ήταν: Fe₂O₃ = 15,5%, CaO = 31,7 %, SiO₂ = 9,1%, MgO = 6%, MnO = 3,4%, Al₂O₃ = 1,6%, TiO₂ = 1,3%. Οι βασικές συνθήκες ενανθράκωσης ήταν ο χρόνος αντίδρασης ίσος με 30min, ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm, θερμοκρασία 150°C και λόγος υγρών στερεών (L/S) ίσος με 10. Το ποσοστό ενανθράκωσης υπολογίστηκε σε 25% (Wouter et al., 2006).

O R. Enick et al. (2001) ασχολήθηκαν με την ενανθράκωση καταλοίπων βωξίτη. Το ποσοστό του CaO ήταν μικρότερο του 20%. Οι βασικές παραμετρικές συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν ταχύτητα ανάδευσης ίση με 180 rpm, λόγος στερεών – υγρών (L/S) ίσο με 55/45, χρόνος αντίδρασης 5-15min, πίεση CO₂ ίση με 6,7MPa και θερμοκρασία 22°C. Το ποσοστό ενανθράκωσης το οποίο επετεύχθη ήταν 2,3g CO₂/100g red mud.

Η Τσάκου (2008) ασχολήθηκε με τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε κατάλοιπα βωξίτη. Οι βασικές παραμετρικές συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν χρόνος αντίδρασης 3h-3d, μερική πίεση CO₂ (5-50bar), ο ρυθμός τροφοδοσίας CO₂ (0,2, 1 και 5L/min) και η θερμοκρασία 25°C. Το μέγιστο περιεχόμενο ποσοστό άνθρακα το οποίο επετεύχθει ήταν 1,12% για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών και ρυθμό τροφοδοσίας 5L/min.

Τέλος, στον Πίνακα 2-3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων ορυκτολογικής δέσμευσης και οι αντιδράσεις αυτών.

Πίνακας 2-3. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων ορυκτολογικής δέσμησης

Ορυκτά	Αντιδράσεις	T _d eh	T _{max}	ΔH(kJ/kmole)	P _{CO₂} (atm)	Κοκκομετρία	Χρόνος αντίδρασης	Στροφές	pH	L/S	Λόγος δέσμησης	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση	Απόδοση	Πηγή	
Υδροξείδιο του μαγνησίου	$Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCO_3 + H_2O$	538	680	-37	45 atm		3.5h					20	45 atm	53%	(Maroto-Valer, et al., 2005)	
Βολλαστονίτης	$CaSiO_3 + CO_2 = CaCO_3 + SiO_2$	-	554	-87	5-50bar		1h	300 rpm					1 atm	20%	(Kakizawa, et al., 2001)	
	Με οξύ: $CaSiO_3 + 2CH_3COOH = Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + SiO_2$ (extraction step)															
	Χωρίς οξύ:															
	$CO_2 + H_2O = 2H^+ + CO_3^{2-}$															
	$CaSiO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + SiO_2 + H_2O$															
	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$															
Φορστερίτης (ολιβίνη)	$1/2 Mg_2SiO_4 + CO_2 = MgCO_3 + 1/2 SiO_2$	-	515	-88	116bar	-37 μm	24h		7.7-8			185°C		91%	(O'Connor, et al., 2000)	
	$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$				116bar	-37 μm	6h					185°C				
	$MgSiO_4 + 4H^+ = 2Mg^{2+} + H_4SiO_4$ ή $2Mg^{2+} + SiO_2 + 2H_2O$															
	$Mg^{2+} + HCO_3^- = MgCO_3 + H^+$															
	$Mg_2SiO_4 + 2HCO_3^- = 2MgCO_3 + SiO_2 + 2OH^-$															
	$OH^- + CO_2 = HCO_3^-$															
Crysolite (serpentine)	$1/3 Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + CO_2 = MgCO_3 + 2/3 SiO_2 + 2/3 H_2O$	808	680	-35		-37 μm	6h					185°C	115atm	83%	(O'Connor, et al., 2000)	
						-37 μm	1h					185°C	150atm	79%		

Κεφάλαιο 2 – Μέθοδοι δέσμησης, αποθήκευσης και μεταφοράς CO₂

Ορυκτά	Αντιδράσεις	T _{deh}	T _{max}	ΔH(kJ/kmole)	P _{CO₂} (atm)	Κοκκομετρία	Χρόνος αντίδρασης	Στροφές	pH	L/S	λόγος δέσμησης	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση	Απόδοση	Πηγή
Σκορία γάλυβα	Ca(OH) ₂ (portlandite)+CO ₂ =CaCO ₃ +H ₂ O					<106μm	30min	500rpm	12,6	10		150°C	20bar	25%	(Wouter, et al., 2006)
	Ca ₆ (Al) ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₃ ·26H ₂ O (ettringite)+6CO ₂ =CaCO ₃ +2Al ³⁺ +3SO ₄ ²⁻ +32H ₂ O														
	Ca-silicate (CSH)+CO ₂ =CaCO ₂ +SiO ₂ (amorphous silica)(partly)														
Ερυθρά υλύς					5-50bar		3-24h					25°C		1,15	(Τσάκου, 2008)
Ιπτάμενη τέφρα	CaO+H ₂ O=Ca(OH) ₂				55bar	40μm	2h	450rpm		10		30-60°C		26%	(Montez-Hernandes, et al., 2009)
	Ca(OH) ₂ +CO ₂ =CaCO ₃ +H ₂ O														
	(Ca,Mg)SiO ₃ +CO ₂ =(Ca,Mg)CO ₃ +SiO ₂														
	CaO+H ₂ O=Ca ²⁺ +2OH ⁻														
	CO ₂ +H ₂ O=H ₂ CO ₃ =H ⁺ +HCO ₃ ⁻						24-240h			0,6		35-37		4.63 - 5.46	(Uliasz-Bochenczyk, et al., 2009)
	Ca ²⁺ +HCO ₃ ⁻ =CaCO ₃ +H ⁺						24-240h			1,25				1.05 - 1.58	
	5Ca ²⁺ +4CO ₃ ²⁻ +2OH ⁻ +4H ₂ O=Ca ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O						24-240h			1,5				1.24 - 2.26	
	Ca ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O+CO ₃ ²⁻ =5CaCO ₃ +2OH ⁻ +4H ₂ O						6min							16,30%	(Jiang, et al., 2009)
							10min			0,2				21,40%	
							90 min							13,20%	
							60min			0,2				18,50%	
					6,9 bar		10min			0,1		700°C		85%	

2.7 Μεταφορά

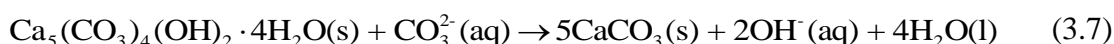
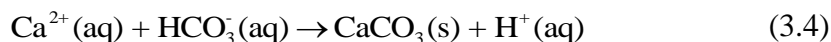
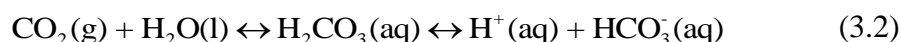
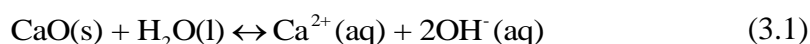
Για τη μεταφορά του CO₂ (Κούκουζας κ.α., 2005) από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στους ταμειυτήρες αποθήκευσης υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά συστήματα.

1. Μεταφορά με φορτηγά μεγάλης χωρητικότητας: η πιο κοινή εναλλακτική λύση για μεταφορά προϊόντων με βάρος λιγότερο των πέντε τόνων
2. Ειδικά προσαρμοσμένα βαγόνια σε τρένα τα οποία μπορούν να μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες CO₂ σε μεγάλες αποστάσεις
3. Με βυτιοφόρα πλοία. Κατάλληλος τρόπος για θαλάσσια μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Το μεγάλο πλεονέκτημα εδώ είναι η οικονομική αποδοτικότητα αφού έτσι μπορούν να μεταφερθούν πολύ μεγάλες ποσότητες CO₂ (38000-78000 m³)
4. Με αγωγούς. Θεωρείται η πιο αποδοτική οικονομικά τεχνολογία για συνεχή μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων CO₂. Κατά την μεταφορά σε αγωγούς πρέπει να πληρούνται οι απαιτούμενες προδιαγραφές όπως: P=152bar, σημείο δρόσου -40°C, καθώς και περιεκτικότητες σε N₂, O₂ και Ar να είναι <300 ppmv, <40 ppmv και <10 ppmv αντίστοιχα. Το CO₂ πρέπει να βρίσκεται σε υγρή υπερκρίσιμη κατάσταση (P>7,38 MPa και T>-60°C κατά την μεταφορά του. Οι λόγοι για τους οποίους η στερεά ή αέρια κατάσταση δεν είναι κατάλληλη στηρίζεται στο ότι στη στερεά κατάσταση χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για τη μεταφορά του ενώ στην αέρια κατάσταση το CO₂ έχει πάρα πολύ χαμηλή πυκνότητα.

3 Μηχανισμοί ορυκτολογικής δέσμευσης ιπτάμενης τέφρας

3.1 Διάλυμα νερού και ιπτάμενη τέφρα

Οι χημικοί μετασχηματισμοί της ιπτάμενης τέφρας όταν αυτή έρθει σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) παρουσία νερού, οφείλονται στο οξείδιου ασβεστίου (CaO) και το υδροξείδιου του ασβεστίου (Ca(OH)₂) τα οποία σχηματίζουν το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι (3.1-3.7)



Η αντίδραση ενυδάτωσης και ενανθράκωσης των πυριτικών φάσεων απεικονίζεται στην αντίδραση (3.8).



Το SiO₂ της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να αντιδράσει με τα Ca, Pb, Cu, Ba, As, Zn και άλλα και να σχηματίσει ανθρακικές πυριτικές ενώσεις με τα μέταλλα, τα οποία ταυτόχρονα αυξάνουν την απορρόφηση του CO₂ και σταθεροποιούν τα μέταλλα.

Οι εξισώσεις των αντιδράσεων δείχνουν ότι η παρουσία του νερού βελτιώνει την διαδικασία ενανθράκωσης της ιπτάμενης τέφρας γιατί το CO₂ διαλύεται στο νερό και σχηματίζει ανθρακικό οξύ το οποίο ιονίζει τα H⁺, HCO₃⁻ και CO₃²⁻. Έπειτα το CO₃²⁻ μπορεί να ενωθεί με κατιόντα όπως το Pb²⁺ και να σχηματίσει σταθερά ανθρακικά ορυκτά. Χωρίς την προσθήκη του νερού, βαριά μέταλλα στην ιπτάμενη τέφρα όπως ο Pb και ο Zn αντιδρούν δύσκολα με το CO₂. Παρόλο αυτά με μία προσθήκη 20% νερού η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται ιδιαίτερα (Jiang et al., 2009).

Κατά την ενανθράκωση η σημαντικότητα των παραμέτρων κατά φθίνουσα σειρά είναι η ακόλουθη:

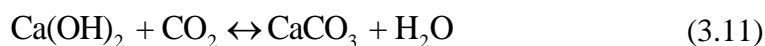
Μερική πίεση CO₂ > χρόνου > θερμοκρασίας > προσθήκης νερού (Ecke, 2003).

Επίσης είναι χαρακτηριστική η βαθμιαία / ανάλογη σχέση της ενανθράκωσης ως προς την μερική πίεση του CO₂ και την θερμοκρασία (Kakizawa, et al., 2001).

Η ενανθράκωση του CaO με την παρουσία ή όχι του νερού, παρουσία του συνθετικού αερίου παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Η ενανθράκωση του CaO απουσία νερού δεν πραγματοποιείται αισθητά σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C παρόλο αυτά με την εισαγωγή 8-15% νερού παρουσιάζονται σημαντικές αλλαγές στην ενανθράκωση. Η βασική αντίδραση ενανθράκωσης που συμβαίνει είναι η (3.9).

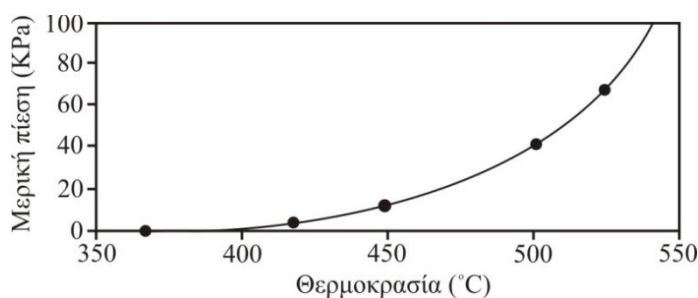


στην οποία καταλυτικό ρόλο έχει το υγρό νερό γιατί αναμένεται ο σχηματισμός προσωρινών υδροξειδίων. Όταν το νερό έρχεται σε επαφή με τα απαέρια η πραγματική αντίδραση ενανθράκωσης του CaO πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο το CaO αντιδρά με το νερό και παράγει Ca(OH)₂ και κατά το δεύτερο στάδιο το Ca(OH)₂ αντιδρά με το CO₂ και παράγει CaCO₃ όπως απεικονίζεται στις αντιδράσεις (3.10 και 3.11).



Εάν η μερική πίεση του νερού είναι μικρότερη των 20 kPa και η θερμοκρασία >400°C (Εικόνα 3-1), το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ δεν υφίσταται ως σταθερή σύνθεση. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ότι όσο το νερό ενώνεται με το CaO μπορεί να υπάρχει Ca(OH)₂ ως μια ενδιάμεση προσωρινή κατάσταση. Η

συγκέντρωση της ενδιάμεσης κατάστασης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπορεί να είναι πολύ χαμηλή, καθώς μετατρέπεται σε CaO πολύ γρήγορα. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μικρότερη είναι η χρονική διάρκεια της παρουσίας του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, συνεπώς είναι και μικρότερη η συνεισφορά στην ενανθράκωση. Παρόλα αυτά η ελάχιστη παρουσία του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ οφείλεται και στο γεγονός ότι το CO_2 ενώνεται μοριακά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και σχηματίζει CaCO_3 σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Η ενανθράκωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι πολύ πιο γρήγορη από την ενανθράκωση του CaO (Chunbo Wang, 2008).

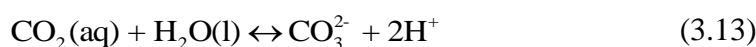


Εικόνα 3-1. Διάγραμμα πίεσης ατμών – θερμοκρασίας (°C) κατά τον σχηματισμό $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Η υδατική ενανθράκωση του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι μία εξώθερμη αντίδραση (3.12) η οποία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα.



Και η αντίδραση διάλυσης του CO_2 είναι η (3.13)



Αυτές οι δύο αντιδράσεις δημιουργούν έναν γρήγορο υπερκορεσμό (S_1) του διαλύματος το οποίο αναφέρεται στον ασβεστίτη (3.14).

$$S_1 = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{sp}} > 1 \quad (3.14)$$

όπου (Ca^{2+}) και (CO_3^{2-}) είναι οι ενεργότητες του ασβεστίου και των ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα αντίστοιχα, και K_{sp} είναι η θερμοδυναμική διαλυτότητα του παραγόμενου ασβεστίτη.

Θεωρώντας ότι το CO₂ είναι ένα ιδανικό αέριο, η ποσότητα του CO₂ η οποία καταναλώνεται κατά την ενανθράκωση υπολογίζεται όπως περιγράφεται από την εξίσωση (3.15).

$$n_{CO_2} = \frac{P_{\text{πτώση πίεσης κατά την ενανθράκωση}} \cdot V}{RT} \quad (3.15)$$

όπου :P_{πτώση πίεσης κατά την ενανθράκωση} = P_{ολική πτώση πίεσης} - P_{πτώση πίεσης νερού}, V ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο, T η θερμοκρασία της αντίδρασης σε K, και R η σταθερά των αερίων ίση με 0,08314472 L bar/K mol.

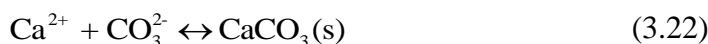
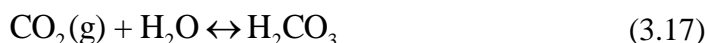
Το ποσοστό ενανθράκωσης μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τον τύπο (3.16).

$$CE = \frac{n_{CO_2}}{(w_{CaO}/M_{CaO})} \times 100 \quad (3.16)$$

όπου n_{CO_2} τα mole CO₂ που καταναλώνονται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, M_{CO_2} το μοριακό βάρος του διοξειδίου του άνθρακα, w_{CaO} το αρχικό βάρος CaO το οποίο εμπεριέχεται στην ιπτάμενη τέφρα και M_{CaO} το μοριακό βάρος του CaO ίσο με 56,077 g/mol (Montes-Hernandez et al., 2009).

3.2 Διαλύματα άλατος και ιπτάμενη τέφρα

Οι αντιδράσεις (3.17-3.22) οι οποίες πραγματοποιούνται σε αλατούχα διαλύματα με την παρουσία CaO και CO₂.



Αρχικά το CO₂ διαλύεται στο διάλυμα και αντιδρά με το νερό σχηματίζοντας ανθρακικό οξύ H₂CO₃. Όταν επιτυγχάνεται η ισορροπία ανάμεσα στο διαλελυμένο

CO₂ και το H₂CO₃, το ανθρακικό οξύ δίσταται διαδοχικά σε HCO₃⁻ και σε CO₃²⁻ εκλύοντας ταυτόχρονα υδρογονοϊόντα. Όσο προστίθεται CO₂ στο διάλυμα το pH ελαττώνεται. Καθώς το CO₂ διαλύεται στο διάλυμα επιτυγχάνεται ισορροπία όπου υπάρχουν Ca²⁺ και CO₃²⁻. Το CaO της ιπτάμενης τέφρας αντιδρά με το νερό και σχηματίζει Ca(OH)₂. Το Ca(OH)₂ το οποίο δίσταται σε Ca²⁺ και OH⁻. Το ανθρακικό ιόν (carbonate anion CO₃²⁻) τελικά αντιδρά με τα κατιόντα ασβεστίου στο διάλυμα και σχηματίζεται ο καλσίτης (Soong et al., 2006).

Οι Sheikholeslami και Ong μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας NaCl, στην κινητική και τη θερμοδυναμική της κατακρήμνισης του CaCO₃ στους 30°C και συμπέραναν ότι το επίπεδο συγκέντρωσης NaCl δεν έχει κανένα σημαντικό ρόλο (Sheikholeslami R, 2003).

3.3 Ενέργεια ενεργοποίησης

Για την ενανθράκωση της τέφρας, η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται σύμφωνα με την αντίδραση (3.23).

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.23)$$

όπου t₁, t₂ είναι ο χρόνος αντίδρασης, T₁, T₂ είναι οι θερμοκρασίες αντίδρασης σε K, E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης σε kJ/mol και R είναι η σταθερά των αερίων ίση με 8,31 kJ/mol K.

Το ποσοστό της μετατροπής του ελεύθερου CaO χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του E και βρίσκεται στο εύρος του 5-30%.

Κατά την ενανθράκωση της ιπτάμενης τέφρας η ενέργεια ενεργοποίησης είναι σημαντικά μικρότερη όταν υπάρχει παρουσία νερού (Chunbo Wang, 2008).

3.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Οι Lu et al., (2006) πραγματοποίησαν δοκιμές ενανθράκωσης ιπτάμενης τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν πίεση CO₂ 6 και 9bar, χρόνος αντίδρασης 10min, θερμοκρασία 700°C και λόγος υγρών στερεών (L/S) ίσος με 0,1. Το ποσοστό ενανθράκωσης το οποίο επιτεύχθηκε ήταν 85% και υπολογίστηκε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε χαλαζία SiO₂ τόσο μειώνεται η τελική αύξηση βάρους του ενθρακωμένου υλικού (Lu et al., 2006).

Επίσης οι Y. Soong et al. (2006) ασχολήθηκαν με την ενανθράκωση ιπτάμενης τέφρας με την χρήση αλατούχου διαλύματος. Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών η οποία χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-1.

Πίνακας 3-1. Χημική σύσταση ιπτάμενων τεφρών

Περιεκτ. (%)	Είδη και προέλευση Ιπτάμενης Τέφρας				
	Freeman	Columbia	Waukegan	Muskogee	Montose
Θείο	0,02	-	-	-	-
Άνθρακας	1,47	0,08	0,14	0,05	0,98
Al ₂ O ₃	5,89	17,7	17,65	17,99	18,69
CaO	25	27,36	28,9	26,6	27
Fe ₂ O ₃	5	5,32	6,06	5,89	7,58
K ₂ O	1,38	0,34	0,43	0,61	0,41
MgO	1,4	4,9	6,4	5,9	5,3
Na ₂ O	0,6	1,6	2,22	1,64	1,81
SiO ₂	13,6	27	28,4	37,8	28,7
CaSO ₄	34	-	-	-	-

Τα πειράματα ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκαν με δύο τρόπους. Είτε σε δύο στάδια όπου χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα μαζί με καυστικό υλικό και CO₂ με ανακύκλωση της ιπτάμενης τέφρας και του αλατούχου διαλύματος, είτε σε ένα στάδιο χωρίς το διαχωρισμό της τέφρας από το αλατούχο διάλυμα τέφρας και χωρίς την εισαγωγή καυστικού υλικού.

Κατά την ενανθράκωση σε δύο στάδια χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα η οποία προέρχεται από την Columbia. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας ήταν να χρησιμοποιηθεί η ιπτάμενη τέφρα για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος. Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήθηκε 10% κ.β. ιπτάμενης τέφρας σε αλατούχο διάλυμα θερμοκρασίας 60°C και αναδεύτηκε το διάλυμα για 1 ώρα μέχρι να αυξηθεί το pH από 3,00 σε 8,96. Η ιπτάμενη τέφρα διαχωρίστηκε έπειτα από τον πολτό (slurry) για να χρησιμοποιηθεί για επόμενη χρήση. Επιπλέον προστέθηκαν 0,083 mole/l καυστικού νατρίου NaOH ώστε να αυξηθεί το pH από 8,96 σε 11,36. Στο επόμενο στάδιο χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο όπου το αλατούχο διάλυμα είχε όγκο 1L, θερμοκρασία 20°C και η μερική πίεση του CO₂ η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν

1,36MPa. Κατά τις αντιδράσεις καταναλώθηκαν 0,063 mole/l CO₂ μέσα σε 2h. Ως αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης ήταν η αύξηση του βάρους κατά 29,63g/l. Έπειτα το στερεό διαχωρίστηκε από τον πολτό (slurry) και πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) όπου βρέθηκε ότι στο στερεό κατακρήμνισμα το 90% ήταν CaCO₃ και το 9% ήταν NaCl. Το τελικό υγρό διάλυμα είχε υψηλή συγκέντρωση σε ασβέστιο και pH 5,58. Το στάδιο της ανακύκλωσης περιελάμβανε χρήση του υπολειπόμενου αλατούχου διαλύματος και ιπτάμενης τέφρας από το πρώτο στάδιο για περαιτέρω αντιδράσεις. Επιπλέον η διαχωριζόμενη ιπτάμενη τέφρα της Columbia από το πρώτο στάδιο υπέστη ξήρανση και ξαναχρησιμοποιήθηκε προκειμένου να αυξηθεί το pH του αλατούχου διαλύματος. Στο στάδιο της ανακύκλωσης προστέθηκε 10 wt.% ιπτάμενη τέφρα σε αλατούχο διάλυμα θερμοκρασίας 60°C και αναδεύτηκε για 1 ώρα ώστε να αυξηθεί το pH από 8,94 σε 11,06. Οι αντιδράσεις ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκαν πάλι σε αυτόκλειστο όπου καταναλώθηκε 0,092 mole/l CO₂ μέσα σε δύο ώρες και παρατηρήθηκε μια αύξηση μάζας περίπου 17,53g. Κατά την ανάλυση του προϊόντος κυρίαρχη φάση ήταν το ανθρακικό ασβέστιο CaCO₃ με ποσοστό 94% και το χλωριούχο νάτριο NaCl με ποσοστό 5%.

