



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

# Χαρακτηρισμός, Ταξινόμηση και Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων

Διπλωματική Εργασία

Της

Σοφρά Μαρίνας

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος  
Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2019



## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψη του ιδίου και της ερευνητικής του ομάδας. Θέλω να τον ευχαριστήσω τόσο για την ανάθεση ενός ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος όσο και για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων την υποψήφια διδάκτορα Καλλιόπη Παπανικόλα καθώς χωρίς την καθημερινή της καθοδήγηση και βοήθεια η πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη. Η συνεισφορά της ήταν πολύτιμη και η ίδια αποτέλεσε αστείρευτη πηγή έμπνευσης για εμένα.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου , μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, καθώς και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Λύτρα και τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Μαθιουδάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Ευχαριστίες οφείλω και στην εταιρεία διαχείρισης αποβλήτων Polyeco και ιδιαίτερα το τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου για την σημαντική συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

## Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός, η ταξινόμηση και η διαχείριση αποβλήτων που προέρχονται από διαφορετικές βιομηχανικές μονάδες της χώρας και του εξωτερικού. Η μελέτη στηρίζεται στις διαδικασίες του χαρακτηρισμού και της ταξινόμησης μέσω αναλυτικών μεθόδων, στην εμφάνιση του φαινομένου αυτοθέρμανσης και την απελευθέρωση αερίων σε επαφή με το νερό για την ασφαλέστερη διαχείρισή τους. Η διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων περιλαμβάνει την ανάκτηση ενέργειας μέσω συναποτέφρωσης για τα οργανικά απόβλητα και την ανάκτηση ανόργανων υλών, ως εναλλακτική πρώτη ύλη.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων, είκοσι διαφορετικών αποβλήτων και καταγραφή των παραγωγικών διαδικασιών από τις οποίες προήλθαν. Ακολούθησε ανάλυσή τους προσδιορίζοντας παραμέτρους κρίσιμες τόσο για τον χαρακτηρισμό τους όσο και για την τελική αξιοποίησή τους. Τα απόβλητα χωρίστηκαν σε δυο βασικές κατηγορίες, τα οργανικά και τα ανόργανα. Μέσω βιβλιογραφικής έρευνας και σύγκρισης παλαιότερων εργασιών επιλέχθηκαν η αυτοθέρμανση και η παραγωγή αερίου, ως κρίσιμες παράμετροι. Ειδικότερα, η αυτοθέρμανση των αποβλήτων εξετάστηκε μέσω συσκευής αυτοθέρμανσης (Self-Heating Apparatus) και η παραγωγή αερίου μέσω συσκευής μέτρησης του δυναμικού βιολογικής παραγωγής μεθανίου (Biological methane potential).

Για περαιτέρω μελέτη επιλέχθηκαν οι εξαντλημένοι καταλύτες οι οποίοι εμφάνισαν την επικίνδυνη ιδιότητα HP3: «εύφλεκτα απόβλητα» και τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου που εμφάνισαν την επικίνδυνη ιδιότητα HP12: «απόβλητα που εκλύουν τοξικό ή πολύ τοξικό αέριο, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό, τον αέρα ή με ένα οξύ». Με ανάλυση XRD διαπιστώθηκε η ύπαρξη ουσιών όπως ο πυροτίτης (self heating material) για τον εξαντλημένο καταλύτη και το νιτρίδιο του αλουμινίου (water reactive substance) για τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου. Στην συνέχεια, ακολούθησε διερεύνηση των συνθηκών που επηρεάζουν την εκδήλωση των φαινομένων αυτοθέρμανσης και έκλυσης αερίων αντίστοιχα. Εξήχθησαν συμπεράσματα ως προς την επίδραση της κοκκομετρίας, της υγρασίας, της θερμοκρασίας και της προσθήκης αδρανούς υλικού στην εκδήλωση του φαινομένου αυτοθέρμανσης. Ως προς την έκλυση αερίων, η εξέταση διαφορετικών συνθηκών οδήγησε σε συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας, της μάζας και της αναλογίας μάζας νερού προς μάζα δείγματος και την ανάγκη τροποποίησης των συνθηκών της δοκιμής N.5 «Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που σε επαφή με το νερό εκπέμπουν εύφλεκτα αέρια», καθώς δεν λαμβάνει υπόψη αυτές τις καθοριστικές για το απόβλητο παραμέτρους.

## Abstract

The aim of this diploma thesis is the characterization, the classification and the management of waste from different industrial units of the country and abroad. The study is based on the processes of characterization and classification through analytical methods, the occurrence of the self-heating phenomenon and the release of gases in contact with water in order to achieve safer management. Hazardous waste management includes energy recovery through co-incineration for organic waste and the recovery of inorganic materials as an alternative raw material.

Firstly, samples were collected, namely twenty different types of waste, and their production's processes were recorded. Their analysis was followed by identifying critical parameters both for their characterization and their ultimate utilization. Waste was divided into two main categories, organic and inorganic. By using bibliographic research and comparisons of former studies, self-heating and gas production have been selected as critical parameters. In particular, waste self-heating was tested through a Self-Heating Apparatus and gas production via a Biological methane potential measuring device.

For further study, the spent catalysts which showed the hazardous property HP3: "flammable wastes" and aluminum scrap slag indicated the hazardous property HP12: "wastes that release toxic or very toxic gas, when they come in contact with water, the air or with an acid" were selected. XRD analysis proved the existence of substances such as a self-heating material for the spent catalyst and a water reactive substance for aluminum scrap slag. Thereafter, we investigated the conditions that affect the occurrence of self-heating and gas release phenomena, respectively. Conclusions were made on the effect of granulometry, humidity, temperature and the addition of inert material to the manifestation of the self-heating phenomenon. As far as gas release, the examination of different conditions led to conclusions about the effect of temperature, mass and ratio of water mass to sample mass and the need to modify the test conditions N.5 "Test method for substances in contact with water emit flammable gases" as this test does not take into account these waste-defining parameters.