Η ενανθράκωση σε ένα στάδιο σχεδιάστηκε με στόχο να μην χρειάζεται να γίνεται διαχωρισμός της τέφρας από το μίγμα αλατούχου διαλύματος – τέφρας, και να μην χρειάζεται η προσθήκη αλκαλικού υλικού NaOH. Κατά τα πειράματα με αυτή την μέθοδο, αρχικά η ιπτάμενη τέφρα η οποία προερχόταν από την Columbia με το αλατούχο διάλυμα σε αναλογία 10% κ.β. και θερμοκρασία 60°C και αναδεύτηκε για 1 ώρα μέχρι να φτάσει το pH από το 3,00 στο 8,84. Έπειτα το μίγμα ιπτάμενης τέφρας και αλατούχου διαλύματος χρησιμοποιήθηκε για την ενανθράκωση χρησιμοποιώντας θερμοκρασία 20°C, πίεση διοχέτευσης του CO₂ ίση με 1,36MPa και χρόνο αντίδρασης 2h. Ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων μετρήθηκε μία αύξηση του βάρους των προϊόντων ίση με 9,99g/l. Έπειτα διαχωρίστηκε το προϊόν από τον πολτό και πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω της περιθλασης ακτίνων X από όπου προέκυψαν τα αποτελέσματα:

CaCO₃ =33%, Fe₂O₃ = 3%, FeS =5% και NaCl =2% (Soong et al., 2006).

Οι Chumbo Wang et al. (2008) ασχολήθηκαν με την ενανθράκωση ιπτάμενης τέφρας από την καύση oxy-fuel FBC (fluidized bed combustion). Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας ήταν η ακόλουθη: SiO₂ =2,56%, Al₂O₃ =1,35%, Fe₂O₃ =0,67%, TiO₂ =0,08%, P₂O₅ =0,03%, CaO =55,44%, MgO =1,04%, SO₃ =1,85%, Na₂O =0,2%, K₂O =0,12% και απώλεια πύρωσης =26,58%. Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν θερμοκρασία 250-800°C, συγκέντρωση CO₂ 80%, συγκέντρωση O₂: 1%, συγκέντρωση καθαρού νερού 0-15% και συγκέντρωση αζώτου

N₂ 4-19%. Ο χρόνος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν 0-1200min. Για χρόνο 900min και θερμοκρασία 500°C επετεύχθη ενανθράκωση 18% για ιπτάμενη τέφρα χωρίς την χρήση νερού και 65% για ενανθράκωση διαλύματος με 15% σε νερό. Για χρόνο 100min και θερμοκρασία 600°C η ενανθράκωση χωρίς την χρήση νερού έφτασε το 30%, με την χρήση 8% νερού έφτασε το 65% και με την χρήση 15% νερού έφτασε το 67%. Αντίστοιχα για χρόνο 100 λεπτών σε θερμοκρασία 700°C η ενανθράκωση έφτασε το 61% ενώ με την χρήση 15% νερού έφτασε το 78%. Τέλος για χρόνο 60 λεπτών σε θερμοκρασία 800°C η ενανθράκωση χωρίς την χρήση νερού έφτασε το 75% ενώ με την χρήση νερού 8% και 15% έφτασε το 81%. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δηλαδή 250-400°C χρησιμοποιήθηκε μέγιστος χρόνος ενανθράκωσης τα 1200min. Για θερμοκρασία 250°C με χρήση νερού 8% νερού επετεύχθη ενανθράκωση 6% και με 15% 9%. Για θερμοκρασία 300°C με χρήση νερού 8% και 15%, επετεύχθη ενανθράκωση 17% και 22% αντίστοιχα. Για θερμοκρασία 350°C επετεύχθη ενανθράκωση 25% και 30% αντίστοιχα. Τέλος για θερμοκρασία 400°C επετεύχθη ενανθράκωση 38% με χρήση νερού 8% και 40% με χρήση νερού 15% (Wang et al., 2008). Υπολογίστηκε ο μοριακός λόγος CaCO₃/Ca(OH)₂ για τις διάφορες συνθήκες και βρέθηκαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3-2. Λόγος CaCO₃/Ca(OH)₂ για διάφορες συνθήκες.

Συνθήκες	250°C, 15% H ₂ O	250°C, 8% H ₂ O	300°C, 15% H ₂ O	300°C, 8% H ₂ O
CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	0,241	0,457	2,394	5,4

Σύμφωνα με το διάγραμμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-1 παρατηρείται αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ της μεταβολής της θερμοκρασίας και της παρουσίας Ca(OH)₂.

Αυτό υποδηλώνει ότι το CO₂ ενώνεται χημικά με το Ca(OH)₂ και σχηματίζει CaCO₃. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C παρατηρήθηκε ότι εκλείπει η φάση του Ca(OH)₂ ενώ για χαμηλότερες υπάρχει ένα ποσοστό το οποίο μεγαλώνει όσο πέφτει η θερμοκρασία. Τέλος, όπως παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα η παρουσία του νερού αυξάνει σημαντικά το ποσοστό της ενανθράκωσης της ιπτάμενης τέφρας (Chunbo Wang, 2008).

Επίσης ο Alicja Uliasz-Bochenczyk (2009) πραγματοποίησε πειράματα ενανθράκωσης ιπτάμενης τέφρας η οποία προερχόταν από καύση λιγνίτη στην περιοχή της Πολωνίας. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας ήταν η ακόλουθη: SiO₂ =37,93-45,75%, Fe₂O₃ =3,99-4,5%, Al₂O₃ =4,74%, CaO =15,72-29,28%, MgO

=0,78-4.47% και ελεύθερο CaO =1.1-7.08%. Οι βασικές συνθήκες του πειράματος ήταν χρόνος αντίδρασης 24-240min, λόγος στερεών – υγρών (L/S) ίσος με 0,6-1,5 και θερμοκρασία 35 - 37°C. Το ποσοστό ενανθράκωσης ανάλογα με τον λόγο υγρών στερεών και την σύσταση ήταν διαφορετικό. Για λόγο υγρών – στερεών ίσο με 1,5 τα πρώτα 15min έφτασε τα 3,5g CO₂ / 100 g ιπτάμενης τέφρας, στα 100min έφτασε στα 7,235g CO₂ / 100 g ιπτάμενης τέφρας και μετά από μία περίοδο 25 ημερών έφτασε τα 7,9g CO₂ / 100 g ιπτάμενης τέφρας.

Οι Jian – guo Jiang et al. (2009) ασχολήθηκαν με την ενανθράκωση ιπτάμενης τέφρας. Η χημική σύσταση της ήταν: C =5,02%, O =33,39%, Ca =26,60%, S =2,65% και Mg =1,89%. Ο λόγος υγρών – στερεών (L/S) =1 – 20% και ο χρόνος αντίδρασης ήταν 6 – 60min. Το ποσοστό ενανθράκωσης το οποίο επετεύχθη ήταν 13,20% – 21,40%.

Πειράματα ενανθράκωσης ιπτάμενης τέφρας η οποία έχει προέλθει από την καύση γαιάνθρακα πραγματοποίησαν και οι G. Montes-Hernandez et al. (2009). Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας ήταν: οξείδιο του ασβεστίου (CaO) 4,1%, χαλαζίας (SiO₂) 4,5%, μουλίτης (Al₆Si₂O₁₃) 20,8% και χαλκοπυριτική υαλώδης φάση 66,4%. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ενανθράκωσης χρησιμοποίησε υψηλής καθαρότητας νερό με ηλεκτρική αγωγιμότητα 18,2MΩ και 50 – 150 g ιπτάμενης τέφρας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα τιτανίου με μηχανική ανάδευση 450 rpm. Οι θερμοκρασίες θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 30-60°C και η μερική πίεση του CO₂ που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10, 20, 30 και 40bar. Ο λόγος υγρών – στερεών (L/S) ήταν 10. Θεωρητικά υπολόγισε ότι 1 τόνος ιπτάμενης τέφρας με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 4,1% μπορεί να δεσμεύσει 32,17 kg CO₂. Από τα πειράματα υπολόγισε ότι ο ένας τόνος ιπτάμενης τέφρας μπορεί να δεσμεύσει 26,19kg CO₂ ή ότι 38,12 τόνοι ιπτάμενης τέφρας μπορούν να δεσμεύσουν ένα τόνο CO₂.

Από τα δεδομένα των ερευνητικών προσπαθειών προκύπτει το συμπέρασμα ότι κατά κύριο λόγο τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες υψηλής πίεσης, υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε CaO. Για αυτό τον λόγο τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα έχουν ως βασικές παραμέτρους ενανθράκωσης χαμηλή θερμοκρασία, χαμηλή πίεση και υψηλή περιεκτικότητα σε CaO.

4 Εργαστηριακές δοκιμές

4.1 Εισαγωγή

Οι εργαστηριακές δοκιμές που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, περιελάμβαναν:

Α) Τον πλήρη αναλυτικό χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας που συλλέχθηκε από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό Πτολεμαΐδας μετά από καύση λιγνίτη από το ορυχείο Μαυροπηγής και χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για τα περαιτέρω πειράματα

Β) Τα εργαστηριακά πειράματα ορυκτολογικής δέσμευσης του CO₂ μέσω της ενανθράκωσης των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας και τον σχηματισμό αντίστοιχων στερεών ανθρακικών ενώσεων, και τέλος

Γ) Τον πλήρη ορυκτολογικό και αναλυτικό χαρακτηρισμό των ενανθρακομένων δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας μετά το πέρας των εργαστηριακών δοκιμών δέσμευσης του CO₂.

4.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας πριν και μετά τα πειράματα ενανθράκωσης, έγινε χρήση των ακόλουθων 12 αναλυτικών μεθόδων:

1. ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF),
2. περίθλαση ακτίνων X (XRD),
3. ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM),
4. υπέρυθη φασματομετρία (IR),
5. κοκκομετρική ανάλυση,
6. προσδιορισμό άνθρακα και θείου με χρήση LECO,
7. ξήρανση – απώλεια πύρωσης,
8. διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG),
9. δοκιμή τοξικότητας (TCLP),
10. διαδοχικές εκχυλίσεις,
11. φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και
12. υπολογισμός ελεύθερου CaO (CaO_f).

4.2.1 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Η φασματομετρία ακτίνων X βασίζεται στην αλληλοεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda = 0,1$ έως 25 \AA και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό.

Τα φασματομέτρα αποτελούνται από την πηγή διέγερσης, τη διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, τον αναλυτή (μονοχρωμάτορα), το χώρο τοποθέτησης του δείγματος, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Υπάρχει ωστόσο και η δυνατότητα λήψης φάσματος ακτίνων X με όργανα τα οποία διαθέτουν ηλεκτρονικά τμήματα που διακρίνουν μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του φάσματος με βάση την ενέργεια και όχι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και δεν απαιτείται «μονοχρωμάτορας» για το διαχωρισμό των διαφόρων φασματικών γραμμών.

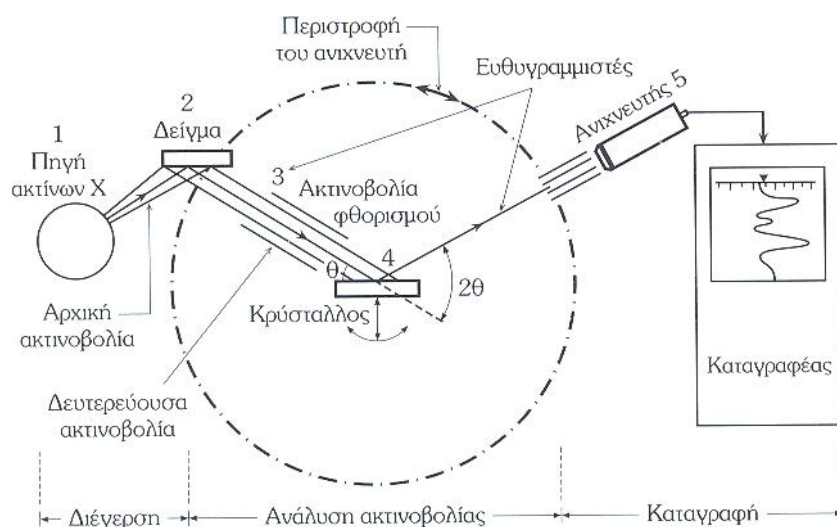
Έτσι, τα όργανα ακτίνων X διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive XRF) τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive-XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρηση τους σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας και όχι το μήκος κύματος τους.

Για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις ακρίβειας χρησιμοποιούνται κυρίως τα όργανα διασποράς μήκους κύματος.

Η σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου διασποράς μήκους κύματος για την φασματομετρική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (διαδοχικής ανάλυσης), απεικονίζεται στο Σχήμα 4-1.

Τα ουσιώδη εξαρτήματα της διάταξης αυτής είναι:

1. Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X
2. Το δείγμα
3. Δύο ευθυγραμμιστές, ένας πριν και ένας μετά τον κρύσταλλο
4. Ο αναλυτής-κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας
5. Ο ανιχνευτής (Πετροπούλου, 2006).



Σχήμα 4-1. Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ακτίνων Χ(φασματομέτρο διασποράς μήκους κύματος, WD-XRF διαδοχικής ανάλυσης)

Προκειμένου να ταξινομηθεί η ιπτάμενη τέφρα είναι απαραίτητο να γίνει η ανάλυση του δείγματος με φθορισμό ακτίνων Χ. Οι ιπτάμενες τέφρες συνήθως ταξινομούνται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM C618-03 ή AASHTO 295-98 (Πίνακας 4-1 και 4-2) (Dockter et al., 2000).

Πίνακας 4-1 ASTM C618-03 Χημικές προδιαγραφές (C618-03)

Χημικές απαιτήσεις	Κατηγορία σύμφωνα με προσμίξεις ορυκτών		
	N	F	C
Διοξείδιο του πυριτίου, Αλουμίνα, Αιματίτης (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), ελάχ., %	70	70	50
Τριοξείδιο του θείου (SO_3), μεγ., %	4	5	5
Περιεχόμενη υγρασία, μεγ., %	3	3	3
Απώλεια πύρωσης LOI, μεγ., %	10	6	6

Πίνακας 4-2. AASHTO 295-98 Χημικές προδιαγραφές (AASHTO)

Χημικές απαιτήσεις	Κατηγορία σύμφωνα με προσμίξεις ορυκτών		
	N	F	C
Διοξείδιο του πυριτίου, Αλουμίνα, Αιματίτης (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃), ελάχ., %	70.0	70.0	50.0
Τριοξείδιο του θείου (SO ₃), μεγ., %	4.0	5.0	5.0
Περιεχόμενη υγρασία, μεγ., %	3.0	3.0	3.0
Απώλεια πύρωσης LOI, μεγ., %	5.0	5.0	5.0
Διαθέσιμα αλκάλια, όπως Na ₂ O, μεγ., % ^A	1.5	1.5	1.5

4.2.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X είναι μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων X κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ . Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτίνων X αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης d δίνεται από τη γνωστή εξίσωση Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

όπου n η τάξη της περίθλασης

Η εξίσωση του Bragg είναι μια αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση από πραγματικούς κρυστάλλους. Καθορίζει πότε θα συμβεί περίθλαση για μοναδιαίες κυψελίδες με άτομα που τοποθετούνται μόνο σε γωνίες της κυψελίδας (William D. Callister, 2008).

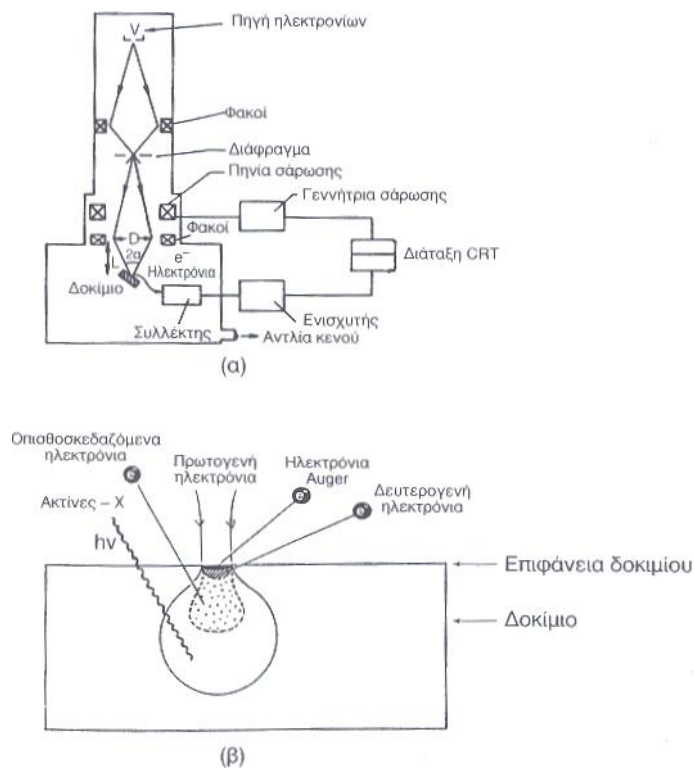
Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος αποτελείται από στοιχεία όπως Fe, Cr, Ag, Mo, Co, Cu. Η κάθοδος αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η λυχνία είναι λυχνία κενού. Για να είναι μονοχρωματική η ακτινοβολία χρησιμοποιείται φίλτρο το οποίο επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από την πηγή ακτίνων X, τον ανιχνευτή ακτίνων X και το γωνιόμετρο. Ο τύπος του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν D8 FocusBruker με λάμπα Cu-K (K είναι η στοιβάδα). Χρησιμοποιήσαμε ένταση ρεύματος 40mA και δυναμικό 40 KV. Η ταχύτητα σάρωσης δέσμης ήταν

0,03°/sec ενώ το γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμίων μετρούμενο σε γωνία 2θ , ήταν από 10° έως 90° . Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι μια βασική τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων κυρίως σε μεταλλικά υλικά, η ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού και ο προσδιορισμός τάσεων επιτρέπουν την χρήση ακτίνων X (Παντελής, 2008).

4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Ένα σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) απεικονίζεται στο Σχήμα 4-2α.

Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λειτουργεί σε κενό ($<10^{-3}$ Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων που λειτουργεί σε μια περιοχή τάσεων από 0-30 kV, δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.



Σχήμα 4-2. (α) σχηματικό διάγραμμα του SEM. (β) Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων – ύλης.

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4-2β, και μπορεί να είναι:

1. Ηλεκτρόνια Auger τα οποία προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (σε βάθος έως 1 nm)
2. Δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 10nm). Προέρχονται από την αμέσως επόμενη βαθμίδα της επιφάνειας.
3. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 100 nm).
4. Ακτίνες X οι οποίες παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους έως 1μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM (Παντελής, 2008).

Κατά την εξέταση της μικροδομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές αναλύσεις από κατάλληλα προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), τύπου Noray, TS 5500. Έτσι πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση σχετικού λόγου συμμετοχής κυρίαρχων χημικών στοιχείων.

4.2.4 Υπέρυθρη φασματομετρία (Infrared spectrometry, IR)

Η υπέρυθη φασματομετρία μαζί με τη Raman φασματομετρία, τη NMR και τη χρωματογραφία, ανήκουν στην ομάδα των τεχνικών ανάλυσης, οι οποίες συγκροτούν τη σύγχρονη οργανική ανάλυση που περιλαμβάνουν αναλύσεις για τη διερεύνηση της δομής μιας μοριακής ένωσης.

Η υπέρυθη και Raman φασματομετρία χαρακτηρίζονται και ως φασματοσκοπικές τεχνικές μοριακής δόμησης (ή περιστροφής), καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Οι τεχνικές αυτές χαρακτηρίζονται από τα εξής σημεία:

1. Είναι μοριακές αναλύσεις, αφού δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, ακόμα και για τον προσανατολισμό τους στο χώρο.

2. Έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα, για αυτό και το φάσμα τους χαρακτηρίζεται ως το δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης.
3. Είναι ποσοτικές και μη καταστροφικές τεχνικές ανάλυσης, ακόμα και θερμικά ευαίσθητων ενώσεων.
4. Έχουν δυνατότητα αναλύσεων σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (0,1% - 100%) ή ακόμα σε ίχνη μετά τον εμπλουτισμό του δείγματος.
5. Το δείγμα μπορεί να είναι αέριο, υγρό, στερεό ή επιφάνεια στερεού.

Στην υπέρυθη φασματομετρία προσδιορίζεται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο δείγμα. Η υπέρυθη ακτινοβολία, που συνήθως εξετάζεται, καλύπτει την περιοχή μήκους κύματος 2,5 – 25μm ή σε κυματαριθμούς 4000 – 400 cm⁻¹. Ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία μόνο εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. (Λιοδάκης, 2001)

Οι τρόποι δόνησης των ατόμων είναι οι δονήσεις τάσης, οι δονήσεις κάμψης, οι δονήσεις σείσης, οι δονήσεις αιώρησης, οι δονήσεις συστροφής και οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (Πετροπούλου, 2006).

Μέσω της υπέρυθρης φασματομετρίας, μετριέται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία με σκοπό την ποσοτική αλλά και ποιοτική ανάλυση των ενώσεων.

4.2.5 Κοκκομετρική ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή laser τύπου Masterizer Microplus του οίκου Malvern, με δυνατότητα μέτρησης κόκκων με μέγεθος 0.05-556μm. Για την διεξαγωγή της ανάλυσης ως μέσο διασποράς χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και πραγματοποιήθηκε προσθήκη αντικροκιδωτικού αντιδραστηρίου Noidet P40. Η χρήση υπερήχων δεν κρίθηκε κατάλληλη καθώς προκαταρκτικές δοκιμές έδειξαν ότι αυτή οδηγεί στη θραύση των κόκκων των καταλοίπων βωξίτη με αποτέλεσμα την αλλοίωση της κοκκομετρικής κατανομής του υλικού.

4.2.6 Προσδιορισμός ολικού C και S (LECO)

Για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών όπως του άνθρακα, του αζώτου, του οξυγόνου, του θείου και άλλων ανόργανων δειγμάτων (inorganic samples) η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η LECO. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέσω αυτής μπορούν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων σε ένα μεγάλο

εύρος συγκεντρώσεων. Συνήθως οι δοκιμές LECO γίνονται σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM E1019 (EXOVA).

4.2.7 Ξήρανση – απώλεια πύρωσης

Για την μέτρηση της υγρασίας του υλικού πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 104 °C για 24h. Για τον υπολογισμό της υγρασίας, εκφρασμένης ως %κ.β. αρχικού δείγματος, χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος (Κοϊμτσίδης κ.α., 2004):

$$\% \text{ υγρασία} = 100 - \left[\frac{\Gamma - A}{B} \right] \cdot 100 \quad (4.2)$$

όπου:

A: είναι το βάρος της άδειας κάψας σε g

B: είναι το βάρος του προς ανάλυση αρχικού δείγματος σε g και

Γ: είναι το βάρος της κάψας και του ξηραμένου δείγματος σε g.

Πύρωση ονομάζεται η θέρμανση ενός μεταλλεύματος σε θερμοκρασία μεν υψηλή αλλά χαμηλότερη του σημείου τήξης του. Η πύρωση διαφέρει από τη πυράκτωση από το γεγονός ότι η πρώτη δεν συνοδεύεται με οπτικό φαινόμενο (Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα).

Προκειμένου να προσδιοριστεί η απώλεια πύρωσης στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας, ορισμένο βάρος δείγματος ($1g \pm 0,05g$) πυρώνεται στους $975^{\circ}C \pm 25^{\circ}C$ και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (παρουσία αέρα). Αφού το δείγμα πυρωθεί για χρόνο 20min απομακρύνεται το κάλυμα και αφήνεται το χωνευτήριο στο φούρνο για επιπλέον 40 min. Αφού ληφθεί το χωνευτήριο πορσελάνης από τον φούρνο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου). Τέλος ζυγίζεται το χωνευτήριο με το περιεχόμενο του.

Ο υπολογισμός της απώλειας πύρωσης ως % κ.β. ξηρού δείγματος πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας τον τύπο (Κοϊμτσίδης κ.α., 2004):

$$\% \text{ απώλεια πύρωσης} = 100 - \left[\frac{\Gamma - A}{B} \right] \cdot 100 \quad (4.3)$$

όπου:

A: είναι το βάρος της άδειας κάψας σε g

B: είναι το βάρος του προς ανάλυση αρχικού δείγματος σε g και

Γ: είναι το βάρος της κάψας και του ξηραμένου δείγματος σε g.

4.2.8 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG)

Η αρχή της μεθόδου της διαφορικής θερμικής ανάλυσης βασίζεται στην καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ του προς ανάλυση δείγματος (T_S) και της ουσίας αναφοράς (T_R), όταν δείγμα και ουσία αναφοράς θερμαίνονται ομοιόμορφα σε μια θερμοπρογραμματισμένη διεργασία κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Οι κύριες εφαρμογές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι:

- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση
- Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς ουσιών
- Μελέτη της κινητικής πολλών αντιδράσεων (Λιοδάκης, 2001).

4.2.9 Δοκιμή τοξικότητας (TCLP)

Η δοκιμή εκχυλισιμότητας Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας των στερεών απορριμμάτων. Το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται προσδιορίζεται από την αλκαλικότητα του δείγματος και είναι είτε διάλυμα CH_3COOH με pH: $2,88 \pm 0,05$ είτε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$ με pH: $4,93 \pm 0,05$.

Η μέθοδος προσομοιώνει τις συνθήκες που επικρατούν σε χώρο απόθεσης των αστικών απορριμμάτων. Η εφαρμογή της σε μεταλλευτικά, βιομηχανικά απορρίμματα ή ακόμη και σε εδάφη προσομοιώνει το δυσμενέστερο σενάριο διαχείρισης, κατά το οποίο αυτά συναποτίθενται με αστικά απορρίμματα και επιτρέπει τον προσδιορισμό της μέγιστης εκχυλισιμότητας των περιεχόμενων βαρέων και τοξικών στοιχείων.

Προκειμένου να μελετηθεί η ιπτάμενη τέφρα, λειοτριβήθηκε και κοσκινήθηκε σε μέγεθος $<0,063\text{mm}$.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

- Απεσταγμένο, ή απιονισμένο νερό
- 1^ο διάλυμα εκχύλισης (προσθήκη 5,7mL CH_3COOH σε 500mL απεσταγμένο νερό, προσθήκη 64,3mL 1N NaOH και αραίωση με απεσταγμένο νερό μέχρι 1L. Το αναμενόμενο pH είναι $4,93 \pm 0,05$).
- 2^ο διάλυμα εκχύλισης (προσθήκη 5,7mL CH_3COOH σε 500mL απεσταγμένο νερό και αραίωση μέχρι 1L). Το αναμενόμενο pH είναι $2,88 \pm 0,05$.

Για την επιλογή του διαλύματος εκχύλισης ζυγίζονται 5 g του δείγματος (μέγεθος κόκκου $<1\text{mm}$). Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 250mL, προστίθενται 96,5 g απεσταγμένο η απιονισμένο νερό και η φιάλη τοποθετείται για 5 min σε μηχανικό

αναδευτήρα. Επειδή το $\text{pH} > 5$ προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5mL 1N HCl, ακολουθείται ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min.

Κατά την πειραματική διαδικασία ζυγίζονται 10 g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη 250mL. Προστίθεται το διάλυμα εκχύλισης σε βάρος 20 φορές το βάρος του στερεού δείγματος. Έπειτα η φιάλη τοποθετείται στο δονούμενο υδατόλουτρο και αναδύεται για 18 ± 2 h. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό και διηθείται με μικροδιήθηση (φίλτρο με μέγεθος πόρων $0,45\mu\text{m}$). Στο εκχύλισμα πραγματοποιείται μέτρηση του pH και ακολουθεί οξίνιση σε $\text{pH} < 2,0$ για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαλελυμένων μετάλλων σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους χημικής ανάλυσης. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα όρια τοξικότητας τα οποία έχουν θεσπιστεί από την υπηρεσία περιβάλλοντος των ΗΠΑ (United States Environmental Protection Agency, U.S EPA 1996) όπως δίνονται στον Πίνακα 4-3.

Πίνακας 4-3. Όρια τοξικότητας της μεθόδου TCLP

Στοιχείο TCLP¹ (ppb)	
As	5000
Cd	1000
Pb	5000
Cr	5000
Se	1000
Ag	5000
Ba	100,000
Hg	200

¹ (US EPA, 1996)

4.2.10 Διαδοχικές εκχλίσεις

Οι διαδοχικές εκχλίσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν έγιναν σύμφωνα με την μέθοδο Tessier et al. Χρησιμοποιήθηκαν 3 στάδια εκχύλισης τα οποία ήταν: εναλλαγής, ανθρακικό και αναγωγίμο.

A. Κλάσμα εναλλαγής

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται τα μεταλλοκατίοντα που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ιοντοεναλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφηση αυτών των μετάλλων από την επιφάνεια των στερεών σωματιδίων επιτυγχάνεται με την ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων, π.χ. MgCl_2 . Δύο είναι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί εκρόφησης:

1. Αντικατάσταση των προσροφημένων μετάλλων από το κατιόν του διαλυμένου άλατος, π.χ. αντικατάσταση προσροφημένου Pb^{2+} από το Mg^{2+}
2. Δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος, π.χ. $PbCl_4^{2-}$.

B. Ανθρακικό κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρύπων και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους. Για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος χρησιμοποιείται μίγμα οξικού νατρίου (NaOAc) και οξικού οξέως (HOAc) με pH = 5. Δεν γίνεται χρήση καθαρού οξικού οξέως (pH ≈ 2) για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση οξειδίων.

Τα κλάσματα εναλλαγής και ανθρακικό θεωρούνται βιοδιαθέσιμα, δηλαδή άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από τα έμβια όντα: φυτά, ζώα και ανθρώπους

Γ. Αναγωγικό κλάσμα

Περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε στην μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων είτε εγκλεισμένα στα οξείδια Fe-Mn. Σημειώνεται ότι συνήθως είναι δυσδιάλυτα τα οξείδια κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα, π.χ. τα οξείδια ή υδροξείδια τρισθενούς σιδήρου είναι περισσότερο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενούς σιδήρου. Τα κλάσματα αυτά χαρακτηρίζονται σαν αναγωγίμα, διότι αποδεσμεύονται με την αναγωγή των μεταλλοκατιόντων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Ως αναγωγικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται η υδροξυλαμίνη $NH_2OH.HCl$. Το διάλυμα εκχύλισης περιέχει επίσης οξικό οξύ HOAc (25% v/v) για την δημιουργία όξινου περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με τις Καναδικές προδιαγραφές τα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων διαφοροποιούνται ανάλογα με τις προβλεπόμενες χρήσεις της γης ή του εδάφους (π.χ. βιομηχανικές περιοχές, περιοχές κατοικίας ή χρήση του εδάφους σε καλλιέργειες, χρωματουργικές εργασίες κλπ) όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 4-4 (Μπάρτζας, 2002).

Πίνακας 4-4. Καναδικά όρια για την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (mg/Kg)

Ρύποι	Χρήση γης			
	Αγροτική χρήση	Κατοικίες / αναψυχή	Εμπορική χρήση	Βιομηχανική χρήση
Pb	70	140	260	600
Zn	200	200	360	360
Cd	1,4	10	22	22
Cu	63	63	91	91
As	12	12	12	12
Cr_{total}	64	64	87	87
Cr_(VI)	0,4	0,4	1,4	1,4
Va	130	130	130	130
Ni	50	50	50	50
Hg	6,6	6,6	24	24
Ba	750	500	2000	2000

4.2.11 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Μέσω της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση των στοιχείων της ιπτάμενης τέφρας. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Για την προετοιμασία του δείγματος, σε ξηρό χωνευτήριο Pt ζυγίζονται:

A. 1,500 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

B. 0,100 g KNO_3

Γ. 0,1000 g δείγματος.

Το δείγμα που χρησιμοποιήσαμε ήταν ιπτάμενη τέφρα με κοκκομετρία $<0,036\text{mm}$. Ανακατεύονται πάρα πολύ καλά με υάλινη ράβδο. Η σύντηξη γίνεται σε φούρνο ή λύχνο στη θερμοκρασία περίπου 1000°C για τουλάχιστον 45min. Μετά τη σύντηξη η κάψα βυθίζεται σε διάλυμα απεσταγμένου H_2O και HNO_3 σε ποτήρι ζέσης και παρέμεινε 24hrs εν ψυχρώ. Τέλος, τα δείγματα εξετάστηκαν με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης και ελέγχθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Si, Ar, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti και Mn.

4.2.12 *Ελεύθερο CaO (CaO_f)*

Για τον υπολογισμό του ελεύθερου CaO ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας εκχυλίζεται με κατάλληλο μίγμα βουτανοϊκού οξέος και βουτανόλης-2. Το εκχύλισμα, που περιέχει το ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO) διαχωρίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα με διήθηση και τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) και κατάλληλο δείκτη.

Αρχικά κοσκινίζεται ιπτάμενη τέφρα από το κόσκινο των 0,063mm. Ζυγίζεται δείγμα βάρους 1,0-1,5g και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 250mL. Έπειτα προστίθεται το μίγμα εκχύλισης, που αποτελείται από 12mL βουτανοϊκού οξέος, 3-οξοεθυλεστέρα και 80mL βουτανόλης-2. Καλύπτεται αμέσως η φιάλη με τον ψυκτήρα και τον σωλήνα απορρόφησης με το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και αφήνεται να βράσει για 1 ώρα. Έπειτα διηθείται το ζεστό μίγμα και ξεπλένεται με προπανόλη-2 μέχρι τελικού όγκου διηθήματος περίπου 50mL. Τέλος προστίθενται στο διήθημα μερικές σταγόνες δείκτη βρωμοφαινόλης και τιτλοδοτείται με το πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) μέχρι αλλαγή χρώματος σε κίτρινο.

Ο τύπος ο οποίος μας δίνει την περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου εκφρασμένη ως % κ.β. ξηρού δείγματος είναι ο ακόλουθος:

$$\%CaO_f = \left[\frac{280,04 \times C \times V}{m \times 1000} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

όπου:

C: η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος (HCl) σε mol/L,

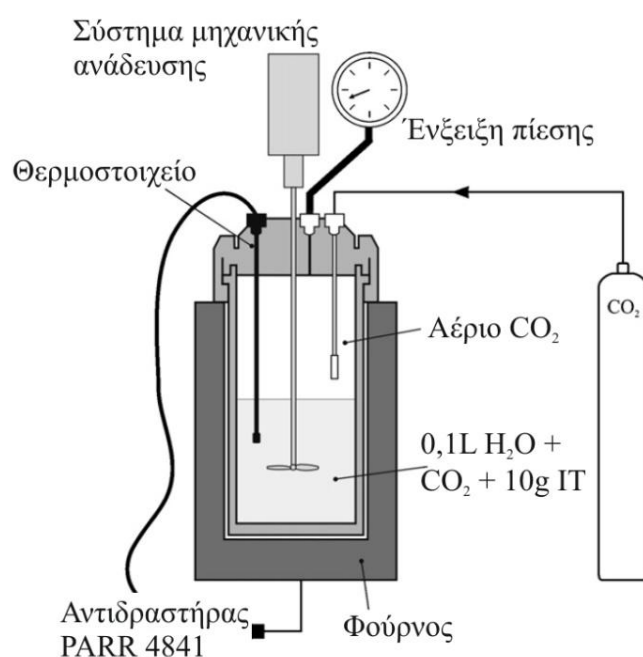
V: ο όγκος χρησιμοποιημένου υδροχλωρικού οξέος (HCl) της τιτλοδότησης σε mL και

m: το βάρος του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας σε g.

4.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των δοκιμών δέσμευσης και ενανθράκωσης του διοξειδίου του άνθρακα διάταξη αποτελείται από τρία βασικά μέρη (Εικόνες 4-1 και 4-2).

- τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα,
- θερμοστοιχείο
- ένδειξη πίεσης
- την φιάλη παροχής CO₂ και
- το σύστημα μηχανικής ανάδευσης



Εικόνα 4-1. Σχηματική πειραματική διάταξη ενανθράκωσης ιπτάμενης τέφρας

Τα πειράματα ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα της εταιρείας Parr (Parr 4841 temperature controller and 425HC3 Inconel, 500mL reaction vessel) όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4-2.



Εικόνα 4-2. Αυτόκλειστο εργαστηριακών δοκιμών ενανθράκωσης

4.4 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές ορυκτολογικής ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο χωρητικότητας 0,5L σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία. Αρχικά ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 10g ιπτάμενης τέφρας η οποία έπειτα αναμιγνύεται με απιονισμένο νερό με λόγο υγρών – στερεών (L/S) ίσο με 10. Το μίγμα που προκύπτει αναδεύεται μηχανικά με σταθερή ταχύτητα 400rpm και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 25°C - 200°C για μερικές πιέσεις CO₂ 1bar – 15bar. Μετά το πέρας των 24h παραλαμβάνεται το δείγμα, μετριέται το pH και διηθείται μέσω της ταχείας διάταξης διήθησης με στόχο τον διαχωρισμό στερεού – υγρού. Αναλυτικά τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-5. Στο στερεό δείγμα που προέκυψε από τις δοκιμές ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκε πλήρης χημική και ορυκτολογική ανάλυση μέσω των μεθόδων περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR), δυναμικού εξουδετέρωσης οξέως (ANC), οπτικής μικροσκοπίας σάρωσης, δοκιμής τοξικότητας (TCLP) και χημικών αναλύσεων των στοιχείων Al, Si, Fe, Ca, Mg, K, Cr, Cu, Ni, Co, Zn και Mo.

Πίνακας 4-5. Αναλυτικά πειράματα ενανθράκωσης ιπτάμενης τέφρας

A/A	Χρόνος αντίδρασης	Θερμοκρασία	Πίεση	Λόγος υγρών/στερεών (L/S)
1	24 ώρες	25°C	1bar	10
2	24 ώρες	50°C	1bar	10
3	24 ώρες	100°C	1bar	10
4	24 ώρες	150°C	1bar	10
5	24 ώρες	200°C	1bar	10
6	24 ώρες	25°C	3bar	10
7	24 ώρες	50°C	3bar	10
8	24 ώρες	100°C	3bar	10
9	24 ώρες	150°C	3bar	10
10	24 ώρες	200°C	3bar	10
11	24 ώρες	25°C	6bar	10
12	24 ώρες	50°C	6bar	10
13	24 ώρες	100°C	6bar	10
14	24 ώρες	150°C	6bar	10
15	24 ώρες	200°C	6bar	10
16	24 ώρες	25°C	9bar	10
17	24 ώρες	50°C	9bar	10
18	24 ώρες	100°C	9bar	10
19	24 ώρες	150°C	9bar	10
20	24 ώρες	200°C	9bar	10
21	24 ώρες	25°C	12bar	10
22	24 ώρες	50°C	12bar	10
23	24 ώρες	100°C	12bar	10
24	24 ώρες	150°C	12bar	10
26	24 ώρες	200°C	12bar	10
27	24 ώρες	25°C	15bar	10
28	24 ώρες	50°C	15bar	10
29	24 ώρες	100°C	15bar	10
30	24 ώρες	150°C	15bar	10
31	24 ώρες	200°C	15bar	10

5 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού ιπτάμενης τέφρας

5.1 Εισαγωγή

Τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, συλλέχθηκαν από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα του ατμοηλεκτρικού σταθμού Πτολεμαΐδας μετά από καύση λιγνίτη από το ορυχείο Μαυροπηγής, προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης τους για την ορυκτολογική δέσμευση CO₂ και την ανάπτυξη της αντίστοιχης τεχνολογίας.

5.2 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας

Οι Ελληνικές τέφρες μπορούν να διακριθούν ανάλογα με τη χημική σύστασή τους σε:

- Ιπτάμενη τέφρα μέσης περιεκτικότητας σε CaO (10-15%), όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα της Μεγαλόπολης με κυρίως ποζολανικά χαρακτηριστικά
- Ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε CaO (>20%), όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας, οι οποίες έχουν ποζολανικά και υδραυλικά χαρακτηριστικά.

Ανάλογα με την επεξεργασία που έχουν υποστεί πριν τη διάθεσή τους στην αγορά, κατηγοριοποιούνται ως EIT1 (ακατέργαστες) και EIT2 (κατεργασμένες) (Πίνακας 5-1).

Πίνακας 5-1. Κατηγορίες Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών (EIT)

Κατηγορίες	Ιδιότητες		
	R45	SO ₃	CaO _f
EIT1	≤45%	≤7%	-
EIT2	≤30%	≤5%	≤3%

όπου R45 το συγκρατούμενο ποσοστό τέφρας στο κόσκινο των 45μm,

SO₃ το ποσοστό σε θειικά και

CaO_f το ποσοστό σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου. (Κοϊμτσίδης κ.α., 2004)

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ακατέργαση και περιείχε $SO_3 = 6,608\%$ ή $6,505\%$ (σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRF) και ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου $CaO_f > 3\%$. Συνεπώς, κατατάσσεται στην κατηγορία ΕΙΤ1.

5.2.1 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Στον Πίνακα 5-2 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας όπως προέκυψαν με χρήση της αναλυτικής μεθόδου XRF και LECO και AAS.

Πίνακας 5-2. Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας

Χημικός τύπος	Μέθοδοι		
	XRF	LECO	AAS
	Περιεκτικότητα (%)	Περιεκτικότητα (%)	Περιεκτικότητα (%)
SiO ₂	25,14	-	28,72
Fe ₂ O ₃	5,277	-	4,62
Al ₂ O ₃	11,04	-	11,41
CaO	38,77	-	20,87*
MgO	3,469	-	3,29
Na ₂ O	0,236	-	0,16
K ₂ O	1,274	-	-
P ₂ O ₅	0,3375	-	-
TiO ₂	0,6352	-	-
C	-	1,73	-
S	-	2,539	-

* Η AAS υποεκτιμά τη συγκέντρωση του Ca, οπότε δεν λαμβάνεται υπόψη η μέτρηση

Από τη παραπάνω χημική ανάλυση είναι φανερό ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι πλούσια σε SiO₂ και CaO ενώ περιέχει σημαντικά ποσοστά Al₂O₃ και Fe₂O₃. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X και της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης έρχονται σε σχετική συμφωνία. Σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM C 618 και AASHTO (Πίνακες 4-1 και 4-2 αντίστοιχα), η χρησιμοποιούμενη ιπτάμενη τέφρα πλησιάζει στα χαρακτηριστικά της κατηγορίας C ενώ λόγω της υψηλής της περιεκτικότητας της σε (CaO/SiO₂>1), χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα βασική (high lime). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά, με τις μέσες περιεκτικότητες των οξειδίων ιπτάμενων τεφρών για διάφορους ελληνικούς

θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, είναι χαρακτηριστική η αυξημένη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου του δείγματος ιπτάμενης τέφρας της παρούσας εργασίας (Skodras et al., 2005; Papayianni et al., 2005; Tsimas et al., 2005). Η εν λόγω διαφορά οφείλεται κυρίως στο είδος του λιγνίτη τροφοδοσίας στον ατμοηλεκτρικό σταθμό Πτολεμαΐδας. Ωστόσο είναι σαφές ότι οι ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου είναι πολύ πλούσιες σε CaO, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα δείγματα της Μεγαλόπολης τα οποία περιέχουν περισσότερο οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (Πίνακας 5-3). Σε τεχνοοικονομικό επίπεδο, η μεγάλη αυτή περιεκτικότητα σε CaO καθιστά την ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς τεχνολογικά ικανή να δεσμεύσει μεγάλες ποσότητες CO₂ σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος προμήθεια της.

Πίνακας 5-3. Χημική σύσταση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (%) από διάφορους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς στον ελληνικό χώρο

	Χημική σύσταση (%)				
	Πτολεμαΐδα 1 ^a	Πτολεμαΐδα 2 ^b	Μεγαλόπολη	Άγιος Δημήτριος ^γ	Αμόνταιο ^γ
SiO ₂	33,4	33,5	47,7	33-42	31-38
Fe ₂ O ₃	5,6	5,60	7,9	5-6	2,5-4
Al ₂ O ₃	13,1	13,90	18,5	9-12	17-21
CaO	31,9	27,0	14,9	29-38	27-35
MgO	4,5	2,90	2,7	4-6	3-5
Na ₂ O	0,8	0,68	0,8	0,5-1,5	0,5-0,7
K ₂ O	1,2	1,15	1,7	0,8-1	0,6-1,2
SO ₃	6,8	5,10	3,9	4-9	4-9

^a (Skodras, et al., 2005); ^b (Papayianni, et al., 2009); ^γ (Tsimas, et al., 2005)

5.2.2 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Στον Πίνακα 5-4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφραςόπως προέκυψε από την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Η υδροχημική μέθοδος υποεκτιμά το συνολικό ασβέστιο (Ca) συνεπώς ως ορθό αποτέλεσμα θα ληφθεί η περιεκτικότητα η οποία προκύπτει από την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (Πίνακας 5-2).

Πίνακας 5-4. Επί τοις εκατό σύσταση του κάθε στοιχείου σύμφωνα με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης.

Χημικά στοιχεία (%)					
Υλικό	Al	Si	Fe	Ca	Mg
Ιπτάμενη τέφρα	6,04	13,40	3,23	14,91	1,97

Χημικά στοιχεία (%)					
Υλικό	Mo	Na	Ti	Mn	Cr
Ιπτάμενη τέφρα	0,16	0,12	0,49	0,04	0,06

Χημικά στοιχεία (%)				
Υλικό	Cu	Ni	Co	Zn
Ιπτάμενη τέφρα	0,02	0,04	0,04	0,03

Είναι φανερό ότι η ιπτάμενη τέφρα δεν παρουσιάζει αξιόλογες συγκεντρώσεις ως προς τα μετρηθέντα ιχνοστοιχεία Na, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, Co, Zn και Mo. Συχνά τα στοιχεία αυτά παγιδεύονται στην υαλώδη φάση ή προσροφούνται στα τεμαχίδια της ιπτάμενης τέφρας κατά την διαδικασία παραγωγής της (Μπάρτζας, 2007).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με την χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Πίνακας 5-5) παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της ιπτάμενης τέφρας στα μετρηθέντα ιχνοστοιχεία Na, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, Co, Zn και Mo δεν παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις ως προς τις τιμές συγκέντρωσης.

Πίνακας 5-5. Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας

Ιχνοστοιχεία	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
(ppm)	4,61	4,25	1,38	0,87	0,04

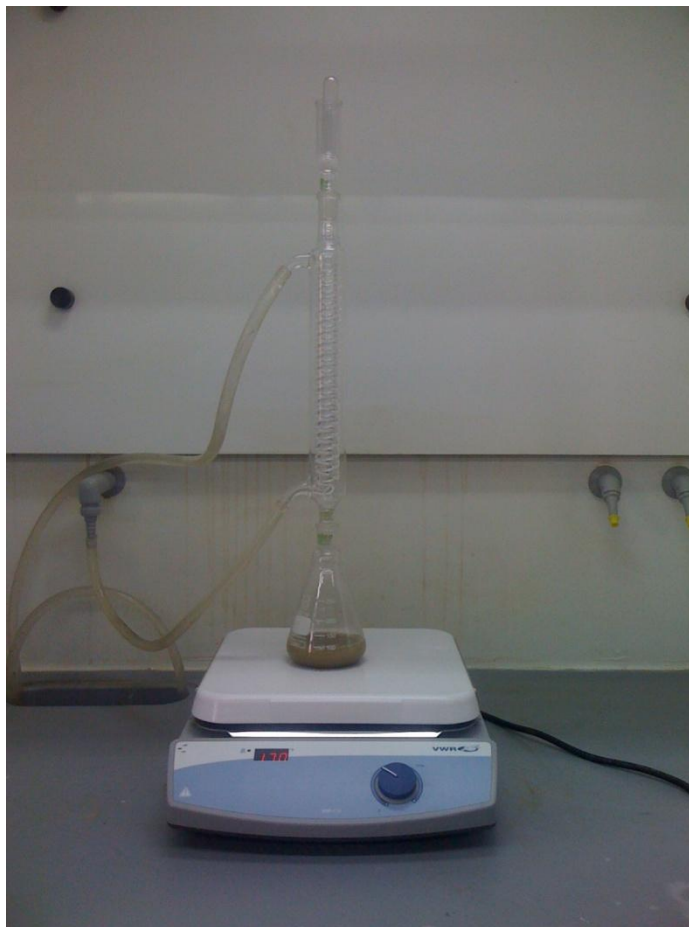
Ιχνοστοιχεία	Mn	Co	Se	As	Cu
(ppm)	3,39	0,68	0,03	0,25	0,02

5.2.3 Ελεύθερο CaO (CaO_f)

Σύμφωνα με την μέθοδο EN 451-1 (9^{ος} του 1994) πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO_f) (Εικόνα 5-1). Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό, προς ανάλυση, δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργίλο-πυριτικής σύστασης. Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιήθηκαν μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας όπως βουτανικό οξύ, 3-οξο-εθυλεστέρας, βουτανόλη – 2, προπανόλη – 2, δείκτης βρομοφαινόλης και πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 0,100M.