# Περιεχόμενα

<b>Κατάλογος εικόνων</b> .....	<b>1</b>
<b>Κατάλογος διαγραμμάτων</b> .....	<b>3</b>
<b>Κατάλογος πινάκων</b> .....	<b>5</b>
<b>1 Εισαγωγή</b> .....	<b>6</b>
<b>2 Θεωρητικό Υπόβαθρο</b> .....	<b>9</b>
2.1 Ταξινόμηση Αποβλήτων .....	9
2.1.1 Νομοθετικό Πλαίσιο .....	9
2.1.2 Επικίνδυνα Απόβλητα.....	11
2.1.3 Κατηγορίες Επικίνδυνων Αποβλήτων.....	13
2.1.4 Βιομηχανικά Απόβλητα.....	14
2.2 Αυτοθέρμανση .....	16
2.2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	16
2.2.2 Test N.4 « Μέθοδος δοκιμής για αυτοθερμαινόμενες ουσίες» .....	20
2.3 Παραγωγή αερίων.....	22
2.3.1 Τεστ N.5 «Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό».....	22
2.3.2 Τρόποι προσδιορισμού παραγωγής αερίου .....	22
2.3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	26
2.4 Προέλευση Αποβλήτων .....	28
<b>3 Πειραματικό Μέρος</b> .....	<b>34</b>
3.1 Αναλυτικές Μέθοδοι .....	34
3.1.1 Πειραματική διάταξη προκατεργασίας δειγμάτων.....	35
3.1.2 Προσδιορισμός υγρασίας με απόσταση .....	39
3.1.3 Στερεό υπόλειμμα .....	39
3.1.4 Προσδιορισμός pH.....	39
3.1.5 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτική εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES).....	39
3.1.6 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα .....	40
3.1.7 Προσδιορισμός ανιόντων από καύση (F, Cl, SO <sub>4</sub> ) οργανικών δειγμάτων .....	41
3.1.8 Προσδιορισμός χλωρίου σε ανόργανα υποστρώματα .....	41
3.1.9 Τέφρα.....	42
3.1.10 Πτητικά.....	42
3.1.11 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition) .....	43
3.1.12 Ανώτερα και κατώτερα θερμογόνο δύναμη .....	43
3.1.13 Φαινόμενη πυκνότητα.....	44

3.2 Αυτοθέρμανση .....	44
3.2.1 Πειραματική διάταξη.....	44
3.2.2 Πειραματική διαδικασία .....	46
3.3 Μέτρηση παραγωγής αερίων - Αντιδρώσες με το νερό ουσίες .....	47
3.3.1 Πειραματική διάταξη.....	48
3.3.2 Πειραματική διαδικασία .....	48
<b>4 Αποτελέσματα Μετρήσεων και Συζήτηση .....</b>	<b>50</b>
4.1 Αποτελέσματα Αναλύσεων.....	50
4.2 Αποτελέσματα Αυτοθέρμανσης.....	52
4.2.1 Αποτελέσματα Self-Heating Test .....	52
4.2.2. Σύγκριση διαφορετικών υλικών .....	64
4.2.3 Επίδραση της κοκκομετρίας .....	65
4.2.4. Επίδραση της θερμοκρασίας .....	66
4.2.5 Επίδραση της υγρασίας .....	68
4.2.6 Επίδραση ανάμιξης με αδρανές υλικό .....	70
4.3 Μέτρηση παραγωγής αερίου.....	74
4.3.1 Επίδραση θερμοκρασίας .....	76
4.3.2 Επίδραση αναλογίας δείγμα: νερό .....	78
4.3.3 Επίδραση μάζας δείγματος.....	80
<b>5 Συμπεράσματα .....</b>	<b>83</b>
<b>6 Προτάσεις για το μέλλον .....</b>	<b>86</b>
<b>7 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>87</b>
<b>8 Παράρτημα.....</b>	<b>91</b>

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Παραγωγή αποβλήτων ανά δραστηριότητα στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το έτος 2014 .....	12
Εικόνα 2: Κατανομή βιομηχανικών Ε.Α. κατά κατηγορία ΕΚΑ .....	17
Εικόνα 3. Συσκευή δοκιμής αυτοθέρμανσης .....	19
Εικόνα 4. Τυπική καμπύλη θέρμανσης και εκπομπές SO <sub>2</sub> χρησιμοποιώντας τη συσκευή εικόνας 2. ....	19
Εικόνα 5: Τυπική πειραματική ρύθμιση για τη θερμοκρασία διασταύρωσης.....	20
Εικόνα6: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής που χρησιμοποιείται για ανάλυση θερμικής σταθερότητας .....	21
Εικόνα 7: Θερμική συμπεριφορά σκόνης σε ισοθερμικό φούρνο. ....	22
Εικόνα 8: Διαδικασία για ταξινόμηση αυτοθερμαινόμενων υλικών σύμφωνα με το Τεστ Ν.4 των Ηνωμένων Εθνών .....	23
Εικόνα 9: Προχοϊδες πληρωμένες με υγρό Calrix .....	25
Εικόνα 10: Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PMMA cell) γεμισμένος με υγρό Silox.....	26
Εικόνα 11: Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PVDF cell) γεμισμένος με υγρό Calrix.....	27
Εικόνα 12: Σχηματική διάταξη για το UN test Ν.5 με χοάνη σταγόνας (1), κωνική φιάλη (2), Σύνδεση μεταξύ αντίδρασης και βαρυμετρικού τμήματος (3), συνδεδεμένων δεξαμενών νερού (4) και ισορροπία (5).....	27
Εικόνα 13: Εξοπλισμός του BMP test.....	28
Εικόνα 14: Τετραμεριστήρας με σταθερά ανοίγματα .....	37
Εικόνα 15: Τετραμεριστήρας με μεταβλητά ανοίγματα .....	38
Εικόνα 16: Χειροκίνητος διαχωρισμός .....	38
Εικόνα 17: Κλίβανος ξήρανσης UN 110 Memmert.....	38
Εικόνα 18: Εξαρτήματα συσκευής κονιορτοποίησης .....	39
Εικόνα 19: Συσκευή κονιορτοποίησης.....	39
Εικόνα 20. Cutting mill SM 300.....	40
Εικόνα 21. Sieve shaker AS .....	40
Εικόνα 22: Συσκευή σύντηξης Claisse Fluxer .....	42
Εικόνα 23: Αυτόματος τιτλοδότης με βάση στήριξης 846/877 Titrimo plus, Metrohm .....	43
Εικόνα 24: Κλίβανος αποτέφρωσης Model L/5/13/B180, Nabertherm .....	44
Εικόνα 25: Θερμιδόμετρο C6000 Glor P2/10 της Ika-Werke.....	46
Εικόνα 26: Συσκευή Self-heating Test Apparatus (SHTA) .....	47