Υπολογίστηκε ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου εκφρασμένη ως % κ.β. ξηρού δείγματος είναι το 14,58%.

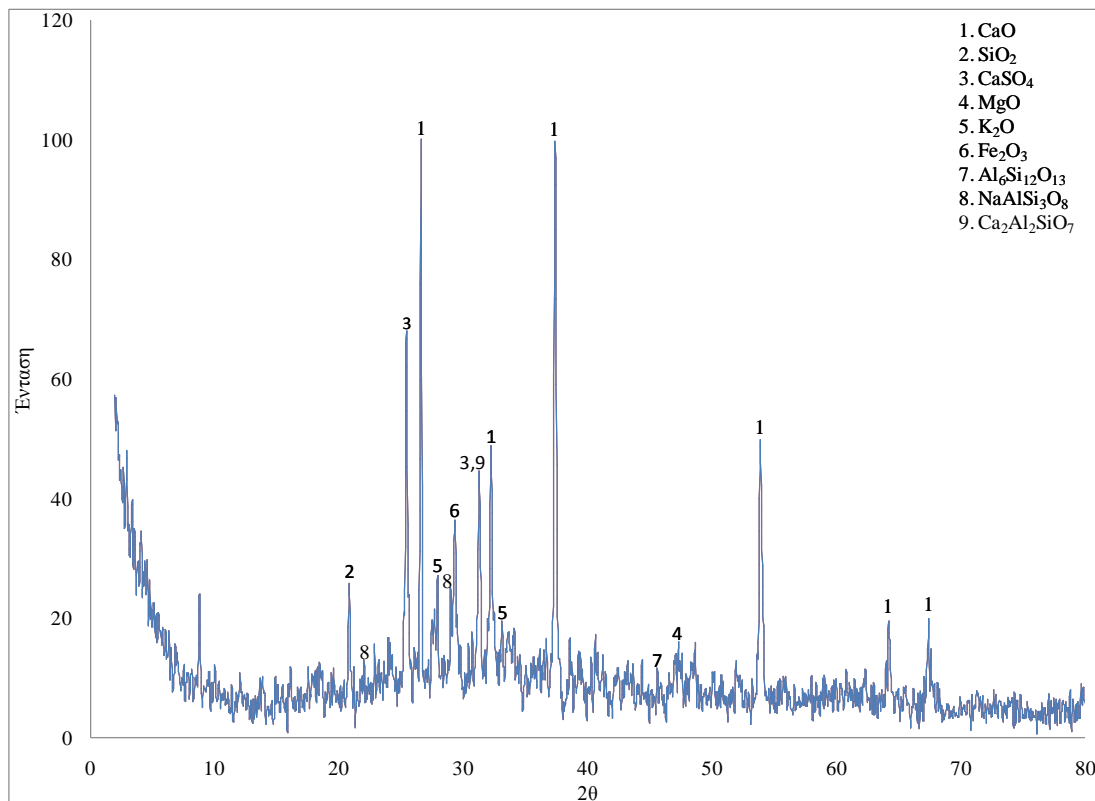
Το ελεύθερο ασβέστιο έχει υπολογιστεί για την ιπτάμενη τέφρα «Πτολεμαΐδας 2» όπου υπολογίστηκε ότι η περιεκτικότητα του ελεύθερου CaO είναι το 5,71% (Papayianni et al., 2009).



Εικόνα 5-1. Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ελεύθερου CaO σύμφωνα με την μέθοδο EN 451-1 (9^{ος} του 1994)

5.2.4 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Από την χρήση της αναλυτικής μεθόδου περίθλασης ακτίνων X, προέκυψε το ακόλουθο ακτινοδιάγραμμα για το «ακατέργαστο» αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (Σχήμα 5-1).



Σχήμα 5-1. Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X

Η ορυκτολογική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας έδειξε την πλούσια περιεκτικότητα της σε CaO. Τα κύρια ορυκτά που περιέχει είναι άσβεστος (CaO), χαλαζίας (SiO₂), μουλίτης (Al₆Si₁₂O₁₃), γκελενίτης (Ca₂Al₂SiO₇), αλβίτης (NaAlSi₃O₈), μαγνητίτης (MgO), ανυδρίτης (CaSO₄) και αιματίτης (Fe₂O₃). Οι ασβεστούχες ορυκτές ενώσεις προέρχονται κυρίως από τα στείρα υλικά του λιγνίτη κατά τη καύση του, όπως κροκαλοπαγή (conglomerate) και μάργες (marl) (Μπάρτζας, 2007).

5.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από διάσπαρτα σφαιρικά, ημισφαιρικά και ωσειδή τεμαχίδια κυρίως υαλώδους μορφής. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια διαφανής ή ημιδιαφανής μήτρα μέσα στην οποία υπάρχουν τεμαχίδια ποικίλου σχήματος μερικά από τα οποία είναι αδιαφανή (μαύρα, άκαυστα τεμαχίδια λιγνίτη), άλλα ημιδιαφανή (ορυκτολογική ύαλος) και άλλα διαφανή (χαλαζίας, άστριοι).

Επίσης παρατηρείται στις εικόνες του SEM ότι τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν ακανόνιστο σχήμα, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την ανομοιογένεια της ιπτάμενης τέφρας (χημική και μορφολογική). Η ανομοιογένεια αυτή επιβεβαιώνεται με αναλύσεις EDS που έγιναν σε επιλεγμένες περιοχές (αριθμημένα σημεία στις εικόνες) και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5.6.

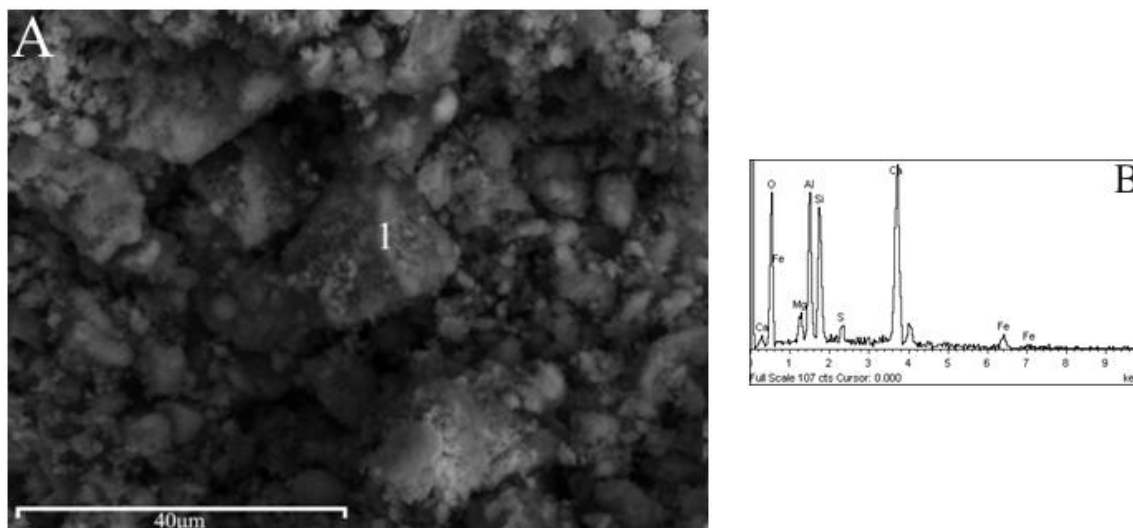
Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ανομοιογένεια της σύστασης του λιγνίτη που προέρχεται από διαφορετικές περιοχές και στην πιθανή ύπαρξη διακυμάνσεων στη θερμοκρασία καύσης του λιγνίτη (Καραστεργίου, 2009).

Οι περισσότεροι κόκκοι αποτελούνται από O, Ca, Si, Fe και Al ενώ ανιχνεύτηκαν και σημαντικές ποσότητες K και S.

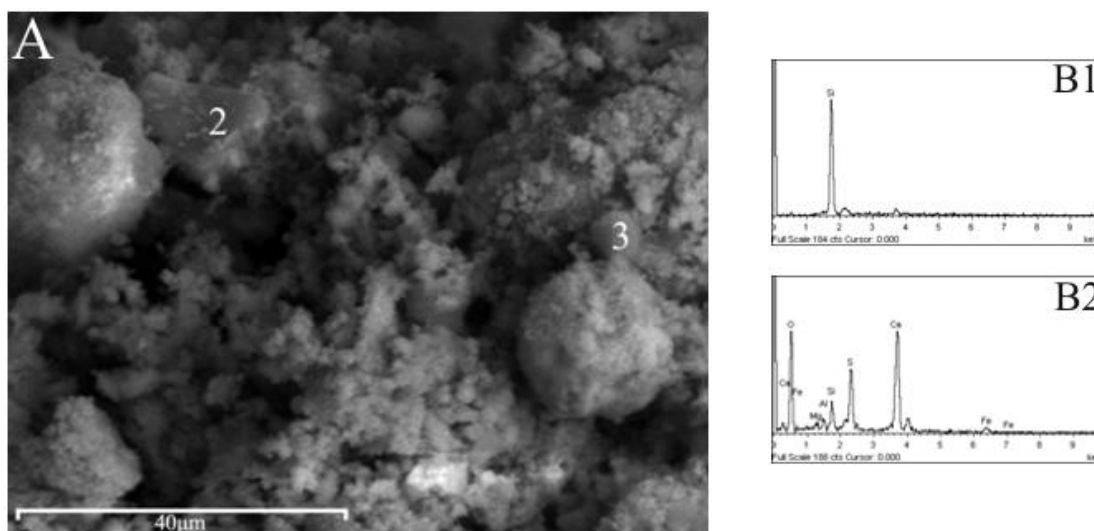
Σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίστηκαν σφαιρίδια μεγάλου μεγέθους τα οποία άλλοτε ήταν κενά (cenospheres) και άλλοτε περιείχαν μικρότερης διαμέτρου σφαιρίδια (pleiospheres). Οι κενόσφαιρες καθώς επίσης και οι σφαίρες που είναι εγκλωβισμένες στο εσωτερικό παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε Al, Si, Ca και μικρότερες ποσότητες Fe, Mg και K. Επίσης εμφανίζονται αρκετοί πορώδεις σχηματισμοί (σημεία 1,2 και 4) οι οποίοι είναι πλούσιοι σε Al και Si (πιθανότατα υαλώδους φύσεως), όπως πλαγιόκλαστο (Σχήματα 5-2 έως 5-4). Παρατηρήθηκαν πορώδεις σχηματισμοί πλούσιοι σε S και Ca (κυρίως ανυδρίτης, σημείο 3) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-3. Τέλος, μερικές σφαίρες όπως το σημείο 5 (Σχήμα 5-5) δεν εμφανίζουν λεία επιφάνεια και βρέθηκε να έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε Ca και Fe.

Πίνακας 5-6. Αποτελέσματα από EDS αναλύσεις (κ.β %) που αφορούν τα αριθμημένα σημεία των παρακάτω εικόνων

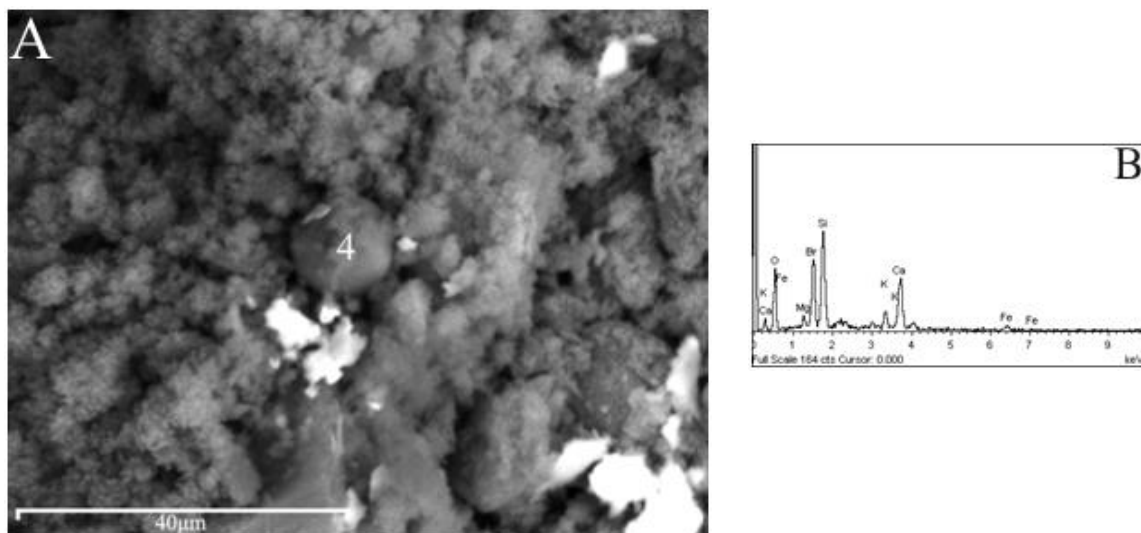
Επιλεγμένα σημεία	Χημικά στοιχεία							
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	K
1	52.87	2.04	10.28	10.6	1.31	19.87	3.04	-
2	-	-	-	100	-	-	-	-
3	63.76	0.87	1.09	3.24	8.28	20.66	2.1	-
4	55.17	2.38	10.09	17.56	-	10.01	2.57	2.22
5	-	-	2.53	10.05	-	70.43	16.99	-



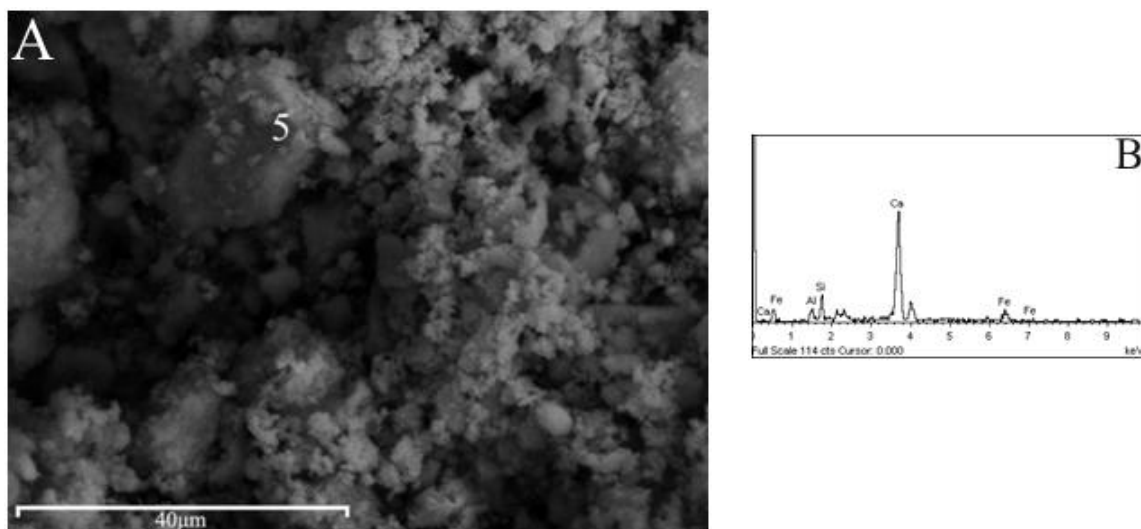
Σχήμα 5-2. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1500, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 1



Σχήμα 5-3. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X2500, Β1) στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 2, Β2) στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 3



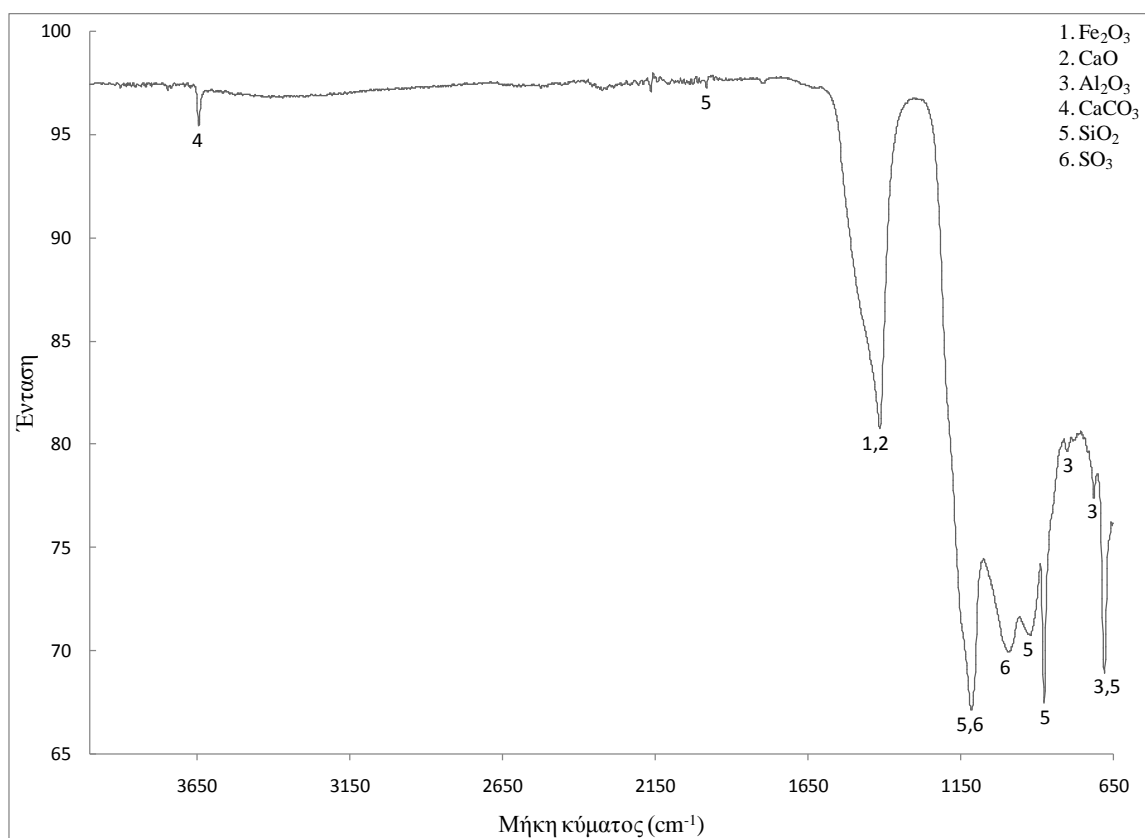
Σχήμα 5-4. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X3000, Β) στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 4



Σχήμα 5-5. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1900, Β) στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 5

5.2.6 Υπέρυθρη φασματομετρία (Infrared spectrometry, IR)

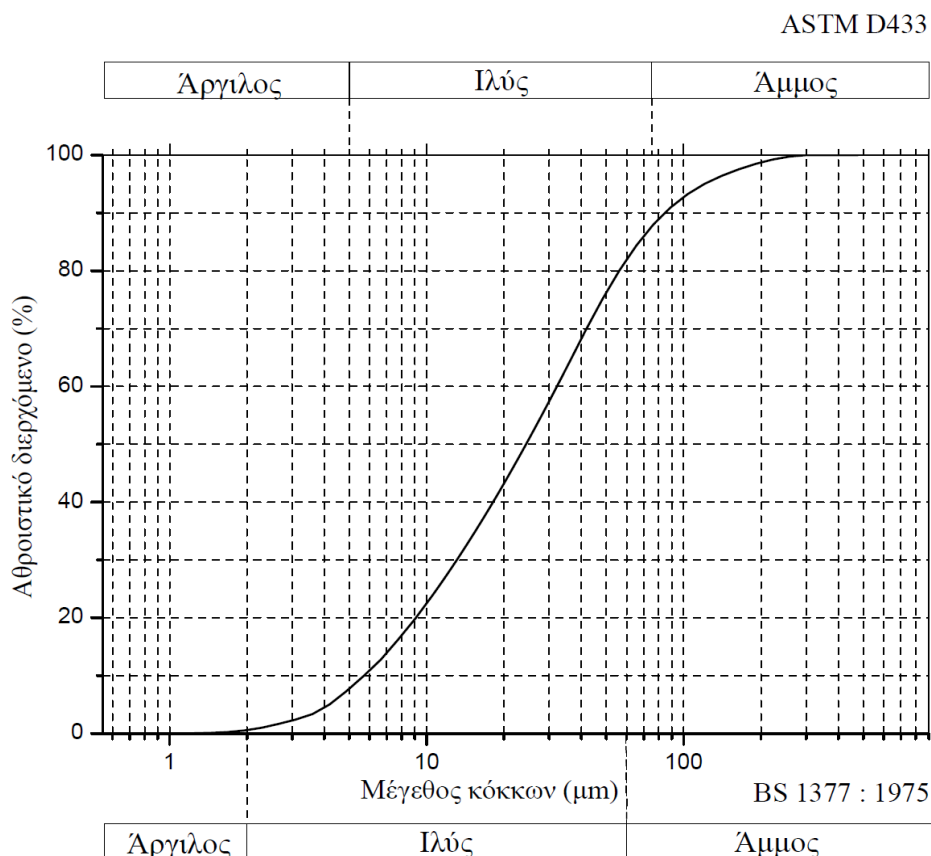
Στο Σχήμα 5-6 παρουσιάζεται το φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας (IR) της ιπτάμενης τέφρας. Το φάσμα της δεν έχει πολλές οξείες και χαρακτηριστικές απορροφήσεις εξαιτίας της υαλώδους φύσης και της ετερογένειας του υλικού αυτού. Οι κύριες φάσεις της ιπτάμενης τέφρας (τόσο κρυσταλλικές όσο και άμορφες) έχουν αλληλοκαλυπτόμενες κορυφές στην περιοχή των $650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ το οποίο είναι το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων της. Πιο συγκεκριμένα ο σχηματισμός ανθρακικών σχηματισμών (CaO) αποδεικνύεται από την μείωση της έντασης της κορυφής στα $1429\text{ - }1492\text{ cm}^{-1}$ (Soong, et al., 2006). Στο ίδιο εύρος μηκών κύματος επικαλύπτεται και η κορυφή του αιματίτη (Fe_2O_3). Τέλος, για τους κυματαριθμούς $1150\text{ - }650\text{ cm}^{-1}$ διακρίνονται οι ενώσεις της αλουμίνας (Al_2O_3), χαλαζία (SiO_2) και τριοξειδίου του θείου (SO_3). Συγκεκριμένα για μήκος κύματος $\approx 1109\text{ cm}^{-1}$ έχουμε την δόνηση Si-O-T(T: τετραεδρικό Si) το οποίο οφείλεται στην πολυφασική φύση της ιπτάμενης τέφρας (Socrates, 2004; RRUFF; Thermo Scientific, Παναγιωτοπούλου κ.α., 2008).



Σχήμα 5-6. Καμπύλη υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) ιπτάμενης τέφρας (διαπερατότητας (%) – μήκη κύματος (cm^{-1}))

5.2.7 Κοκκομετρική ανάλυση

Από την κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας με αναλυτή μεγέθους κόκκων προέκυψε το διάγραμμα αθροιστικού διερχομένου (%) - μεγέθους κόκκων (μm) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5-7. Σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM D433 διακρίνεται ότι το 80% της ιπτάμενης τέφρας είναι ιλύς, το 12% άμμος και το υπόλοιπο 8% άργιλος.



Σχήμα 5-7. Διάγραμμα Αθροιστικού διερχομένου (%) – Μεγέθους κόκκων (μm)

Η ιπτάμενη τέφρα η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία έχει σημαντικά μικρότερη κοκκομετρία (5% >105μm, 80% < 63μm) σε σύγκριση με την κοκκομετρική ανάλυση των ιπτάμενων τεφρών οι οποίες παράχθηκαν από τον Άγιο Δημήτριο και την Πτολεμαΐδα η οποία είχε κοκκομετρία (20-23% >105μm, 16-25% < 63μm) αντίστοιχα και του εργοστασίου Αμυνταίου – Φυλώτας (45% > 105μm, 10% < 63μm) (Komnitsas et al., 2004).

5.2.8 Προσδιορισμός ολικού C και S

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του άνθρακα και του θείου πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή LECO. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM E1019 (EXOVA). Προσδιορίστηκε ότι η επί τοις εκατό συγκέντρωση στα στοιχεία του άνθρακα είναι 1,730% και του θείου είναι 2,539%.

5.2.9 Ξήρανση – Απώλεια πύρωσης

Η απώλεια πύρωσης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην περιεκτικότητα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας σε άκαυστο άνθρακα. Συνήθως με την αύξηση των άκαυστων παρατηρείται και ελάττωση του ποσοστού των υαλωδών συστατικών της τέφρας με επίπτωση στις ποζολανικές της ιδιότητες. Στην προκειμένη περίπτωση υπολογίστηκε ότι η απώλεια πύρωσης ήταν 4,41%. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την περιεκτικότητα σε C της δοκιμής LECO. Αντίστοιχες μετρήσεις έχουν γίνει για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης όπου υπολογίστηκε απώλεια πύρωσης 1,8-2,2% (Στιβανάκης, 2003).

Για τον υπολογισμό της υγρασίας της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές οι οποίες έδειξαν ότι η υγρασία της είναι 0,159% και 0,129% αντίστοιχα. Τέλος για την εξακρίβωση των αποτελεσμάτων, μετρήθηκε η υγρασία και με τον θερμαντήρα Halogen. Χρησιμοποιήθηκαν 8,224g λειοτριβημένου υλικού και θερμάνθηκαν στους 104°C για 1,3min όπου βρέθηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα έχει υγρασία 0,37%.

5.2.10 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA – DTG)

Η καμπύλη DTA του Σχήματος 5-8 δείχνει αρχικά την απώλεια υγρασίας που πραγματοποιήθηκε σε μικρές θερμοκρασίες. Η αποσύνθεση των ανθρακικών ενώσεων του ασβεστίου πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος των 550-900°C. Επειδή η απώλεια βάρους (6,1%) ανάμεσα στους 550-900°C θεωρείται ότι οφείλεται στα ανθρακικά στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας, συμπεραίνεται ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα της ιπτάμενης τέφρας είναι 1,66% (Li et al., 2007).



Σχήμα 5-8. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) ιπτάμενης τέφρας

5.2.11 Δοκιμή τοξικότητας (TCLP)

Από την δοκιμή εκχυλισιμότητας TCLP προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 5-7. Διακρίνεται ότι όλες οι συγκεντρώσεις των στοιχείων είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει η υπηρεσία περιβάλλοντος των ΗΠΑ (United states environmental protection agency, U.S EPA).

Πίνακας 5-7. Αποτελέσματα TCLP

Στοιχείο	ppm	Όρια τοξικότητας
As	<1,3	5
Cd	<0,04	1
Pb	<0,5	5
Cr	<0,3	5
Cu	<0,1	-
Ni	<0,2	-
Ca ²⁺	1,66 g/L	-

Τέλος, συγκρίνοντας τα με αυτά αντίστοιχων ιπτάμενων ελληνικών τεφρών οι οποίες προέρχονται από την Μεγαλόπολη και την Πτολεμαΐδα των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-8 διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις σε τοξικά στοιχεία είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

Πίνακας 5-8. Ανάλυση ιπτάμενων τεφρών Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας

Στοιχεία	Χημικά στοιχεία (ppm)	
	Μεγαλόπολης	Πτολεμαΐδας
As	20	7
Cd	1,7	0,9
Pb	14	14
Cr	60	199
Cu	32	60
Ni	80	155

^a (Skodras, et al., 2005);

5.2.12 Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Στον Πίνακα 5-9 δίνονται οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων Pb, Zn, Cd, Cu, As, Cr_{Tot}, Co, Ni και Ca σε αντιπαράθεση με τα Καναδικά όρια. Πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές για τα τρία στάδια εκχύλισης με τα οποία προσδιορίστηκαν: τα κλάσματα εναλλαγής, το ανθρακικό κλάσμα και το αναγωγίμο κλάσμα.

Πίνακας 5-9. Αποτελέσματα των διαδοχικών εκχύλισεων για την ιπτάμενη τέφρα

Στάδια εκχύλισης	Χημικά στοιχεία (ppm)								
	Pb	Zn	Cd	Cu	As	Cr _{Tot}	Co	Ni	Ca (g/L)
1 ^ο στάδιο εκχύλισης (α)	<0,5	<0,04	0,04	<0,1	<1,3	0,79	<0,2	0,21	4,1
1 ^ο στάδιο εκχύλισης (β)	<0,5	<0,04	0,04	<0,2	<1,3	0,79	<0,2	0,22	3,65
2 ^ο στάδιο εκχύλισης (α)	2,5	0,11	0,14	<0,3	<1,3	0,79	0,55	0,68	17,14
2 ^ο στάδιο εκχύλισης (β)	1,3	0,11	0,14	<0,4	<1,3	0,80	0,57	0,79	17,79
3 ^ο στάδιο εκχύλισης (α)	0,5	0,05	0,07	<0,5	<1,3	0,54	0,31	0,38	4
3 ^ο στάδιο εκχύλισης (β)	0,5	0,05	0,07	<0,6	<1,3	0,52	0,31	0,41	4

Καναδικά όρια	Χημικά στοιχεία (ppm)								
	Pb	Zn	Cd	Cu	As	Cr _{Tot}	Co	Ni	Ca(g/L)
Όρια αγροτικής χρήσης	0,7	2	0,14	0,63	0,12	0,64	-	0,5	-
Όρια για κατοικίες	1,4	2	1	0,63	0,12	0,64	-	0,5	-
Όρια εμπορικής χρήσης	2,6	3,6	0,22	0,91	0,12	0,87	-	0,5	-
Όρια βιομηχανικής χρήσης	6	3,6	0,22	0,91	0,12	0,87	-	0,5	-

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι όλες οι συγκεντρώσεις είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια των Καναδικών ορίων (Πίνακας 4-4).

Συνεπώς, επειδή τα κλάσματα εναλλαγής και το ανθρακικό κλάσμα (1^ο στάδιο και 2^ο στάδιο εκχύλισης) θεωρούνται βιοδιαθέσιμα, δηλαδή άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από τα έμβια όντα (φυτά, ζώα και ανθρώπους), η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αποτεθεί σε σωρούς ή σε χώρους υγειονομικής ταφής.

6 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών

Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ενανθράκωσης ήταν:

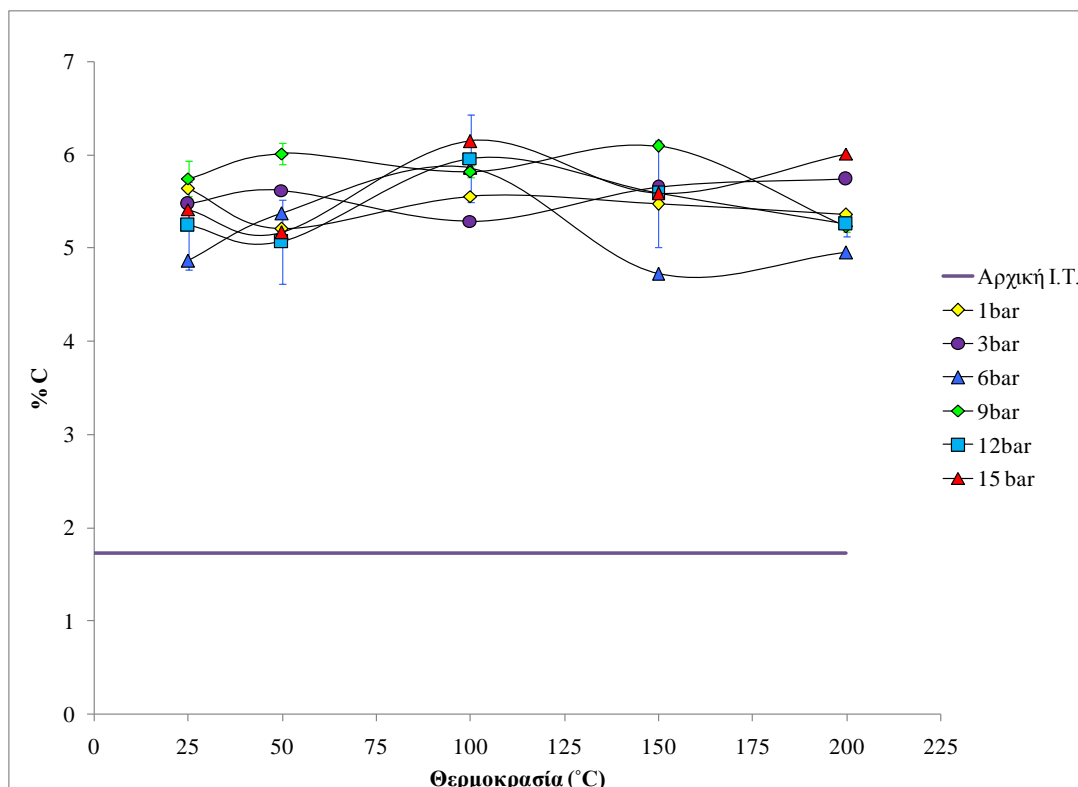
- λόγος υγρών – στερεών (L/S) ίσος με 10/1,
- βάρος ιπτάμενης τέφρας 10g,
- ταχύτητα ανάδευσης 400rpm,
- χρόνος αντίδρασης 24h,
- θερμοκρασία 25°C - 200°C,
- μερική πίεση CO₂ 1bar – 15bar και
- διαχωρισμός στερεού – υγρού μέσω διήθησης ταχείας διάταξης.

6.1 Βαθμός ενανθράκωσης

6.1.1 Προσδιορισμός ολικού C και S (LECO)

6.1.1.1 Επίδραση θερμοκρασίας

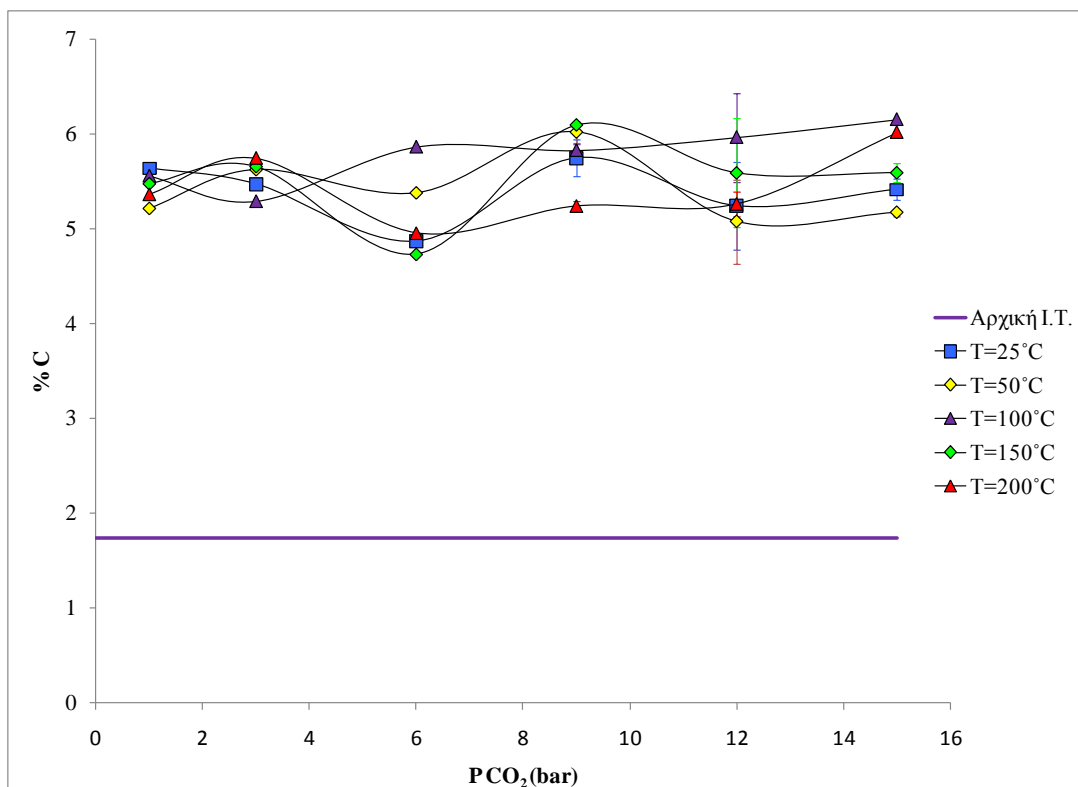
Για να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην ενανθράκωση της ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων. Στα πειράματα αυτά κρατήθηκαν σταθερά ο χρόνος αντίδρασης (24h), ο λόγος υγρών – στερεών (L/S) ίσος με 10, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και μερική πίεση CO₂ για πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (25°C, 50°C, 100°C, 150°C και 200°C). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6-1, παρατηρείται ότι η ποσοστιαία περιεκτικότητα του άνθρακα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ακρίβεια των μετρήσεων με το φούρνο αναλυτή LECO δεν επιτρέπει την εκτίμηση της μεταβολής της δέσμευσης CO₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά η μέγιστη ποσοστιαία τιμή του περιεχόμενου άνθρακα που μετρήθηκε για μερική πίεση CO₂ = 15bar ήταν 6,151% για θερμοκρασία 100°C.



Σχήμα 6-1. Διάγραμμα ποσοστού άνθρακα (%) – Θερμοκρασίας

6.1.1.2 Επίδραση πίεσης

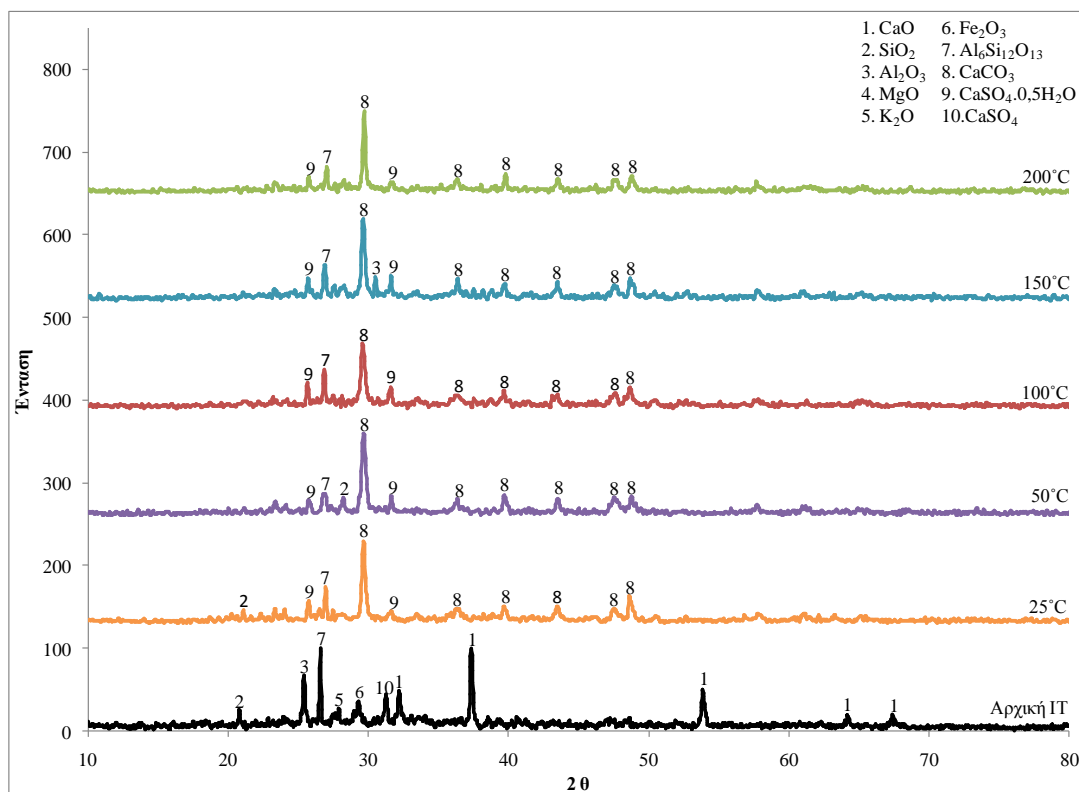
Για να προσδιοριστεί η επίδραση της μερικής πίεσης του CO₂ στην ενανθράκωση της ιπτάμενης, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων. Στα πειράματα αυτά κρατήθηκαν σταθερά ο χρόνος αντίδρασης (24h), ο λόγος υγρών – στερεών (L/S) ίσος με 10, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm, ενώ ερευνήθηκαν έξι επίπεδα μερικής πίεσης (1,3,6,9,12 και 15bar) για πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (25°C, 50°C, 100°C, 150°C και 200°C). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6-2, δεν μπορεί να εκτιμηθεί η μεταβολή της ποσοστιαίας περιεκτικότητας του άνθρακα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την πίεση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ακρίβεια των μετρήσεων με το φούρνο αναλυτή LECO δεν επιτρέπει την εκτίμηση της μεταβολής της δέσμευσης CO₂. Χαρακτηριστικά η μέγιστη ποσοστιαία τιμή του περιεχόμενου άνθρακα που μετρήθηκε για μερική πίεση CO₂ = 15bar ήταν 6,151% για θερμοκρασία 200°C.



Σχήμα 6-2. Διάγραμμα ποσοστού άνθρακα (%) – Μερικής πίεσης CO₂ (bar)

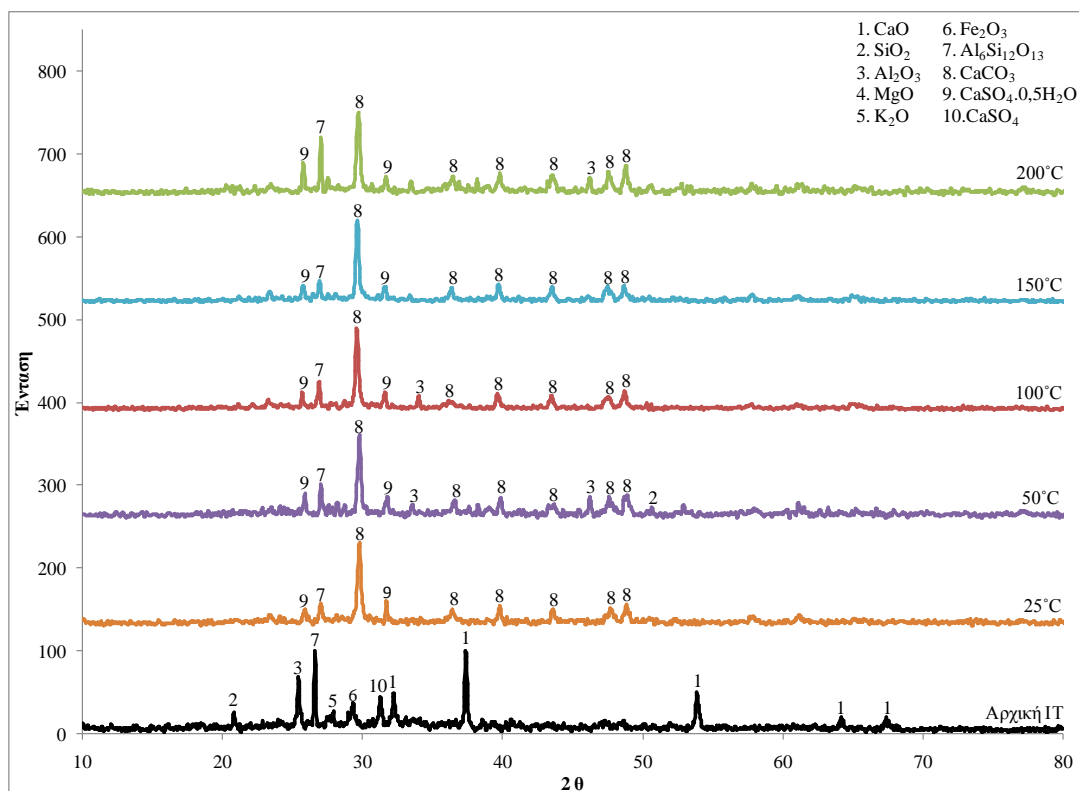
6.1.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για τα πειράματα ενανθράκωσης παρουσιάζονται στα σχήματα 6-3 έως 6-8.



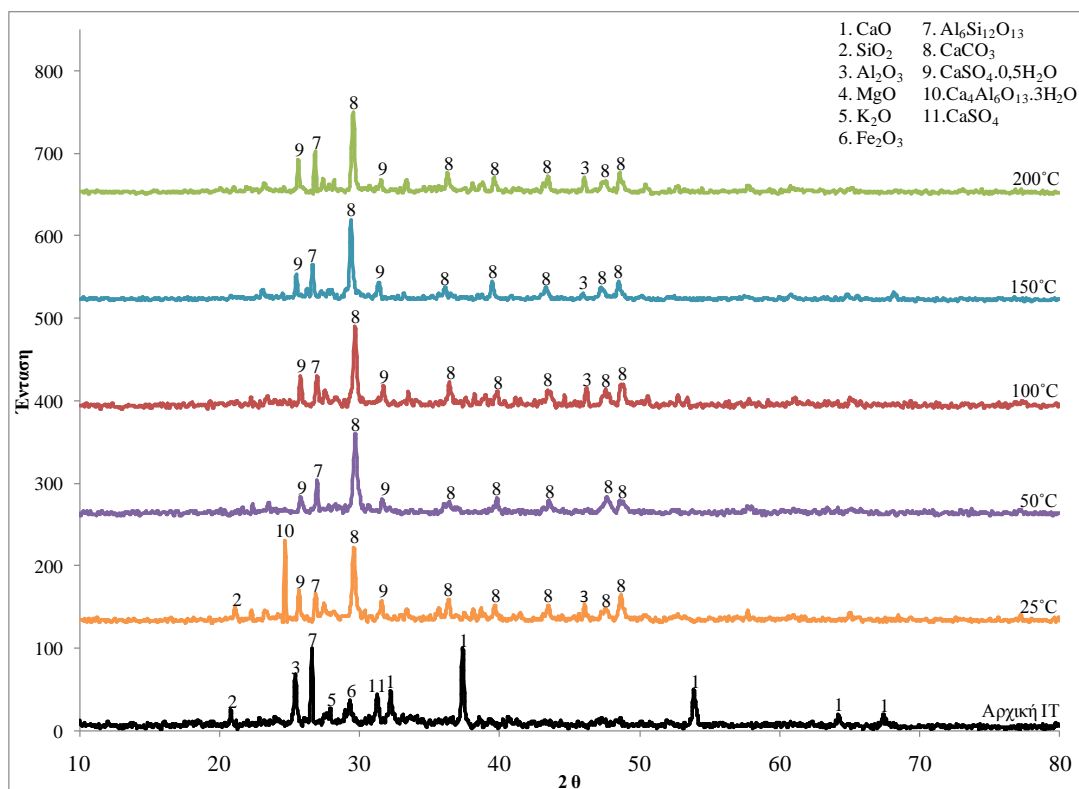
Σχήμα 6-3. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 1bar

Από το Σχήμα 6-3 προκύπτει ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενανθράκωσης (25-200°C) που ερευνήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και για σταθερή πίεση 1bar, οι κύριες κορυφές του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) ($2\theta = 26,65^\circ, 33,38^\circ, 53,96^\circ, 64,25^\circ$ και $67,5^\circ$) εξαλείφονται ως αποτέλεσμα της εξάντλησης της φάσης αυτής προς την παραγωγή CaCO₃ ($2\theta = 29,64^\circ, 36,08^\circ, 39,61^\circ, 43,57^\circ, 47,60^\circ$ και $48,77^\circ$). Με βάση το γεγονός αυτό, είναι σαφές ότι ακόμα και για χαμηλές πιέσεις (1 bar) είναι εφικτή η πλήρης ορυκτολογική δέσμευση του CO₂ μέσω της ενανθράκωσης του περιεχόμενου CaO της ιπτάμενης τέφρας. Οι θειϊκές ενώσεις του ασβεστίου χαρακτηρίζονται από την σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και S. Ο σχηματισμός της φάσης του γύψου CaSO₄·0,5H₂O ($2\theta = 25,88^\circ$ και $29,78^\circ$) οφείλεται πιθανώς στην ενυδάτωση και θείωση του CaO.