Εικόνα 27: Εσωτερικό φούρνου Self-heating Test Apparatus -Υποδοχέας δείγματος.....	47
Εικόνα 28: Κυβικού σχήματος δοχείο τοποθέτησης δείγματος πλευράς 100mm (1000 cm <sup>3</sup> ) .....	48
Εικόνα 29: Η συσκευή “Automatic Methane Test Setup (APTISSII)” της εταιρείας Bioprocess Control.....	50
Εικόνα 30: Συσκευή μέτρησης αερίου .....	50

## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα1: Εξαντλημένος καταλύτης I .....	55
Διάγραμμα2: Εξαντλημένος καταλύτης II .....	55
Διάγραμμα 3 Εξαντλημένος καταλύτης III – Ρυπασμένος με ε.ο .....	56
Διάγραμμα 4 Εξαντλημένος καταλύτης IV – Ρυπασμένος με ε.ο.....	56
Διάγραμμα 5: Εξαντλημένος καταλύτης V .....	57
Διάγραμμα 6: Εξαντλημένος καταλύτης VI .....	57
Διάγραμμα 7: Λάσπη φ/χ επεξεργασίας I .....	58
Διάγραμμα 8: Λάσπη φ/χ επεξεργασίας II .....	58
Διάγραμμα 9: Σκόνη επεξεργασίας αερίων .....	59
Διάγραμμα 10: Απόβλητα φίλτρων I.....	59
Διάγραμμα 11: Καύσιμα απόβλητα από απορρίματα.....	60
Διάγραμμα 12: Ξύλα που περιέχουν ε.ο.....	60
Διάγραμμα 13: Απόβλητα φίλτρων II.....	61
Διάγραμμα 14: Πριονίδι.....	61
Διάγραμμα 15: Σκόνη φίλτρων I & II.....	62
Διάγραμμα 16: Στερεά εναλλακτικά καύσιμα (ASF-Alternative Solid Fuel) .....	62
Διάγραμμα 17: Ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου .....	63
Διάγραμμα 18: Χώμα .....	63
Διάγραμμα 19: Πυροφορικά υλικά.....	64
Διάγραμμα 20: Αυτοθέρμανση καταλύτη I και II .....	66
Διάγραμμα 21: Σύγκριση καταλύτη II πριν και μετά την λειοτρίβηση .....	67
Διάγραμμα 22: Επίδραση θερμοκρασίας στον καταλύτη I.....	68
Διάγραμμα 23: Επίδραση θερμοκρασίας στον καταλύτη II.....	68
Διάγραμμα 24: Επίδραση θερμοκρασίας στους καταλύτες I και II .....	69
Διάγραμμα 25: Επίδραση υγρασίας .....	70
Διάγραμμα 26: Χρόνος εμφάνισης αυτοθέρμανσης συναρτήσει του ποσοστού υγρασίας ..	70
Διάγραμμα 27: Λογαριθμική σχέση χρόνου αυτοθέρμανσης με ποσοστό υγρασίας.....	71
Διάγραμμα 28: Καταλύτης I 140οC _ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος.....	72

Διάγραμμα 29: Καταλύτης I 140oC- Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος .....	72
Διάγραμμα 30: Καταλύτης I 120oC _ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος.....	73
Διάγραμμα 31: Καταλύτης I 120oC _ Εμφάνιση self-heating.....	73
Διάγραμμα 32: Καταλύτης I 120oC _ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος .....	74
Διάγραμμα 33: Καταλύτης II 140oC _ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος.....	74
Διάγραμμα 34: Καταλύτης II 140oC _ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος .....	75
Διάγραμμα 35: Καταλύτης II 120oC _ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος.....	75
Διάγραμμα 36: Καταλύτης II 120oC _ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος .....	76
Διάγραμμα 37: Επίδραση θερμοκρασίας – 2,5 g σκωρίας 10 ml νερού.....	78
Διάγραμμα 38: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 5 ml νερού .....	78
Διάγραμμα 39: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 10 ml νερού .....	79
Διάγραμμα 40: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 20 ml νερού .....	79
Διάγραμμα 41: Επίδραση αναλογίας στους 25°C.....	80
Διάγραμμα 42: Επίδραση αναλογίας στους 35°C.....	81
Διάγραμμα 43: Επίδραση αναλογίας στους 45°C.....	81
Διάγραμμα 44: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 25°C .....	82
Διάγραμμα 45: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 35°C .....	82
Διάγραμμα 46: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 45°C .....	83

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα ( Κανονισμός 1357/2014 της επιτροπής) .....	13
Πίνακας 2: Κατανομή παραγωγής βιομηχανικών Ε.Α. 2011 ανά κατηγορία ΕΚΑ .....	16
Πίνακας 3.Πρότυπα ανάλυσης του οργανικών αποβλήτων .....	36
Πίνακας 4. Πρότυπα ανάλυσης των ανόργανων αποβλήτων .....	36
Πίνακας 5: Αποτελέσματα αναλύσεων ανόργανων αποβλήτων .....	52
Πίνακας 6: Αποτελέσματα αναλύσεων οργανικών αποβλήτων.....	54
Πίνακας 7: Αποτελέσματα αποβλήτων θετικών στο self-heating .....	64
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας self-heating test για το δείγμα εξαντλημένου καταλύτη I .....	65
Πίνακας 9 : Συγκεντρωτικός πίνακας self-heating test για το δείγμα εξαντλημένου καταλύτη II .....	65
Πίνακας 10: με τα κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα αέρια .....	77
Πίνακας 11: Παράμετροι των πειραματικών δοκιμών .....	77