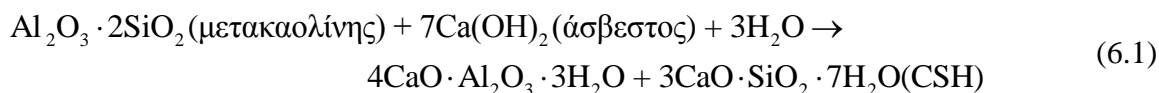
Σχήμα 6-4. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 3bar

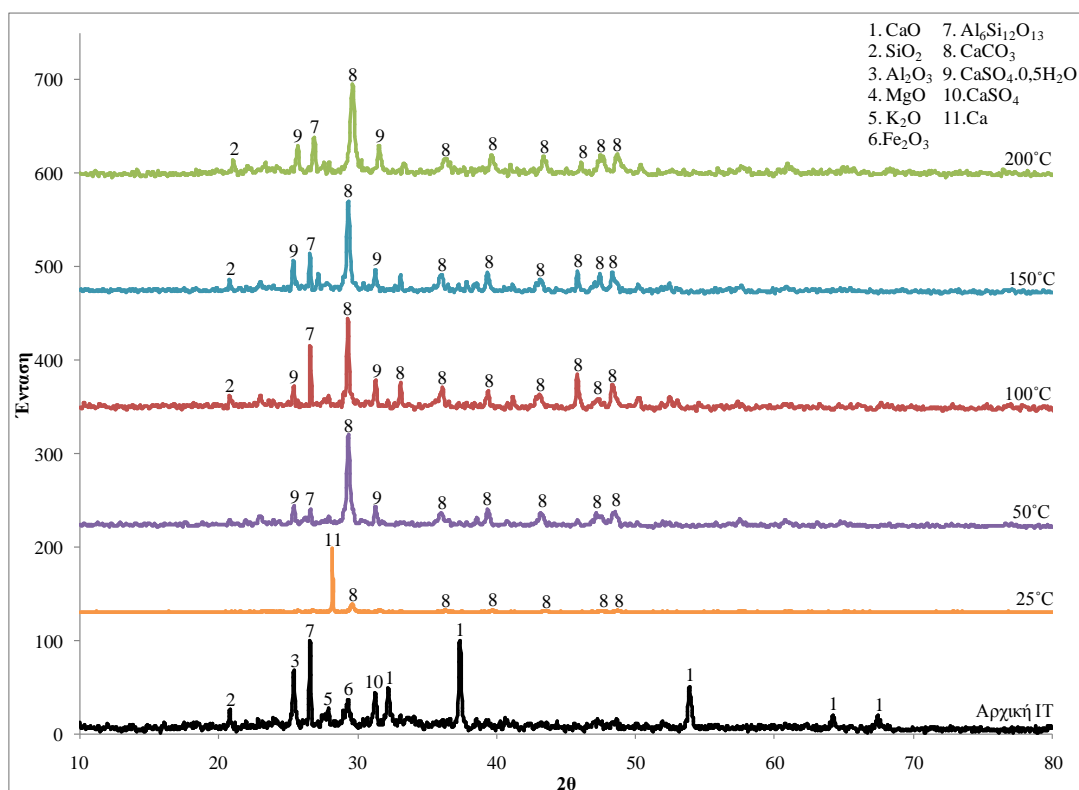
Σύμφωνα με το Σχήμα 6-4 προκύπτει ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενανθράκωσης (25-200°C) που ερευνήθηκε και για σταθερή πίεση 3bar, οι κύριες κορυφές του οξειδίου του ασβεστίου CaO ($2\theta = 26,65^\circ, 33,38^\circ, 53,96^\circ, 64,25^\circ$ και $67,5^\circ$) εξαλείφονται ως αποτέλεσμα της πλήρους ορυκτολογικής δέσμευσης του CO₂ προς παραγωγή CaCO₃ ($2\theta = 29,64^\circ, 36,08^\circ, 39,61^\circ, 43,57^\circ, 47,60^\circ$ και $48,77^\circ$).



Σχήμα 6-5. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 6bar

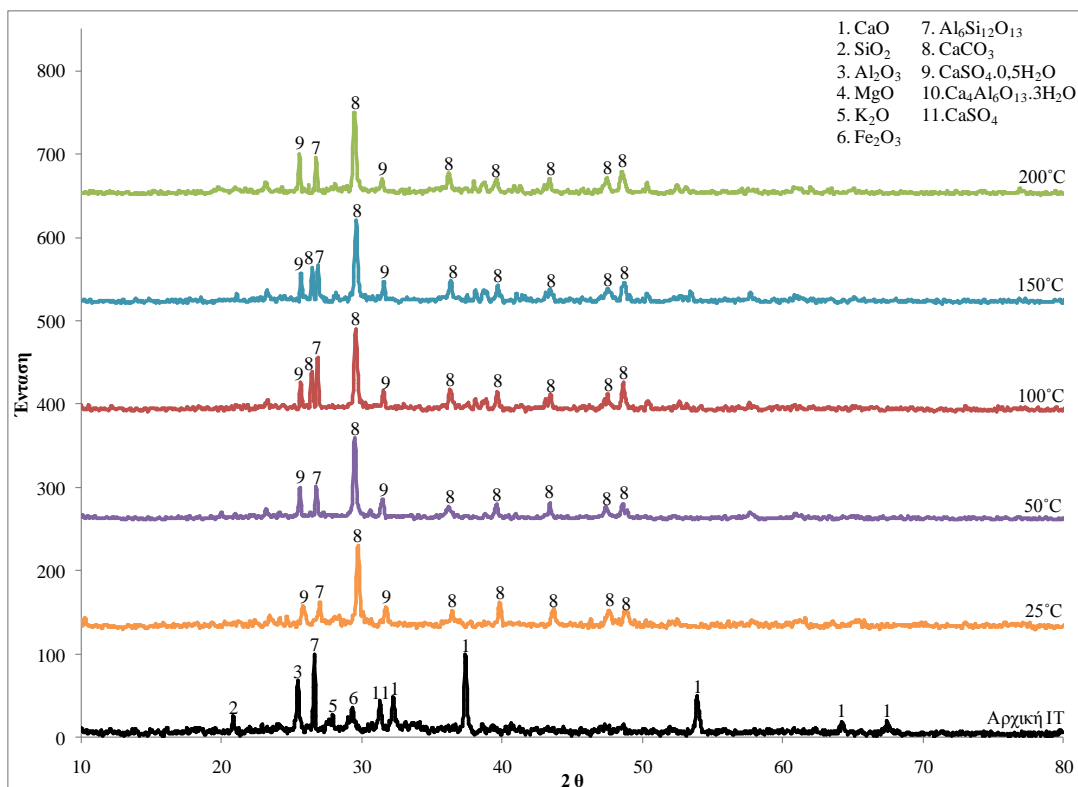
Η χαρακτηριστική διαφορά η οποία προκύπτει από το Σχήμα 6-5 σε αντίθεση με τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερές πιέσεις ενανθράκωσης 1 και 3bar είναι ότι σε θερμοκρασία 25°C παρουσιάζεται η κορυφή του tetra-calcium aluminate hydrate (Ca₄Al₆O₁₃·3H₂O) για τιμή 2θ = 24,72°. Όταν υπάρχει αφθονία ιόντων ασβεστίου σε ένα διάλυμα, και το pH>12,5 λόγω της παρουσίας του μετακαολίνη (Al₂O₃·2SiO₂) τότε κάτω από αυτές τις συνθήκες το πυρίτιο και η αλουμίνα αντιδρούν και παράγουν δύο διακριτά ενυδατωμένα προϊόντα το tetra-calcium aluminate hydrate (Ca₄Al₆O₁₃·3H₂O) και η ένυδρη ασβεστο-πυριτική φάση (CSH) αντίδραση (6.1). Και τα δύο κατακρημνίζονται όταν επιτευχθούν επίπεδα κορεσμού (Boke et al., 2003).





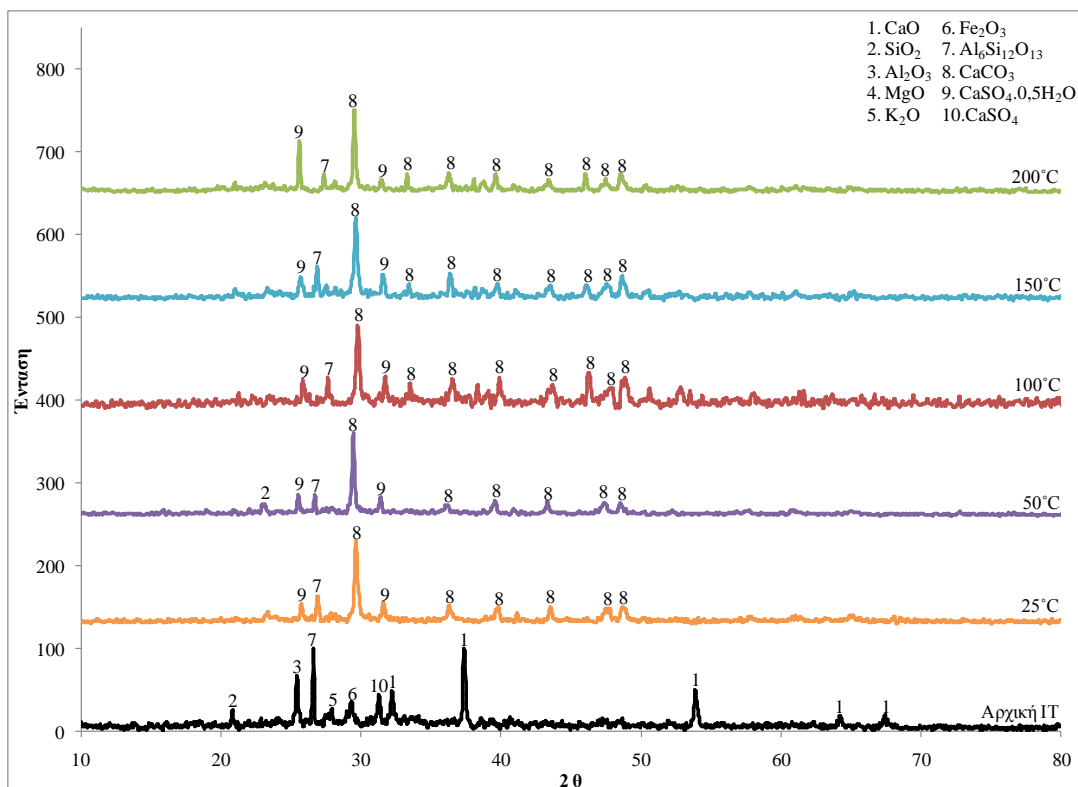
Σχήμα 6-6. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 9bar

Σε όλες τις συνθήκες εκτός των 25°C παρατηρείται ότι οι κύριες κορυφές του οξειδίου του ασβεστίου CaO ($2\theta = 26,65^\circ, 33,38^\circ, 53,96^\circ, 64,25^\circ$ και $67,5^\circ$) εξαλείφονται ως αποτέλεσμα της πλήρης ορυκτολογικής δέσμευσης του CO₂ προς παραγωγή CaCO₃ ($2\theta = 29,64^\circ, 36,08^\circ, 39,61^\circ, 43,57^\circ, 47,60^\circ$ και $48,77^\circ$). Τέλος, για θερμοκρασίες 50-200°C σχηματίζεται η φάση του ανυδρίτη CaSO₄.0,5H₂O ($2\theta = 25,88^\circ$ και $29,78^\circ$).



Σχήμα 6-7. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 12 bar

Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση ενανθράκωσης 12bar (Σχήμα 6-7) παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με αυτά των 6bar όπου παρατηρείται σε θερμοκρασία 25°C να σχηματίζεται ένδρου ασβεστιολιθικού οξειδίου του αλουμινίου (calcium aluminum oxide hydrate)($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) για τιμή $2\theta = 24,72^\circ$. Επίσης, οι κύριες κορυφές του οξειδίου του ασβεστίου CaO ($2\theta = 26,65^\circ, 33,38^\circ, 53,96^\circ, 64,25^\circ$ και $67,5^\circ$) εξαλείφονται ως αποτέλεσμα της πλήρους ορυκτολογικής δέσμευσης του CO_2 προς παραγωγή CaCO_3 ($2\theta = 29,64^\circ, 36,08^\circ, 39,61^\circ, 43,57^\circ, 47,60^\circ$ και $48,77^\circ$).



Σχήμα 6-8. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση 15bar

Τέλος, για τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X για σταθερή πίεση ενανθράκωσης 15bar (Σχήμα 6-8) φαίνεται ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενανθράκωσης (25-200°C) που ερευνήθηκε, οι κύριες κορυφές του οξειδίου του ασβεστίου CaO ($2\theta = 26,65^\circ, 33,38^\circ, 53,96^\circ, 64,25^\circ$ και $67,5^\circ$) εξαλείφονται ως αποτέλεσμα της πλήρους ορυκτολογικής δέσμευσης του CO₂ προς παραγωγή CaCO₃ ($2\theta = 29,64^\circ, 36,08^\circ, 39,61^\circ, 43,57^\circ, 47,60^\circ$ και $48,77^\circ$).

6.1.3 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG)

Η καμπύλη DTA του Σχήματος 6-9 δείχνει ότι η απώλεια της υγρασίας πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200°C. Η αποσύνθεση των ανθρακικών ενώσεων του ασβεστίου πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος των 700-830°C. Επειδή η απώλεια βάρους (9,830%) ανάμεσα στους 700-830°C θεωρείται ότι οφείλεται στα ανθρακικά στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας, συμπεραίνεται ότι έχει πραγματοποιηθεί ενανθράκωση και η περιεκτικότητα της σε άνθρακα είναι περίπου 2,68%. Συνεπώς σε σύγκριση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα έχουμε μία αύξηση 54,9% σε περιεχόμενο άνθρακα.



Σχήμα 6-9. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) ενανθρακωμένης ιπτάμενης τέφρας

6.1.4 SEM

Η μικροδομή της ενανθρακωμένης ιπτάμενης τέφρας, μελετήθηκε με τη βοήθεια του SEM. Παρουσιάζονται τρία δείγματα ενανθρακωμένης ιπτάμενης τέφρας τα οποία προέκυψαν από τις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες:

- $T_{\text{ενανθ.}} = 25^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 9\text{bar}$
- $T_{\text{ενανθ.}} = 150^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 9\text{bar}$
- $T_{\text{ενανθ.}} = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 15\text{bar}$.

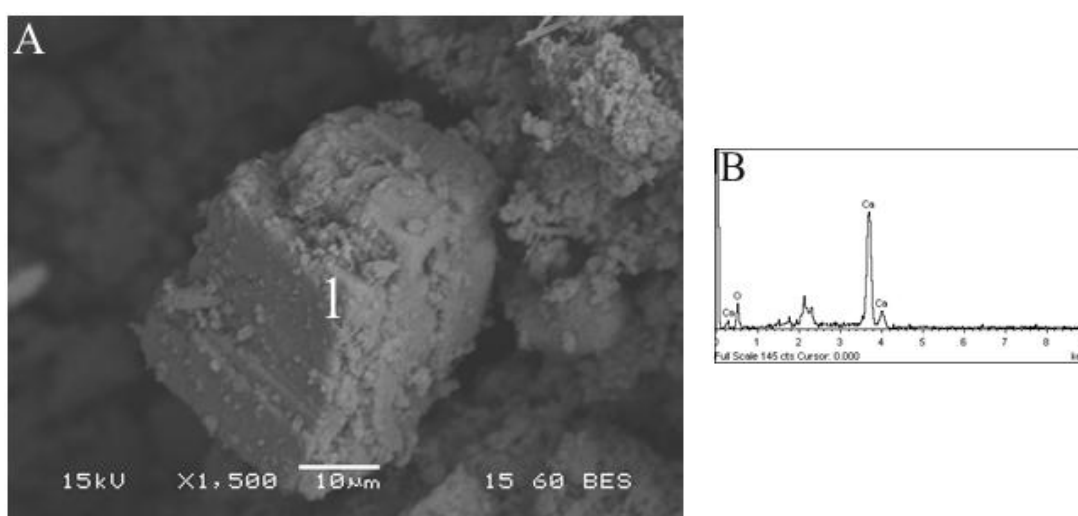
Ένα γενικό συμπέρασμα όλων των φωτογραφιών είναι ότι το ενανθρακωμένο υλικό έχει λιγότερους πόρους σε σύγκριση με το μη ενανθρακωμένο (Jiang, 2009).

Από την μελέτη της ενανθρακωμένης ιπτάμενης τέφρας για τις παραπάνω πειραματικές συνθήκες προέκυψαν οι ακόλουθες οπισθοσκεδαζόμενες εικόνες και οι σημειακές στοιχειακές αναλύσεις αυτών (Πίνακας 6-1).

Πίνακας 6-1. Αποτελέσματα από EDS αναλύσεις (βάρος %) που αφορούν τα αριθμημένα σημεία των παρακάτω ενανθρακωμένων εικόνων ιπτάμενης τέφρας

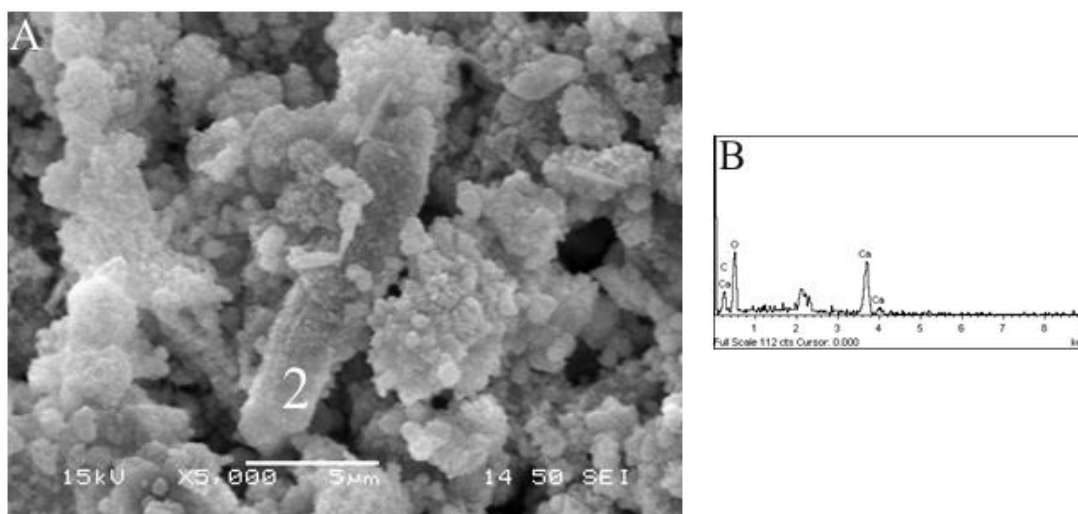
Επιλεγμένα σημεία	Χημικά στοιχεία								
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	C	Na
1	36,71	-	-	-	-	63,29	-	-	-
2	60,97	-	-	-	-	27,27	-	11,79	-
3	49,57	-	-	50,43	-	-	-	-	-
4	59,59	-	-	43,41	-	-	-	-	-
5	34,95	-	4,28	7,67	3,03	50,07	-	-	-
6	47,35	-	8,88	11,26	-	7,63	-	-	-
7	36,07	-	-	-	-	22,04	-	41,90	-
8	57,64	-	11,31	23,07	-	-	-	-	3,92
9	65,86	-	4,08	4,78	-	25,27	-	-	-

Στην εικόνα του Σχήματος 6-10 παρατηρείται ένας κόκκος οξειδίου του ασβεστίου (CaO) ο οποίος έχει διάμετρο περίπου 50μm. Πρόκειται για μια φάση του μητρικού υλικού το οποίο δεν υπέστη ενανθράκωση.



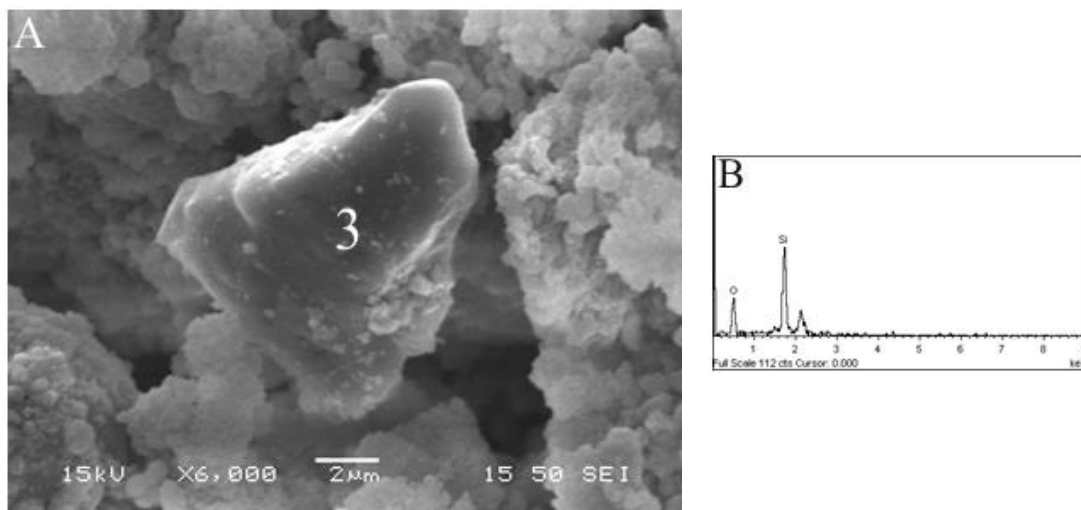
Σχήμα 6-10. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1500, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 1

Η στοιχειακή ανάλυση EDS για το σημείο 2 (Σχήμα 6-11) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία τα οποία το απαρτίζουν τον κόκκο 2 είναι τα Ca, O και C. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τα δεδομένα του XRD (Σχήμα 6-6), όπου διαπιστώνεται ότι πρόκειται για το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Σύμφωνα με την μεγάλη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε C και O συμπεραίνεται η πλήρης ενανθράκωσης του CaO σε CaCO_3 σύμφωνα με την αντίδραση (2.6).

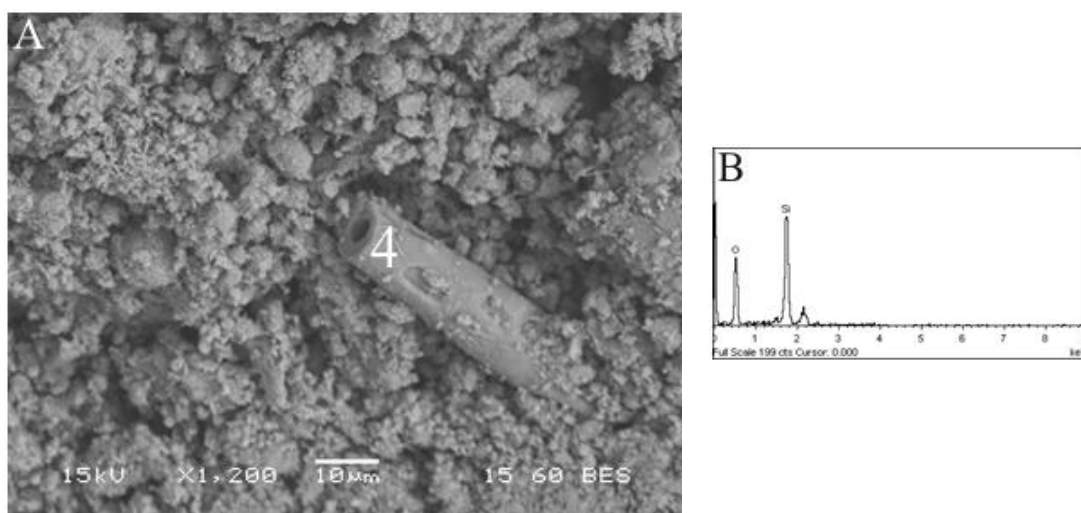


Σχήμα 6-11. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X5000, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 2

Στην εικόνα του Σχήματος 6-12 παρουσιάζεται ένας κόκκος χαλαζία (SiO_2) ο οποίος περιβάλλεται από ανθρακικό ασβέστιο. Είναι φανερή η κρυστάλλωση του στο πυκνό εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης. Ομοίως παρουσιάζεται σωματίδιο χαλαζία και στην εικόνα του Σχήματος 6-13.

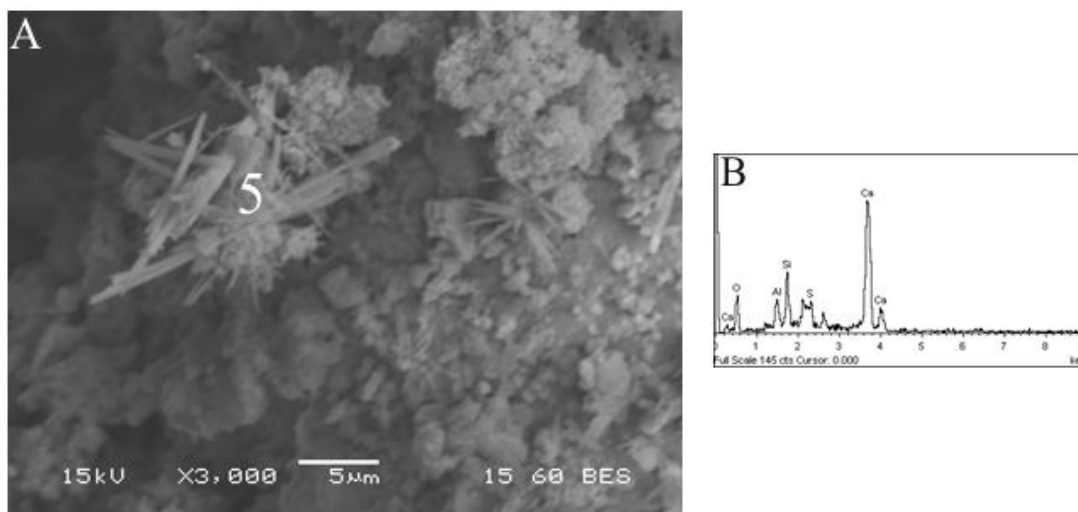


Σχήμα 6-12. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X6000, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 3



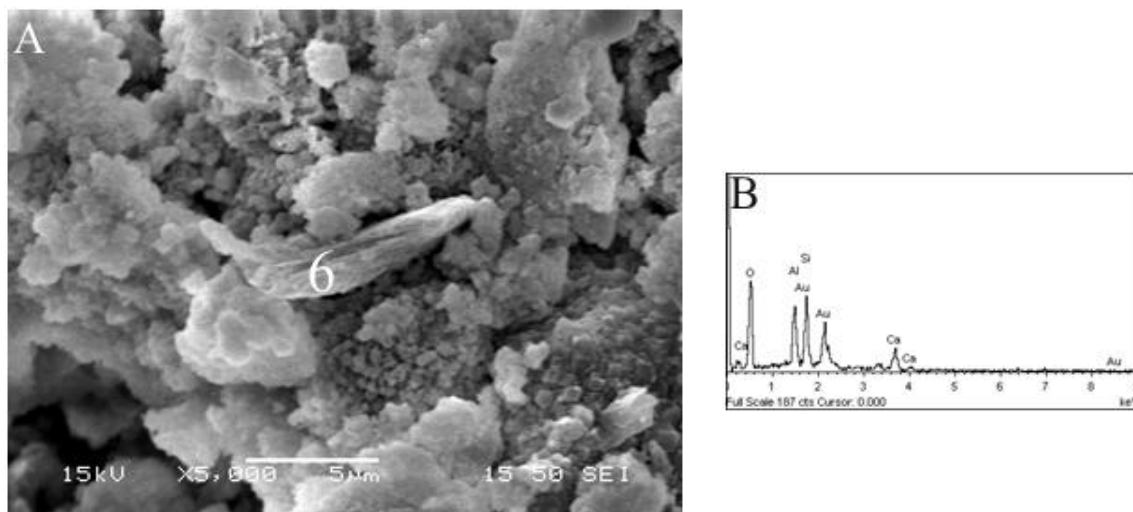
Σχήμα 6-13. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1200, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 4

Η στοιχειακή ανάλυση EDS για το σημείο 5 (Σχήμα 6-14), έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία τα οποία το απαρτίζουν τον κόκκο 2 είναι τα Ca, Si, O, Al και S. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τα δεδομένα του XRD (Σχήμα 6-6), όπου διαπιστώνεται ότι πρόκειται για τον ετρινγίτη ($\text{Ca}_6(\text{Al})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ο ετρινγίτης κρυσταλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης για αυτό και παρουσιάζει αυτή την βελονοειδή δομή. Η αντίδραση του με το CO_2 παρουσιάζεται στην αντίδραση (2.31).

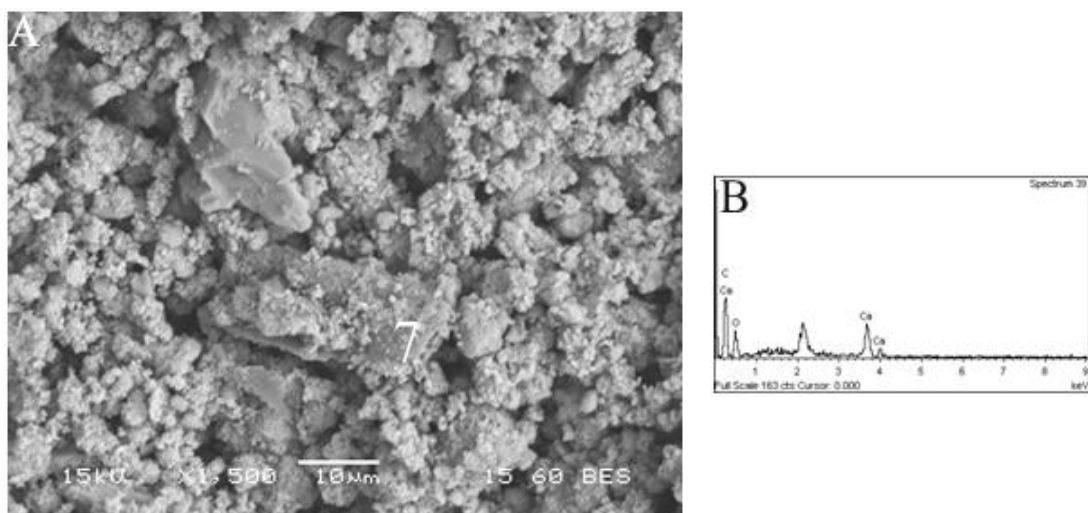


Σχήμα 6-14. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X3000, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 5

Στις εικόνες των Σχημάτων 6-15 και 6-16, τα κύρια στοιχεία τα οποία απαρτίζουν τους κόκκους 6 και 7 όπως προκύπτουν από το EDS είναι Si, Al και Ca. Αντιπαραθέτοντας τα στοιχεία αυτά με τα αποτελέσματα του XRD (Σχήμα 6-6), συμπεραίνεται ότι πρόκειται για συσσωματώματα τα οποία απαρτίζονται από τα ορυκτά του χαλαζία (SiO_2), της αλουμίνας (Al_2O_3) και του ασβεστίτη (CaO). Επίσης στην εικόνα του Σχήμα 6-16 σύμφωνα με τα αποτελέσματα του EDS παρατηρείται και η παρουσία του Na.

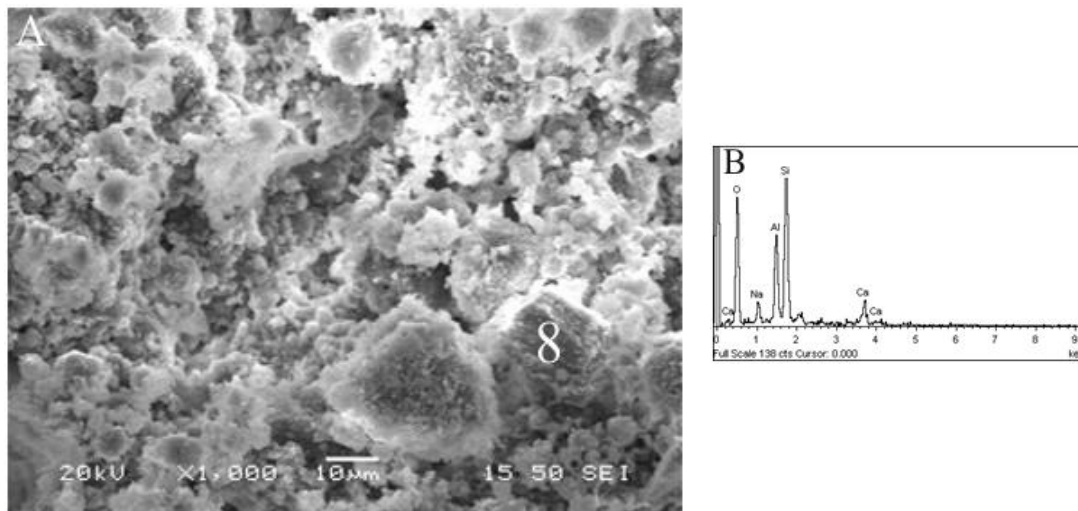


Σχήμα 6-15. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X5000, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 6



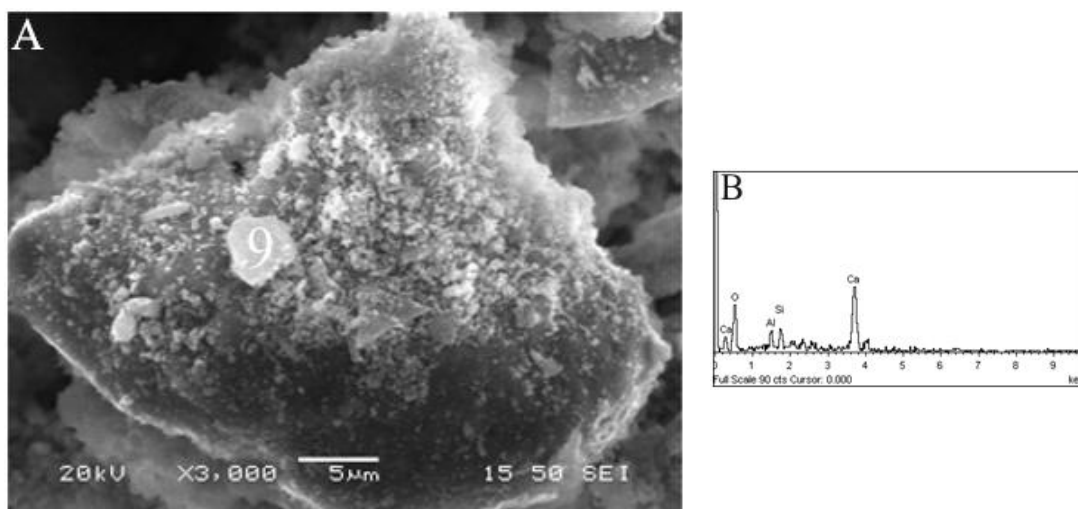
Σχήμα 6-16. Α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1500, Β) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 7

Στην εικόνα του Σχήματος 6-17 για το αριθμημένο σημείο 8, παρατηρείται μικτό οξείδιο αλουμινίου, πυριτίου και νατρίου όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS.



Σχήμα 6-17. A) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1500, B) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 8

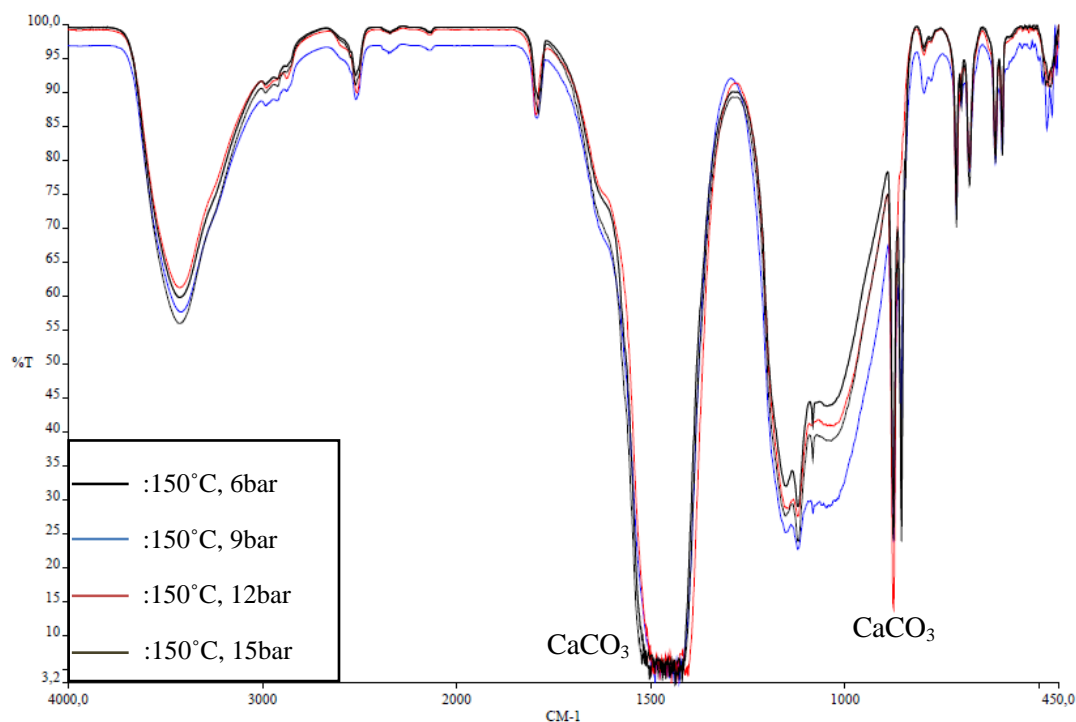
Τέλος στην εικόνα του Σχήματος 6-18 για το αριθμημένο σημείο 9, παρατηρείται μικτό οξείδιο πυριτίου, αλουμινίου και ασβεστίου όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη σημειακή στοιχειακή χημική ανάλυση.



Σχήμα 6-18. A) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση X1500, B) Στοιχειακή ανάλυση για το σημείο 9

6.1.5 Υπέρυθρη φασματομετρία (IR)

Στο Σχήμα 6-19 παρουσιάζεται το φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας (IR) ενανθρακωμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν δείγματα τα οποία υπέστησαν ορυκτολογική ενανθράκωση σε θερμοκρασία 150°C και πιέσεων 6,9,12 και 15bar αντίστοιχα. Η κύρια φάση των ενανθρακωμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας είναι το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Το ανθρακικό ασβέστιο συναντάται στα μήκη κύματος 1429,03 και 875,83 cm^{-1} .



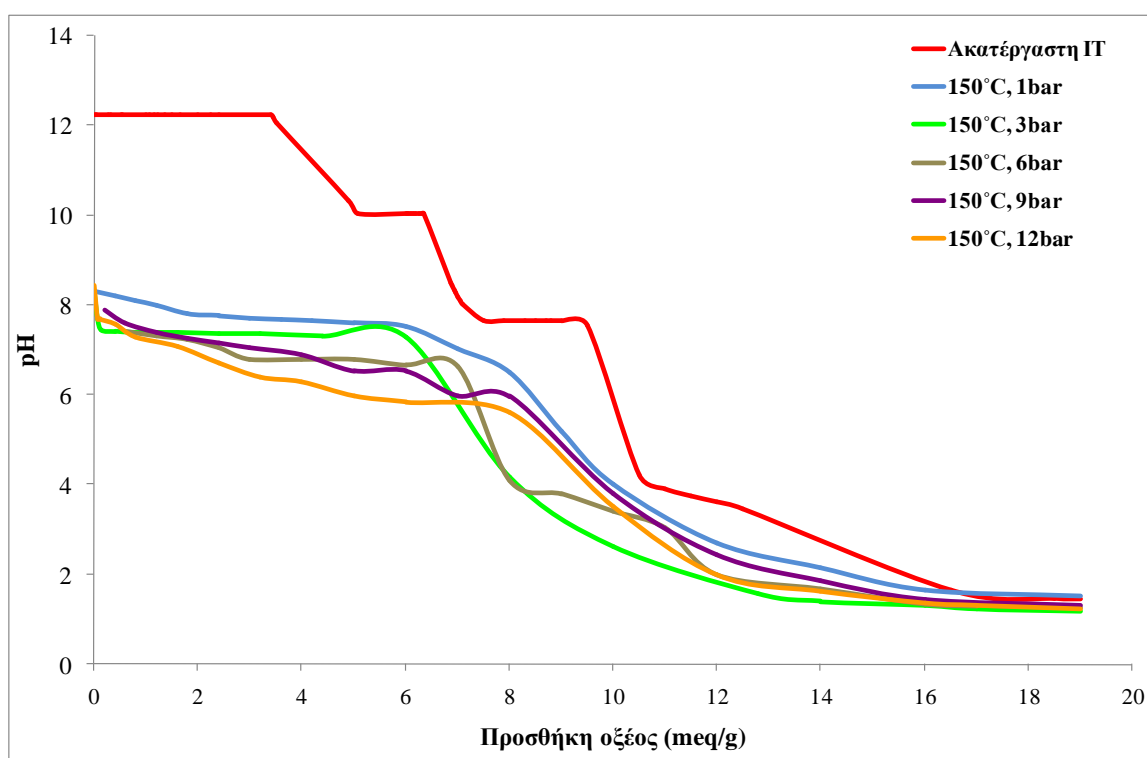
Σχήμα 6-19. Καμπύλη υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) ενανθρακωμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (διαπερατότητας (%) – μήκη κύματος (cm^{-1}))

6.2 Εκχυλισιμότητα ενανθρακωμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας

6.2.1 Ικανότητα εξουδετέρωσης οξέως (ANC)

Για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των προϊόντων ενανθράκωσης της ιπτάμενης τέφρας, κατά την περίπτωση πιθανής απόθεσης τους σε όξινο περιβάλλον, υπολογίστηκε η ικανότητα τους εξουδετέρωσης οξέως κατά ANC. Συγκεκριμένα 1 g δείγματος διαλυτοποιήθηκε σε απιονισμένο νερό σε αναλογία υγρού/στερεού 110 και τιτλοδοτήθηκε με 1 M HCl υπό συνεχή μηχανική ανάδευση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκε καταγραφή του pH με χρήση pH-μέτρου Metrohm® 691.

Η χημική συμπεριφορά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας και των επιλεγμένων ενανθρακομένων δειγμάτων ως προς την περιεχόμενη ικανότητα εξουδετέρωσης τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-20. Είναι σαφές ότι η περιεχόμενη αλκαλικότητα του μη ενανθρακομένου δείγματος της ιπτάμενης τέφρας εκφράζεται αρχικά από ένα μεγάλο εύρος σταθερών τιμών $\text{pH} \approx 12$. Η πρώτη αυτή περιοχή τιμών pH αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα διαλυμάτων των οποίων οι τιμές του pH ρυθμίζονται από την διαλυτοποίηση του εγγενούς αλκαλικού φορτίου τους, ως προς CaO . Στην συνέχεια και μετά από συνεχή προσθήκη $4,3 \text{ meq HCl/g}$ ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται σταδιακή πτώση του pH μέχρι 10 όπου μια δεύτερη περιοχή διαμορφώνεται με αποτέλεσμα την ενυδάτωση του CaO προς σχηματισμό Ca(OH)_2 .



Σχήμα 6-20. Καμπύλες ANC για αρχικά και ενανθρακωμένα δείγματα ιπτάμενης τέφρας για διάφορες πιέσεις CO_2 (1-12bar) και υπό σταθερή $T=150^\circ\text{C}$.

Μετά την προσθήκη $7-9,5 \text{ meq HCl /g}$ ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται μια τρίτη περιοχή σταθερών τιμών $\text{pH} \approx 8$. Το πλατώ αυτό αντιστοιχεί σε ανθρακικό περιεχόμενο ίσο με 1,5%. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε πλήρη αντιστοιχεία με τα αποτελέσματα του προσδιορισμού ολικού άνθρακα μέσω της μεθόδου LECO. Τέλος, συνεχίζοντας την προσθήκη HCl η τιμή του pH μειώνεται σταδιακά μέχρι $\text{pH} \approx 2$ υποδεικνύοντας σαφώς την ολική διαλυτοποίηση του εγγενούς αλκαλικού περιεχομένου της ιπτάμενης τέφρας. Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής ANC,

για την μείωση του pH της αρχικής ιπτάμενης τέφρας μέχρι την τιμή $\text{pH}=8,1$ (η χαρακτηριστική τιμή του pH ενός κορεσμένου CaCO_3 διαλύματος σε ισορροπία με τον ατμοσφαιρικό αέρα), απαιτούνται 7 meq HCl/g ιπτάμενης τέφρας.

Αντιθέτως, στις καμπύλες εξουδετέρωσης οξέος των ενανθρακωμένων δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας για πιέσεις CO_2 (1, 3, 6, 9 και 12bar) και υπό σταθερή $T=150^\circ\text{C}$ δεν εμφανίστηκαν οι δύο πρώτες περιοχές σταθερών τιμών του $\text{pH}\approx 12$ και $\text{pH}\approx 10$, αντίστοιχα όπως στην περίπτωση της μη ενανθρακωμένης αρχικής ιπτάμενης τέφρας. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει σαφώς ότι οι αντίστοιχες αλκαλικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας (CaO και $\text{Ca}(\text{OH})_2$) έχουν πλήρως διαλυτοποιηθεί. Ωστόσο, είναι χαρακτηριστική η εμφάνιση περιοχής μεγάλου εύρους συνεχών σταθερών τιμών του pH των τεσσάρων ενανθρακωμένων δειγμάτων κοντά στην τιμή $\text{pH}\approx 8$. Καθώς το ανθρακικό ασβέστιο είναι γνωστό ότι ρυθμίζει τα υδατικά διαλύματα σε $\text{pH}\approx 8$, για αυτό το λόγο η ικανότητα εξουδετέρωσης των ενανθρακωμένων δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας θεωρείται ότι οφείλεται αποκλειστικά στην διαλυτοποίηση της φάσης αυτής. Η επίδραση της πίεσης του CO_2 φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά το εύρος της ρυθμιζόμενης από το CaCO_3 περιοχής pH. Ωστόσο, υπό την επίδραση υψηλότερων πιέσεων (9 και 12 bar) παρατηρείται ελαφρά μετατόπιση των καμπυλών σε χαμηλότερες τιμές pH υποδεικνύοντας πιθανή αναδιαλυτοποίηση του ήδη σχηματισθέντος CaCO_3 ή/και «χαλαρή» συσσωμάτωση των ενανθρακωμένων προϊόντων με την αρχική μήτρα της ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας. Η συνολική ποσότητα οξέος (9.6 meq H^+) που απαιτείται για την επίτευξη πλήρους διαλυτοποίησης των ενανθρακωμένων προϊόντων μέχρι $\text{pH}=4,5$) αντιστοιχεί σε ανθρακικό περιεχόμενο 28,8 % ως CO_3^{-2} ή 48,0 % ως CaCO_3 . Μετά την προσθήκη 16 meq HCl/g ιπτάμενης τέφρας, η τιμή του pH μειώνεται δραστικά σε 1,8 για όλες τις πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Στο σύνολο τους, τα αποτελέσματα της δοκιμής ANC καταδεικνύουν ότι τα προϊόντα ενανθράκωσης της ιπτάμενης τέφρας μπορούν να δράσουν ως ιδιαίτερα αποδοτικοί παράγοντες εξουδετέρωσης όξινων ανόργανων εκχυλισμάτων (Huijgen, et al., 2005).

6.2.2 Χημικές αναλύσεις υδατικής φάσης

Στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν συνολικά 12 στοιχεία για όλα τα δείγματα ενανθρακωμένης ιπτάμενης τέφρας. Τα αποτελέσματα αυτών παρουσιάζονται στους πίνακες 6-3 έως 6-8.

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σαφής τάση των συγκεντρώσεων ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Πίνακας 6-2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 1bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 1bar	<1,3	82,4	<0,2	1,14g/L	39	126
50°C, 1bar	<1,3	46,7	<0,2	955	630	7,8
100°C, 1bar	<1,3	33,7	<0,2	716	450	13,8
150°C, 1bar	<1,3	20,9	<0,21	869	86	39,3
200°C, 1bar	<1,3	15,4	<0,2	846	12,2	89

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 1bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8
50°C, 1bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8
100°C, 1bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8
150°C, 1bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8
200°C, 1bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8

Επίσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πινάκων 6-3 έως 6-8 συμπεραίνεται ότι η πίεση δεν έχει σημαντική επίδραση στην διαλυτοποίηση των στοιχείων. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων όπως Cr, CU, Ni, Co, Zn και Mo μετά τα πειράματα ορυκτολογικής ενανθράκωσης ελαττώνονται σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις της αρχική ιπτάμενης τέφρας, γεγονός που υποδηλώνει την εξυγίανση της.