## 1.Εισαγωγή

Στην διεθνή βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί περιστατικά ατυχημάτων σε βιομηχανίες παραγωγής επικίνδυνων προϊόντων, τα οποία με την σειρά τους έχουν προκαλέσει εργατικά ατυχήματα, περιβαλλοντική ρύπανση και καταστροφή μέρους του εξοπλισμού ή και ολόκληρης της εγκατάστασης. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν εκδοθεί Οδηγίες, Κανονισμοί και Εγχειρίδια Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών δίνοντας τεράστια έμφαση σε θέματα προστασίας και πρόληψης της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, καθώς και στην πρόληψη ατυχημάτων. Οι βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων είναι επιρρεπείς σε ατυχήματα δεδομένου ότι επεξεργάζονται διαφορετικά ρεύματα αποβλήτων τα οποία είναι πιθανό να μην έχουν χαρακτηριστεί ορθά και κατά συνέπεια να δημιουργούνται ζητήματα μη συμβατότητας και δραστηκότητας των αποβλήτων. Η εκτίμηση της επικινδυνότητας είναι σημαντική για την ορθή διαχείριση, επεξεργασία και αποθήκευση των υλικών. Το πρώτο στάδιο της διαχείρισής τους, μετά την παραλαβή, συνήθως περιλαμβάνει εργασίες συσσώρευσης για την εναπόθεσή τους σε δεξαμενές που περιέχουν παρόμοιες ροές. Αν και χημικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν μόνο σε διαδικασίες επεξεργασίας, υπάρχει μια πιθανότητα οι αντιδράσεις να συμβούν ακούσια λόγω της ευρείας ποικιλίας των συστατικών που υπάρχουν στα λαμβανόμενα απόβλητα ή στα απόβλητα με τα οποία θα συσσωρευτούν, καθώς και της επίδρασης άλλων παραγόντων όπως η αυτοθέρμανση υλικών.

Κατά την ανάμιξη διαφορετικών ρευμάτων αποβλήτων μπορεί να προκύψουν απρόβλεπτες και ανεπιθύμητες αντιδράσεις, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας και αερίων. Τα απόβλητα που προκαλούν τέτοιου είδους αντιδράσεις ονομάζονται μη συμβατά. Για την εκτίμηση της συμβατότητας των αποβλήτων (waste compatibility assessment) λαμβάνονται μια σειρά από μέτρα και δοκιμές επαλήθευσης με σκοπό να ανιχνευθούν οι ανεπιθύμητες και εν δυνάμει επικίνδυνες χημικές αντιδράσεις κατά την ανάμιξη αποβλήτων ή άλλων τεχνικών διαχείρισης (πολυμερισμός, έκλυση αερίων, εξώθερμες αντιδράσεις, αποσύνθεση, κρυστάλλωση, καταβύθιση κ.α). Τα τελευταία χρόνια, σημαντικός αριθμός ατυχημάτων έχει σημειωθεί σε βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων, κυρίως κατά τη διάρκεια εργασιών συσσώρευσης. Ο Οργανισμός Περιβάλλοντος του Ηνωμένου Βασιλείου θέλοντας να υποδείξει τις αιτίες που οδήγησαν στα ατυχήματα, προέβη σε ανασκόπηση των περιστατικών εντοπίζοντας τις αποκλίσεις από τα πρότυπα που έχουν θεσπιστεί από τον οργανισμό.

Ένα ατύχημα τον Μάρτιο του 2007 στο Heysham της Αγγλίας απεικονίζει ορισμένα από τα θέματα που αφορούν τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης αποβλήτων. Το περιστατικό συνέβη όταν κατά την εκφόρτωση ενός δεξαμενόπλοιου 21 τόνων ελαφρών αποσταγμάτων υδρογονανθράκων (HLD) πραγματοποιήθηκαν εξώθερμη αντίδραση, δημιουργία υπερπίεσης και απώλεια πάνω από 4 τόνους των περιεχομένων αποβλήτων στην ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ίδιος τύπος αποβλήτου είχε παραληφθεί επιτυχώς από την εγκατάσταση άλλες 16 φορές. Η έρευνα που ακολούθησε μετά το ατύχημα αποκάλυψε μια σειρά από αστοχίες κατά την διαδικασία παραλαβής του αποβλήτου στην εγκατάσταση. Συγκεκριμένα, οι πληροφορίες προαξιολόγησης του αποβλήτου ήταν ελλιπείς δηλαδή, δεν υπήρχε ομοιογένεια σε όλα τα φορτία του HLD, διαφοροποιούνταν η σύσταση του αποβλήτου σε σχέση με το εμπορεύσιμο προϊόν και η χρήση ενός γενικού HLD δείγματος για δοκιμή συμβατότητας ήταν ακατάλληλη. Τέλος, δεν υπήρχαν επαρκή όργανα ώστε να παρέχουν ένδειξη των ανεπιθύμητων αντιδράσεων και να ληφθούν έγκαιρα μετρά αντιμετώπισής τους.

Αυτό το περιστατικό συνέβη λόγω της ανεπιθύμητης αντίδρασης των αποβλήτων HLD με ένα συστατικό που υπήρχε στην δεξαμενή αποθήκευσης. Η εξώθερμη αντίδραση προκάλεσε θέρμανση του περιεχομένου της δεξαμενής, με συνακόλουθη παραγωγή ατμού και απευθείας έκλυση αερίων στην ατμόσφαιρα. Απαιτούνται, συνεπώς, αξιόπιστες διαδικασίες αποδοχής, οι οποίες θα προβλέπουν τη μεταβλητότητα στο φορτίο μέσω δοκιμών συμβατότητας. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται οι εν δυνάμει ανεπιθύμητες αντιδράσεις και η συμβατότητα/ μη συμβατότητα των αποβλήτων.

Υπάρχουν, επίσης, περιστατικά που δεν οφείλονται στη μη συμβατότητα διαφορετικών ειδών αποβλήτων αλλά οφείλονται σε παράγοντες όπως η υγρασία. Ένα τέτοιο περιστατικό συνέβη στις 14 Σεπτεμβρίου 2006 σε εργοστάσιο επεξεργασίας αποβλήτων στο Cannock της Αγγλίας. Από βαρέλι χωρητικότητας 205 λίτρων στο οποίο υπήρχαν απορρίμματα αφαιρέθηκε ή μετακινήθηκε το καπάκι για να καταστεί δυνατή η δειγματοληψία. Στη συνέχεια, έβρεξε και τα απόβλητα στο δοχείο αντέδρασαν με το νερό, προκαλώντας ανάφλεξη και πυρκαγιά. Η φωτιά εξαπλώθηκε σε ένα διπλανό δοχείο εύφλεκτου υγρού, πολλαπλασιάζοντας τη φωτιά. Συνεπώς, ατυχήματα προκαλούνται και με την ανάμιξη με το νερό. [1]

Η αυτοθέρμανση αποτελεί εξίσου σημαντικό αίτιο ατυχημάτων. Εκατοντάδες πυρκαγιές καταγράφονται σε χώρους υγειονομικής ταφής σε ετήσια βάση στη Σουηδία και στη Φινλανδία. Οι πυρκαγιές μπορεί ακόμη να εμφανιστούν σε αποθηκευτικούς σωρούς αστικών, βιομηχανικών, οικοδομικών και κατεδαφιστικών αποβλήτων μετά από σύντομες περιόδους, διάρκειας από μερικές μέρες έως αρκετούς μήνες. Περίπου το 50% των πυρκαγιών εμφανίζονται σε απορρίμματα αποθηκευμένα για λιγότερο από 2 εβδομάδες. Πυρκαγιές έχουν επίσης διερευνηθεί στις εγκαταστάσεις κομποστοποίησης. Καθίσταται αναγκαία η επιμελής παρακολούθηση των υλικών που απορρίπτονται για να κατανοηθούν τα αίτια και η συμπεριφορά των πυρκαγιών. Συνολικά 35.000 τόνοι καυσίμων αποθηκεύονται ετησίως στη Σουηδία και 45.000 τόνοι στη Δανία. Κατά τη διάρκεια του 1988 και του 1989, 217 αυθόρμητες πυρκαγιές σε χώρους υγειονομικής ταφής αναφέρθηκαν στη Σουηδία. Οι πυρκαγιές αποβλήτων οδηγούν σε εκπομπές ρύπων με καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ουσίες, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, χλωριωμένες μονοαρωματικές ενώσεις και πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυχλωριωμένες διβενζο-διοξίνες και πολυχλωριωμένα διβενζο-φουράνια .[2]

Τέτοιου είδους περιστατικά καταγράφηκαν και σε μεταλλεύματα. Ιστορικό παράδειγμα αποτελεί η βύθιση πλοίου της ιαπωνικής ναυτιλιακής εταιρείας NYK liner (Nippon Yusen Kaisha) το 1939, ενώ μετέφερε χαλκό. Η εξάντληση του οξυγόνου και οι πυρκαγιές σε ορυχεία έχουν, επίσης, αναφερθεί σε διάφορες χρονικές στιγμές. Με βάση τα 53 χρόνια παρατήρησης, από το 1869 έως το 1923, ο Harrington το 1923 ανέφερε μια μέση απώλεια 10 ανθρώπινων ζώων ετησίως λόγω «πυρκαγιών από μέταλλα». Η αυτοθέρμανση των θειωδών κατά τη μεταφορά μετάλλου σιδήρου-χαλκού αναφέρθηκε από το 1871. Ο Good περιέγραψε ρεύματα λιωμένου μετάλλου και εκρήξεις σκόνης σουλφιδίου στο ορυχείο Sullivan στον Καναδά. Η αυτοθέρμανση των σουλφιδίων δημιουργεί προβλήματα ποιότητας του αέρα των ορυχείων και των γύρω περιοχών. [3]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η μελέτη αποβλήτων που προέρχονται από διάφορες βιομηχανίες και παραγωγικές διαδικασίες από τις οποίες προέκυψαν, καθώς και αναλύσεις τους. Πραγματοποιείται διερεύνηση αποτελεσματικών μεθόδων εντοπισμού υλικών που αυτοθερμαίνονται και υλικών που απελευθερώνουν αέριο σε επαφή με το νερό. Η μελέτη της αυτοθέρμανσης θα οδηγήσει σε συμπεράσματα για την επίδραση παραγόντων όπως η

κοκκομετρία, η υγρασία, η θερμοκρασία και η προσθήκη αδρανούς υλικού στην εμφάνιση του φαινομένου για τον περιορισμό του και την ασφαλέστερη παραλαβή, αποθήκευση και επεξεργασία των αποβλήτων. Σκοπός της μέτρησης της παραγωγής αερίου είναι η κατανόηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της μάζας και της αναλογίας μάζας νερού προς μάζα δείγματος για την καλύτερη δυνατή διαχείριση των αποβλήτων.

## 2.Θεωρητικό υπόβαθρο

### 2.1 Ταξινόμηση Αποβλήτων

#### 2.1.1 Νομοθετικό Πλαίσιο

Η οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98/ΕΚ αποτελεί το βασικό νομοθετικό έγγραφο για τα απόβλητα στο επίπεδο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σύμφωνα με την οδηγία:

- **Απόβλητα** ονομάζονται οι ουσίες ή τα αντικείμενα τα οποία ο κάτοχός τους απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει.
- **Διαχείριση αποβλήτων** είναι η συλλογή, μεταφορά, ανάκτηση και διάθεση αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης της εποπτείας των εργασιών αυτών, καθώς και της επίβλεψης των χώρων απόρριψης.