Πίνακας 6-3. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 3bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 3bar	<1,3	26,4	<0,2	1,1g/L	610	9,6
50°C, 3bar	<1,3	24,6	<0,2	953	550	5,9
100°C, 3bar	<1,3	37,3	<0,2	680	600	7,4
150°C, 3bar	<1,3	53,7	<0,2	953	218	33
200°C, 3bar	<1,3	93,9	<0,2	812	15,1	105

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 3bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
50°C, 3bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
100°C, 3bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
150°C, 3bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8
200°C, 3bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8

Πίνακας 6-4. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 6bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 6bar	<1,3	3,7	0,25	1,18g/L	150	132
50°C, 6bar	<1,3	34,7	<0,2	1,12g/L	630	9,7
100°C, 6bar	<1,3	45,2	<0,2	1,92g/L	740	203
150°C, 6bar	<1,3	55,3	<0,2	1g/L	110	136
200°C, 6bar	<1,3	90,7	<0,2	1g/L	67	126

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 6bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,09	<0,8
50°C, 6bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
100°C, 6bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
150°C, 6bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,07	<0,8
200°C, 6bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8

Πίνακας 6-5. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 9bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 9bar	<1,3	59,3	<0,2	1,38g/L	570	6,6
50°C, 9bar	<1,3	33,2	<0,2	1,1g/L	650	10,1
100°C, 9bar	<1,3	38	<0,2	770	78	27,8
150°C, 9bar	<1,3	51,5	<0,21	938	58	152
200°C, 9bar	<1,3	15,4	<0,2	893	12,2	120

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 9bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8
50°C, 9bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8
100°C, 9bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
150°C, 9bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,05	<0,8
200°C, 9bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8

Πίνακας 6-6. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 12bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 12bar	<1,3	51,2	<0,2	936	610	12,6
50°C, 12bar	<1,3	35,4	<0,2	887	720	8,7
100°C, 12bar	<1,3	71,9	<0,2	1g/L	108	52
150°C, 12bar	<1,3	44,5	0,21	698	630	12,3
200°C, 12bar	<1,3	149,5	0,31	1,1g/L	54	155

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 12bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8
50°C, 12bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8
100°C, 12bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8
150°C, 12bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,04	<0,8
200°C, 12bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,06	<0,8

Πίνακας 6-7. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης πειραμάτων ενανθράκωσης σε πίεση 15bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
25°C, 15bar	<1,3	61,4	<0,2	1,17g/L	640	4,3
50°C, 15bar	<1,3	40,4	0,34	1g/L	630	8,5
100°C, 15bar	<1,3	47	<0,2	746	600	13,3
150°C, 15bar	<1,3	59,4	0,21	890	252	19
200°C, 15bar	<1,3	64,5	0,31	1,15g/L	250	124

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)					
	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Mo
25°C, 15bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8
50°C, 15bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8
100°C, 15bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8
150°C, 15bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	<0,04	<0,8
200°C, 15bar	<0,3	<0,1	<0,2	<0,2	0,05	<0,8

6.2.3 Δοκιμή τοξικότητας TCLP

Μετά το πέρας των εργαστηριακών πειραμάτων, προσδιορίστηκε το τοξικό φορτίο των ενανθρακομένων δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας με χρήση της μεθόδου TCLP. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι εν διαλύσει περιεκτικότητες των βαρέων μετάλλων (Cd, Pb, Cr, Cu και Ni), του μεταλλοειδούς As και του Ca με την μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Επειδή το μετρούμενο pH ήταν μεγαλύτερο του 5 χρησιμοποιήθηκε το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής όπως φαίνονται στους Πίνακες 6-9 έως 6-11, διακρίνεται ότι για όλες τις πειραματικές συνθήκες οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια. Παρόλο αυτά, παρατηρείται ότι σε για θερμοκρασία 200°C και πίεση 6bar η συγκέντρωση του As είναι ελαφρώς πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι το As βρίσκεται σε μία μη σταθερή μορφή, η οποία είναι ευδιάλυτη με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω κινητικών φαινομένων. Επίσης μετρήθηκε και η περιεκτικότητα σε ασβέστιο όπου βρέθηκε να έχει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις λόγω της διαλυτοποίησης του από τις χαμηλές τιμές pH.

Πίνακας 6-8. Αποτελέσματα TCLP για τα πειράματα ενανθράκωσης σε πίεση 6bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)						
	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Ca(g/L)
Όρια τοξικότητας	5	1	5	1	-	-	-
25°C, 6bar	<1,3	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,28	6,75
50°C, 6bar	<1,3	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,22	4,29
100°C, 6bar	<1,3	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,32	4,17
150°C, 6bar	<1,3	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,29	5,59
200°C, 6bar	5,37	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,23	3,45

Πίνακας 6-9. Αποτελέσματα TCLP για τα πειράματα ενανθράκωσης σε πίεση 9bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)						
	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Ca(g/L)
Όρια τοξικότητας	5	1	5	1	-	-	-
25°C, 9bar	<1,3	0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,20	3,10
50°C, 9bar	<1,3	0,04	<0,5	<0,3	<0,1	<0,2	2,74
100°C, 9bar	<1,3	0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,53	3,61
150°C, 9bar	<1,3	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	<0,2	1,69
200°C, 9bar	<1,3	0,04	<0,5	<0,3	<0,1	<0,2	2,13

Πίνακας 6-10. Αποτελέσματα TCLP για τα πειράματα ενανθράκωσης σε πίεση 12bar

Πειραματικές συνθήκες	Χημικά στοιχεία (ppm)						
	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Ca(g/L)
Όρια τοξικότητας	5	1	5	1	-	-	-
25°C, 12bar	0,027	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,31	3,60
50°C, 12bar	0,024	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,39	4,45
100°C, 12bar	0,041	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,26	3,05
150°C, 12bar	0,03	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,27	3,11
200°C, 12bar	1,07	<0,04	<0,5	<0,3	<0,1	0,23	3,62

7 Σύνοψη συμπερασμάτων

Η υπερθέρμανση του πλανήτη και οι κλιματικές αλλαγές που τη συνοδεύουν αποτελούν αυτή την εποχή το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα. Όπως είναι γνωστό το CO₂ αποτελεί το βασικότερο αέριο που σχετίζεται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου το οποίο άμεσα σχετίζεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη. Παρόλα αυτά, προβλέψεις για την παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας δείχνουν ότι τον επόμενο αιώνα θα υπάρξει μια συνεχής αύξηση στις εκπομπές του άνθρακα και μια αυξανόμενη συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα εκτός και αν γίνουν ριζικές αλλαγές στον τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιείται ο άνθρακας. Καθίσταται λοιπόν προφανές, ότι τεχνολογίες δέσμησης του διοξειδίου του άνθρακα αποκτούν όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Από τις τεχνολογίες δέσμησης, η δέσμηση του CO₂ από ορυκτά έχει ορισμένα θεμελιώδη πλεονεκτήματα συγκρινόμενη με τις άλλες διαδικασίες δέσμησης. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι σταθερά από θερμοδυναμική άποψη και για το λόγο αυτό η δέσμηση του CO₂ είναι μόνιμη και ασφαλής. Επιπλέον, η δυνατότητα δέσμησης είναι μεγάλη επειδή σε όλο τον κόσμο είναι διαθέσιμα μεγάλα αποθέματα πετρωμάτων ή αποβλήτων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό.

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η δυνατότητα δέσμησης CO₂ από ένα «απόβλητο» του ατμοηλεκτρικού σταθμού Πτολεμαΐδας, την ιπτάμενη τέφρα.

Από τις πειραματικές δοκιμές που εκτελέστηκαν προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι δοκιμές ενανθράκωσης της ιπτάμενης τέφρας με CO₂ έδειξαν ότι μπορεί να αυξηθεί η περιεκτικότητα του περιεχόμενου άνθρακα από 1,73% σε 6,151% για θερμοκρασία ενανθράκωσης 100°C και μερική πίεση CO₂ 15bar.
- Ο κύριος μηχανισμός δέσμησης περιλαμβάνει στάδια διαλυτοποίησης του CO₂ στην υγρή φάση της ιπτάμενης τέφρας, διάσταση του σε ανθρακικά και δυσανθρακικά ιόντα με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας, εξουδετέρωση της αλκαλικότητας του διαλύματος και μείωση του pH. Λόγω της μείωσης αυτής καταβυθίζονται ορισμένα ιόντα της υδατικής φάσης και διαλυτοποιώντας άλλα ορυκτά, που υπάρχουν στην ιπτάμενη τέφρα, μεταξύ των οποίων μικτά

οξείδια του ασβεστίου. Με την απελευθέρωση ιόντων ασβεστίου και την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανθρακικών, επανακαταβυθίζονται οι αντίστοιχες ανθρακικές ενώσεις, συνεισφέροντας με τον τρόπο αυτό στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα.

- Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα πειράματα ενανθράκωσης, προέκυψε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η πίεση μικραίνουν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του Ca και Mg. Το γεγονός αυτό οφείλεται ότι οι μεγαλύτερες πιέσεις οδηγούν σε περισσότερη ποσότητα CO₂ στην υδατική φάση, μεγαλύτερη διάσταση και χαμηλότερο pH. Η μεγαλύτερη παρουσία CO₃ και HCO₃ στο διάλυμα οδηγούν σε μειωμένες τιμές Ca στο διάλυμα κατά την ισορροπία.
- Η δέσμευση του CO₂ από ιπτάμενη τέφρα, για θερμοκρασίες (25-200°C) και μερικών πιέσεων CO₂ δεν φαίνεται να ευνοείται από την αύξηση αυτών.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών τοξικότητας (TCLP) του και προσδιορισμού του ολικού S και C (LECO) διαπιστώθηκε ότι τα οφέλη της ορυκτολογικής ενανθράκωσης είναι δύο. Πρώτον μειώνονται οι συγκεντρώσεις CO₂ της ατμόσφαιρας και κατά δεύτερον χρησιμοποιείται ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας το οποίο μπορεί πλέον να αποτεθεί σε σωρούς, ή σε χώρους υγειονομικής ταφής με ασφάλεια.
- Υπολογίστηκε ότι ένας τόνος ιπτάμενης τέφρας μπορεί να δεσμεύσει 162kg CO₂ ή αντίστοιχα 1 τόνος CO₂ μπορεί να δεσμευτεί από 6,1 τόνους ιπτάμενης τέφρας.

7.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Όση προσπάθεια και αν καταβλήθηκε για τη διεξοδική μελέτη του θέματος στα χρονικά πλαίσια μιας διπλωματικής εργασίας, υπάρχουν αντικείμενα που είτε δεν μελετήθηκαν είτε χρίζουν εκτενέστερης μελέτης. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προτείνονται τα ακόλουθα θέματα για περαιτέρω έρευνα.

- Μελέτη της επίδρασης της λειοτριβήσης της ιπτάμενης τέφρας στην ενανθράκωση.
- Μελέτη της επίδρασης του λόγου στερεών – υγρών (L/S).
- Μελέτη της επίδρασης του χρόνου στην ενανθράκωση.
- Χρήση υπολογιστικών γεωχημικών μοντέλων.

8 Βιβλιογραφία

- AASHTO.** *Coal fly ash and raw calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete.*
- Anthony, E.J., και συν. 2002.** *The long term behaviour of CFBC ash-water system.* s.l. : Waste Manage, 2002. σσ. 99-111. Τόμ. 22.
- Blasing, T. J.** <http://cdiac.ornl.gov>. [Ηλεκτρονικό]
- Boke, Hasan και Akkurt, Sedat. 2003.** Ettringite formation in historic bath brick-lime plasters. *Cement and concrete research.* 2003, σσ. 1457-1464.
- C618-03, ASTM.** *Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete.*
- Chunbo Wang, Lufei Jia, Yewen Tan, E.J Anthony. 2008.** *Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion.* s.l. : Fuel, 2008. σσ. 1108-1114. Τόμ. 87.
- Demirbas, A. 2007.** *Carbon dioxide disposal via carbonation.* Konya : Energy sources, 2007. σσ. 59-65. Τόμ. part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 29.
- Dendy Sloan, E. 2003.** *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates.* s.l. : Nature, 2003. σσ. 353-359. Τόμ. 426.
- Dockter, Bruce και Jagiella, Diana. 2000.** *Engineering and Environmental Specification of State Agencies for Utilization and Disposal of Coal Combustion Products.* Peoria : s.n., 2000.
- E.E.A. 2009.** *Greenhouse gas emission trends and projections in Europe.* s.l. : European environment agency, 2009.
- Ecke, Holger. 2003.** *Sequestration of metals in carbonated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash.* Lulea : Waste Management, 2003. σσ. 631-640. Τόμ. 23.
- Enick, Robert M., και συν. 2001.** *Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation.* Pennsylvania : Energy & Fuels, 2001. σσ. 256-262. Τόμ. 15.

EXOVA.

www.exova.ca/index.php?option=com_content&view=article&id=1734&itemid=&lang=en. [Ηλεκτρονικό]

Gielen, Dolf. November 2003. *The future role of CO2 capture and storage. Results of the IEA-ETP model.* s.l. : International energy agency, November 2003.

Heddle, Gemma, Herzog, Howard και Klett, Michael. 2003. *The economics of CO2 storage.* s.l. : MIT, 2003.

Hendriks. 1994. *Carbon dioxide removal from coal-fired power plants.* Netherlands : Kluwer academics publisher, 1994.

Hendriks, Chris και Graus, Wina. 2004. *Global carbon dioxide storage potential and costs.* s.l. : ECOFYS in cooperation with TNO, 2004.

Herzog, H., Drake, E. και Tester, J. 1993. *A research needs assessment for capture, utilization and disposal of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plants.* Washington D.C : DOE/ER-30194, 1993.

Herzog, Howard, Drake, Elizabeth και Adams, Eric. 1997. *CO2 capture, reuse and storage technologies for mitigating global climate change.* Washgton : US DOE, 1997.

Hitch, Michael, Ballantyne, Sheila και Hindle, Sarah. 2009. *Revaluing mine waste rock for carbon capture and storage.* Vancouver : International Journal of Mining, reclamation and environment, 2009. σσ. 64-79. Τόμ. 24.

Huijgen, W.J., Witkamp, G.J. και Comans, R.N. 2005. Mineral CO2 sequestration by steel slag carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 2005, Τόμ. 39, 24, σσ. 9676-9682.

Huijgen, Wouter, Witkamp, Geert-Jan και Comans, Rob. 2004. *Mineral CO2 sequestration in alkaline solid residues.* Vancouver : Seventh international conference on greenhouse gas control technologies, 2004.

I.E.A. 2009. *Key world energy statistics.* s.l. : International Energy Agency, 2009.

IPIECA. 2003. *Carbon dioxide capture and geological storage: Contributing to climate change solutions.* Brussels : s.n., 2003.

Jiang, Jian-guo. 2009. *Continuous CO2 capture and MSWI fly ash stabilization, utilizing novel dynamic equipment.* s.l. : Environmental Pollution, 2009. σσ. 2933-2938. Τόμ. 157.

- Jiang, Jian-guo, και συν. 2009.** *Continuous CO2 capture and MSWI fly ash stabilization, utilizing novel dynamic equipment.* s.l. : Environmental pollution, 2009. σσ. 2933-2938. Τόμ. 157.
- Kakizawa, M., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y. 2001.** *A new CO2 disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid.* s.l. : Energy, 2001. pp. 341-354. Vol. 26.
- Kohlmann, J. 2001.** *Removal of CO2 from flue gases using magnesium silicates in Finland.* Helsinki : Energy engineering and environmental protection publications, 2001.
- Komnitsas, K., Bartzas, G. and Paspaliaris, I. 2004.** Clean up of acidic leachates using fly ash barriers: Laboratory column studies. *Global Nest.* 2004, Vol. 6, 1, pp. 81-89.
- Κούκουζας, Π, et al. 2005.** *Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα σε υπόγειους γεωλογικούς ταμιευτήρες.* 2005.
- Lackner, Klaus S. 2002.** *Can carbon fuel the 21st century?* s.l. : International Geology Review, 2002. σσ. 1122-1133.
- Lackner, Klaus S., Butt, Darryl P. και Wendt, Christopher H. 1997.** *Progress on binding CO2 in mineral substrates.* New Mexico : Energy concerns, 1997. σσ. 259-264. Τόμ. 38.
- Lackner, Klaus S., και συν. 1995.** *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals.* s.l. : Energy, 1995. 20.
- Lackner, Klaus, Butt, Darryl και Wendt, Christopher. 1997.** *Carbon dioxide disposal in mineral form, keeping coal competitive.* s.l. : Los Alamos national laboratory, 1997. Τόμ. LA-UR-97-2094.
- Lawrence livermore research. 2005.** *Geologic carbon sequestration, Dioxide underground.* 2005.
- Li, Xiaomin, και συν. 2007.** Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste Management.* 2007, Τόμ. 27, σσ. 1200-1206.
- Lu, Hong, Reddy, Ettireddy και Smirniotis, Panagiotis. 2006.** Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures. *American Chemical Society.* 2006, Τόμ. 45, σσ. 3944-3949.
- Marchetti, Cesare. 1976.** *On geoengineering and the CO2 proble.* s.l. : Climate change, 1976. σσ. 59-68. Τόμ. 1.

- Maroto-Valer, M., et al. 2005.** *Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration.* s.l. : Fuel processing technology, 2005. pp. 1627-1645. Vol. 86.
- Montes-Hernandez, G., και συν. 2009.** *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly ash.* s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2009. σσ. 1347-1354. Τόμ. 161.
- Montez-Hernandes, G., και συν. 2009.** Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion. *Journal of Hazardous Materials.* 2009, Τόμ. 161, σσ. 1347-1354.
- N.E.T.L. 2007.** *Carbon sequestration program environmental reference document.* s.l. : National energy technology laboratory, 2007.
- NASA.** www.ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorologyannual_data.html.
[Ηλεκτρονικό]
- O'Connor, W.K., et al. 2000.** *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Results from recent studies and current status.* Albany : Office of Fossil Energy, USDOE, 2000.
- Ortoleva, P.J., Dove, P. και Richter, F. 1998.** Geochemical perspectives on CO₂ sequestration. 1998.
- Papayianni, Ioanna and Anastasiou, Eleftherios. 2009.** An investigation of the behavior of raw calcareous fly ash in mortar mixtures. World of coal ash (WOCA) conference, 2009.
- Park, Ah-Hyung Alissa. 2005.** *Carbon dioxide sequestration: chemical and physical activation of aqueous carbonation of Mg-bearing minerals and pH swing process.* Ohio : s.n., 2005.
- RRUFF.** <http://rruff.info>.
- Sheikhholeslami R, Ong HWK. 2003.** *Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M.* s.l. : Desalination, 2003. σσ. 217-234. 157.
- Skodras, G., et al. 2005.** Coal Fly-Ash Utilisation in Greece. 2005.
- Socrates, George. February 2004.** *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies.* 3rd Edition. s.l. : Wiley, February 2004.
- Soong, Y., et al. 2006.** *CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes.* s.l. : Energy conversion & management, 2006. pp. 1676-1685. Vol. 47.

- Stevens, S. και Gale, J. 2000.** *Geologic CO₂ sequestration may benefit upstream industry.* s.l. : Oil and gas journal, 2000.
- Thermo Scientific.** *www.spectraonline.com.*
- Tsimas, S. and Moutsatsou-Tsima, A. 2005.** High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement and Concrete Composites.* 2005, Vol. 27, 2, pp. 231-237.
- Turkenburg, W. 1992.** *Proceedings of the first international conference on carbon dioxide removal.* Oxford : Pergamon, 1992. σσ. 819-823.
- U.S.DOE.** Carbon sequestration R & D. *www.fe.doe.gov/coal_power/sequestration/index.html.* [Ηλεκτρονικό]
- Uliasz-Bochenczyk, Alicja, και συν. 2009.** *Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland.* Krakow : Energy Procedia, 2009. σσ. 4873-4879. Τόμ. 1.
- US EPA. 1996.** Test methods for evaluating solid waste physical / Chemical methods. 1996, Τόμ. 1.
- Wallace, D. 2000.** *Capture and Storage of CO₂, What needs to be done.* 2000.
- Wang, Chumbo, και συν. 2008.** Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion. *Fuel.* 2008, Τόμ. 87, σσ. 1108-1114.
- William D. Callister, JR. 2008.** *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.* 5η. s.l. : ΤΖΙΟΛΑ, 2008. σ. 90.
- Wouter, J., et al. 2006.** *Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms.* s.l. : Environmental science & technology, 2006. pp. 2790-2796. Vol. 40. 8.
- Zhao, Yongchun, και συν. 2010.** Mineralogy and chemical composition of high-calcium fly ashes and density fractions from a coal-fired power plant in China. *Energy Fuels.* 2010, Τόμ. 24, σσ. 834-843.
- Αλέξανδρος, Στεφανίδης. 2007.** *Παθητικά ηλιακά συστήματα απο τη παραδοσιακή στη σύγχρονη αρχιτεκτονική.* Πάτρα : s.n., 2007.
- Boke, Hasan και Akkurt, Sedat. 2003.** Ettringite formation in historic bath brick-lime plasters. *Cement and concrete research.* 2003, Τόμ. 33, σσ. 1457-1464.
- Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης. 2000-2006.** *Χρήση κατάλοιπων βωξίτη για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα.* 2000-2006.

- Ζηλάκου, Σταματίνα. 2009.** Εκτίμηση κινητικότητας ιχνοστοιχείων απο δείγματα λιγνίτη, ιπτάμενης τέφρας, τέφρας εστίας και αποθέσεων σε όξινο, ουδέτερο και βασικό περιβάλλον. 2009.
- IEA. 1999.** *Key world energy statistics*. s.l. : International Energy Agency, 1999.
- . *Technology roadmap, carbon capture and storage*. s.l. : International Energy Agency (IEA).
- Καραστεργίου, Αλέξανδρος. 2009.** *Μελέτη της συνεργατικής υδροθερμικής κατεργασίας ιπτάμενης τέφρας και μεταλλουργικής σκωρίας για την παρασκευή δομικών υλικών*. Θεσσαλονίκη : s.n., 2009.
- Κοϊμτσίδης, Νικόλαος, et al. 2004.** *Σχέδιο εθνικών προδιαγραφών για την αξιοποίηση τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο*. Κοζάνη : ΤΕΕ, 2004.
- Κουτσούκου, Ευγενία. 2006.** *Επίδραση της όξινης βροχής στα υλικά : ACID RAIN*. 2006.
- Λιοδάκης, Στυλιανός. 2001.** *Αναλυτική Χημεία*. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2001.
- Μπάρτζας, Γεώργιος. 2002.** *Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών*. s.l. : Εργαστηριακές ασκήσεις, 2002. σσ. 3-4.
- . **2007.** Απομάκρυνση ρυπαντών απο εκχυλίσματα μεταλλευτικών στερεών αποβλήτων με ενεργούς διαπερατούς φραγμούς απο ερυθρά ιλύ και ιπτάμενη τέφρα. *Διδακτορική διατριβή*. 2007.
- Παναγιωτοπούλου, Χρυσάνθη, et al. 2008.** Διερεύνηση της αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας στην τεχνολογία των γεωπολυμερών. *ΤΕΕ*. 1ο Πανελλήνιο συνέδριο δομικών υλικών και στοιχείων, 2008.
- Παντελής, Γ. Α. Χρυσουλάκης & Δ.Ι. 2008.** *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*. s.l. : Παπασωτηρίου, 2008. σσ. 606-608.
- Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα. 194.** *Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα*. σ. 194. Τόμ. 51ος.
- Πετροπούλου, Μαρία Οξενκιούν -. 2006.** *Φασματομετρικές μέθοδοι*. Αθήνα : Συμμετρία, 2006.
- Στιβανάκης, Βίκτωρ. 2003.** Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών απο στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. *Διδακτορική διατριβή*. 2003.
- Τσάκου, Κωνσταντίνα. 2008.** *Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε κατάλοιπα βωξίτη*. 2008.

Φωτιάδου, Σουμέλα. 2010. *Χρήση αφρώδους κυτταρικού γυαλιού ως αδρανές.* s.l. : TEE, 2010.