Τα υλικά που μπορεί να προκύψουν από κάποια παραγωγική διαδικασία και θεωρούνται απόβλητα συμπεριλαμβάνονται σε ειδικό κατάλογο ο οποίος ονομάζεται Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων – ΕΚΑ. Η Ελλάδα, ως κράτος μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οφείλει να ακολουθεί και να εφαρμόζει τον κατάλογο που βρίσκεται κάθε φορά σε ισχύ. Ο ΕΚΑ χωρίζεται σε 20 κεφάλαια, τα οποία αντιστοιχούν σε 20 μεγάλες κατηγορίες δραστηριοτήτων. Κάθε ομάδα είναι χωρισμένη σε υποομάδες, στις οποίες γίνεται περαιτέρω εξειδίκευση συγκεκριμένων παραγωγικών δραστηριοτήτων. Στις υποομάδες αυτές κατονομάζονται συγκεκριμένα απόβλητα.

Οι κατηγορίες δραστηριοτήτων είναι οι παρακάτω:

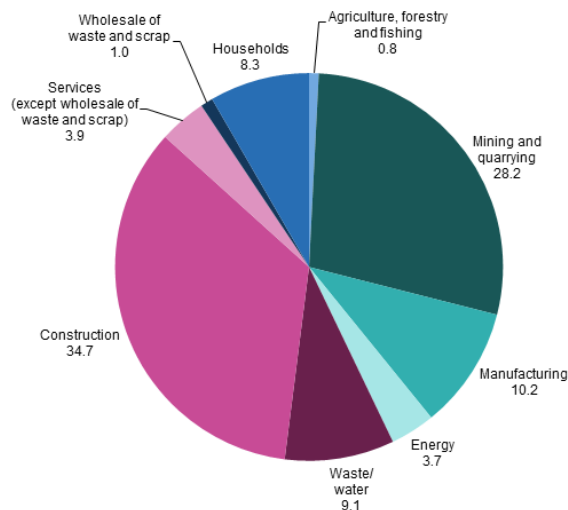
1. Απόβλητα που προκύπτουν, από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών
2. Απόβλητα από γεωργία, κηπευτική, υδατοκαλλιέργεια, δασοκομία, θήρα και αλιεία, προετοιμασία και επεξεργασία τροφίμων
3. Απόβλητα από την κατεργασία ξύλου και την παραγωγή ταμπλάδων και επίπλων, καθώς και πολτού χαρτιών και χαρτονιών
4. Απόβλητα από τις βιομηχανίες δέρματος, γούνας και υφαντουργίας
5. Απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα
6. Απόβλητα από ανόργανες χημικές διεργασίες
7. Απόβλητα από οργανικές χημικές διεργασίες
8. Απόβλητα από την παραγωγή, διαμόρφωση, προμήθεια και χρήση επικαλύψεων (χρώματα, βερνίκια και σμάλτο υάλου), κολλών, στεγανωτικών και τυπογραφικών μελανών
9. Απόβλητα από τη φωτογραφική βιομηχανία
10. Απόβλητα από θερμικές επεξεργασίες
11. Απόβλητα από τη χημική επιφανειακή επεξεργασία και την επικάλυψη μετάλλων και άλλων υλικών, υδρομεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων
12. Απόβλητα από τη μορφοποίηση και τη φυσική και χημική επιφανειακή επεξεργασία μετάλλων και πλαστικών
13. Απόβλητα ελαίων και απόβλητα υγρών καυσίμων
14. Απόβλητα από οργανικούς διαλύτες, ψυκτικές ουσίες και προωθητικά



15. Απόβλητα από συσκευασίες, απορροφητικά υλικά, υφάσματα σκουπίσματος, υλικά φίλτρων και προστατευτικό ρουχισμό
16. Απόβλητα μη προδιαγραφόμενα στον κατάλογο
17. Απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (περιλαμβάνεται χώμα εκσκαφής από ρυπασμένες τοποθεσίες)
18. Απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη ανθρώπων ή ζώων ή από σχετικές έρευνες
19. Απόβλητα από τις μονάδες διαχείρισης αποβλήτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εκτός σημείου παραγωγής και την προετοιμασία ύδατος προοριζόμενου για κατανάλωση από τον άνθρωπο και ύδατος για βιομηχανική χρήση
20. Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα), περιλαμβανομένων μερών χωριστά συλλεγόντων.

Οι διάφορες κατηγορίες αποβλήτων του καταλόγου προσδιορίζονται πλήρως με τον εξαψήφιο κωδικό για το απόβλητο και τους αντίστοιχους διψήφιους και τετραψήφιους κωδικούς για τους τίτλους των κεφαλαίων. Τα απόβλητα του ΕΚΑ που θεωρούνται επικίνδυνα σημειώνονται με αστερίσκο όπως ορίζει η οδηγία. [4]

Το μερίδιο των διαφόρων οικονομικών δραστηριοτήτων στη συνολική παραγωγή αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το 2014 απεικονίζεται στο διάγραμμα 1. Η συμβολή του τομέα των κατασκευών ήταν 34,7 % του συνόλου και ακολουθούν τα ορυχεία και τα λατομεία (28,2 %), η βιομηχανική δραστηριότητα (10,2 %), οι υπηρεσίες αποβλήτων και υδάτων (9,1 %) και τα νοικοκυριά (8,3 %). Το υπόλοιπο 9,5 % ήταν απόβλητα που προέρχονταν από άλλες οικονομικές δραστηριότητες, κυρίως τις υπηρεσίες (3,9 %) και τον ενεργειακό τομέα (3,7 %). [5]



Source: Eurostat (online data code: env\_wasgen)

Εικόνα 1: Παραγωγή αποβλήτων ανά δραστηριότητα στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το έτος 2014 [5]

### 2.1.2 Επικίνδυνα απόβλητα

Τα κράτη μέλη λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα για να διασφαλίσουν ότι η παραγωγή, η συλλογή και η μεταφορά επικίνδυνων αποβλήτων, καθώς επίσης η αποθήκευση και η επεξεργασία τους, διεξάγονται σε συνθήκες που παρέχουν την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

**Επικίνδυνα** ονομάζονται τα απόβλητα εκείνα που εμφανίζουν μία ή περισσότερες από τις επικίνδυνες ιδιότητες που αναφέρονται στο Παράρτημα III της οδηγίας 2008/98/ΕΚ. Οι ιδιότητες έχουν τροποποιηθεί προσφάτως με βάση τις τελευταίες επιστημονικές προόδους μέσω του κανονισμού 1357/2014 της Επιτροπής, που τέθηκε σε εφαρμογή την 1η Ιουνίου 2015, και του κανονισμού 2017/997 του Συμβουλίου, που τέθηκε σε εφαρμογή στις 5 Ιουλίου 2018. Οι κανονισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης εφαρμόζονται άμεσα στα κράτη μέλη χωρίς να μεταφερθούν στην εθνική νομοθεσία.

Πίνακας 1: Ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα (Κανονισμός 1357/2014 της επιτροπής)

Ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα	
<b>HP1</b>	Εκρηκτικό
<b>HP2</b>	Οξειδωτικό
<b>HP3</b>	Εύφλεκτο
<b>HP4</b>	Ερεθιστικό — ερεθισμός του δέρματος και οφθαλμική βλάβη
<b>HP5</b>	Ειδική τοξικότητα στα όργανα-στόχους (ΕΤΟΣ)/Τοξικότητα από αναρρόφηση
<b>HP6</b>	Οξεία τοξικότητα
<b>HP7</b>	Καρκινογόνο
<b>HP8</b>	Διαβρωτικό
<b>HP9</b>	Μολυσματικό
<b>HP10</b>	Τοξικό για την αναπαραγωγή
<b>HP11</b>	Μεταλλαξιγόνο
<b>HP12</b>	Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας
<b>HP13</b>	Ευαισθητοποιητικό
<b>HP14</b>	Οικοτοξικό
<b>HP15</b>	Απόβλητο ικανό να επιδείξει μια επικίνδυνη ιδιότητα που αναφέρεται ανωτέρω, που δεν είναι άμεσα εμφανής στο αρχικό απόβλητο

#### Εκρηκτικό

Τα απόβλητα που είναι ικανά με χημική αντίδραση να παραγάγουν αέριο σε τέτοια θερμοκρασία και πίεση και σε τέτοια ταχύτητα ώστε να προκαλέσουν βλάβη στο περιβάλλον. Περιλαμβάνονται τα πυροτεχνικά απόβλητα, τα απόβλητα εκρηκτικών οργανικών υπεροξειδίων και τα εκρηκτικά αυτοαντιδρώντα απόβλητα.

#### Οξειδωτικό

Τα απόβλητα που όταν έλθουν σε επαφή με άλλες ουσίες παρουσιάζουν ισχυρή εξώθερμη αντίδραση.

## **Εύφλεκτο**

Διακρίνονται στις εξής υποομάδες:

- *εύφλεκτα υγρά απόβλητα*: υγρά απόβλητα που έχουν σημείο ανάφλεξης όχι πάνω από 60 °C ή απόβλητα πετρελαίου εσωτερικής καύσης, πετρελαίου ντίζελ ή ελαφρών πετρελαίων θέρμανσης που έχουν σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο από 55 °C και μικρότερο από 75 °C
- *εύφλεκτο πυροφορικό υγρό και στερεά απόβλητα*: στερεά ή υγρά απόβλητα που, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να αναφλεγούν από την επαφή με αέρα
- *εύφλεκτα στερεά απόβλητα*: στερεά απόβλητα που είναι άμεσα δυνατό να καούν ή μπορούν να προκαλέσουν ή να συμβάλουν σε ανάφλεξη λόγω τριβής
- *εύφλεκτα αέρια απόβλητα*: αέρια απόβλητα που είναι αναφλέξιμα στον αέρα σε θερμοκρασία 20 °C και σταθερή πίεση 101,3 kPa
- *απόβλητα που αντιδρούν με το νερό*: απόβλητα που, σε επαφή με το νερό, εκλύουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες
- *άλλα εύφλεκτα απόβλητα*: εύφλεκτα αερολύματα, εύφλεκτα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα, εύφλεκτα οργανικά υπεροξείδια και εύφλεκτα αυτοαντιδρώντα απόβλητα

## **Ερεθιστικό — ερεθισμός του δέρματος και οφθαλμική βλάβη**

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν τα απόβλητα των οποίων η εφαρμογή μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος ή οφθαλμική βλάβη.

## **Ειδική τοξικότητα στα όργανα-στόχους (ΕΤΟΣ)/Τοξικότητα από αναρρόφηση**

Απόβλητα που μπορεί να προκαλέσουν ειδική τοξικότητα στα όργανα-στόχους είτε από συνεχή έκθεση, είτε από επανειλημμένη έκθεση ή που προκαλούν οξείες τοξικές επιδράσεις λόγω αναρρόφησης.

## **Οξεία τοξικότητα**

Απόβλητα που μπορούν να προκαλέσουν οξείες τοξικές επιδράσεις μέσω πρόσληψης από το στόμα ή το δέρμα, ή διά της εισπνοής. Συνεπάγεται σοβαρούς κινδύνους, παροδικού ή χρόνιου χαρακτήρα ή ακόμη και το θάνατο.

## **Καρκινογόνο**

Καρκινογόνα χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που προκαλούν καρκίνο ή αυξάνουν τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου.

## **Διαβρωτικό**

Τα απόβλητα, η εφαρμογή των οποίων μπορεί να προκαλέσει διάβρωση του ζωντανού ιστού.

## **Μολυσματικό**

Τα απόβλητα που περιέχουν ανθεκτικούς μικροοργανισμούς ή τις τοξίνες τους, οι οποίες είναι γνωστό ή υπάρχουν σοβαροί λόγοι να πιστεύεται ότι προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς.

## **Τοξικό για την αναπαραγωγή**

Τα απόβλητα που με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα μπορούν να δημιουργήσουν μη κληρονομικές συγγενείς δυσμορφίες ή να αυξήσουν τη συχνότητα τους.

#### **Μεταλλαξιγόνο**

Τα απόβλητα που μπορεί να προκαλέσουν μετάλλαξη, δηλαδή μόνιμη μεταβολή στην ποσότητα ή τη δομή του γενετικού υλικού ενός κυττάρου.

#### **Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας**

Τα απόβλητα που εκλύουν αέρια οξείας τοξικότητας σε επαφή με το νερό ή με ένα οξύ.

#### **Ευαισθητοποιητικό**

Τα απόβλητα που περιέχουν μία ή περισσότερες ουσίες οι οποίες είναι γνωστό ότι έχουν ευαισθητοποιητικές επιδράσεις στο δέρμα ή στα αναπνευστικά όργανα.

#### **Οικοτοξικό**

Χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος. [4], [6], [7]

### **2.1.3 Κατηγορίες επικίνδυνων αποβλήτων**

Η παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων στην Ελλάδα συνδέεται με το σύνολο των δραστηριοτήτων του πρωτογενούς, δευτερογενούς και τριτογενούς τομέα παραγωγής. Ωστόσο, η μεγαλύτερη συνεισφορά προέρχεται από τους κλάδους της βιομηχανικής παραγωγής και μεταποίησης. Σε σχέση με την προέλευση και τη σύστασή τους και για τις ανάγκες του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων του Υπουργείου Περιβάλλοντος, τα επικίνδυνα απόβλητα ομαδοποιούνται στα ακόλουθα ρεύματα:

- Βιομηχανικά επικίνδυνα απόβλητα
- Επικίνδυνα απόβλητα υγειονομικών μονάδων
- Επικίνδυνα απόβλητα εγκαταστάσεων κοινής ωφέλειας και εξυπηρέτησης κοινού
- Επικίνδυνα απόβλητα που εντάσσονται στην εναλλακτική διαχείριση:
  - Απόβλητα έλαια
  - Απόβλητα συσσωρευτών οχημάτων και βιομηχανίας
  - Απόβλητα φορητών ηλεκτρικών σηλών και συσσωρευτών
  - Απόβλητα που εντάσσονται στην εναλλακτική διαχείριση και είναι επικίνδυνα ή παράγονται επικίνδυνα απόβλητα κατά την απορρύπανση αυτών:
    - Επικίνδυνα απόβλητα απορρύπανσης οχημάτων τέλους κύκλου ζωής
    - Απόβλητα λαμπτήρων που εμπεριέχουν επικίνδυνες ουσίες
    - Επικίνδυνα απόβλητα απορρύπανσης ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
- Απόβλητα που περιέχουν αμίαντο
- Μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων στα Αστικά Στερεά Απόβλητα

- Απόβλητα συσκευασιών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- Απόβλητα που περιέχουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια / τριφαινύλια (PCB / PCT) [8]

#### 2.1.4. Βιομηχανικά Απόβλητα

Τα βιομηχανικά απόβλητα συνήθως ταξινομούνται σε υγρά απόβλητα, στερεά απόβλητα και αέριους ρύπους. Οι τρεις κατηγορίες ρυθμίζονται ξεχωριστά από διακριτά πλαίσια νόμων και κανονισμών και ιστορικά, έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε διαφορετικές κατηγορίες ανά χρονική περίοδο. Ωστόσο, οι τρεις κατηγορίες αποβλήτων είναι αλληλένδετες, καθώς επηρεάζουν και το περιβάλλον και καθώς παράγονται από τις ίδιες βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Τα απόβλητα που προέρχονται από την βιομηχανία και δεν απορρίπτονται στον αέρα και το νερό ταξινομούνται ως στερεά απορρίμματα, ειδικά ή επικίνδυνα απόβλητα.

- Τα *στερεά απορρίμματα* περιλαμβάνουν απόβλητα ρουτίνας όπως χαρτί.
- Τα *βιομηχανικά ή ειδικά απόβλητα* είναι απόβλητα που απαγορεύονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας ή διάθεσης αστικών αποβλήτων, αλλά δεν πληρούν τις προϋποθέσεις του ορισμού των "επικίνδυνων αποβλήτων". Παραδείγματα αυτών απόβλητα είναι μη επικίνδυνη λάσπη. Αυτά τα υλικά συνήθως απορρίπτονται σε βιομηχανικούς χώρους υγειονομικής ταφής, οι οποίοι είναι κατά κανόνα πιο αυστηρά ρυθμισμένοι και ελέγχονται στενά σε σχέση με τους χώρους υγειονομικής ταφής αστικών αποβλήτων.
- Τα *επικίνδυνα απόβλητα* που προέρχονται από την βιομηχανία και διαθέτουν ειδικά χαρακτηριστικά τοξικότητας, αναφλεξιμότητας, αντιδραστικότητας ή διαβρωτικότητας, όπως αναφέρθηκαν στον πίνακα 1. Παραδείγματα αποβλήτων που παρουσιάζουν ένα επικίνδυνο χαρακτηριστικό είναι οι λάσπες που περιέχουν βαρέα μέταλλα και μπορούν να διαλυτοποιηθούν από ορισμένα οξέα (τοξικά), απόβλητα βενζίνης (αναφλέξιμα), στοιχειακά αλκαλικά μέταλλα όπως νάτριο ή κάλιο (αντιδραστικά) και οξέα (διαβρωτικά). Επιπλέον, μπορεί να περιλαμβάνουν απόβλητα από συγκεκριμένες βιομηχανικές διεργασίες και απόβλητα από μη ειδικές πηγές όπως χρησιμοποιημένους διαλύτες.[9]

Ενδεικτικά στοιχεία για την ετήσια παραγωγή βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα δίνονται στο Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων που πραγματοποιήθηκε από το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας το 2016. Η μελέτη περιλαμβάνει ως έτος αναφοράς των στοιχείων παραγωγής το 2011. Για λόγους πληρέστερης παρουσίασης χρησιμοποιήθηκαν και παρατίθενται, επίσης, τα στοιχεία παραγωγής του έτους 2010. Η έρευνα αποβλήτων έγινε από την Ελληνική Στατιστική Αρχή και αφορά τις επιχειρήσεις με 10 και περισσότερα άτομα μισθωτού προσωπικού, τις οποίες και απογράφει. Το έτος 2010 δηλώθηκαν συνολικά 96.346 τόνοι βιομηχανικών επικίνδυνων αποβλήτων από 873 βιομηχανικές εγκαταστάσεις και αντίστοιχα, το έτος 2011 συνολικά 131.771 τόνοι από 793 εγκαταστάσεις.

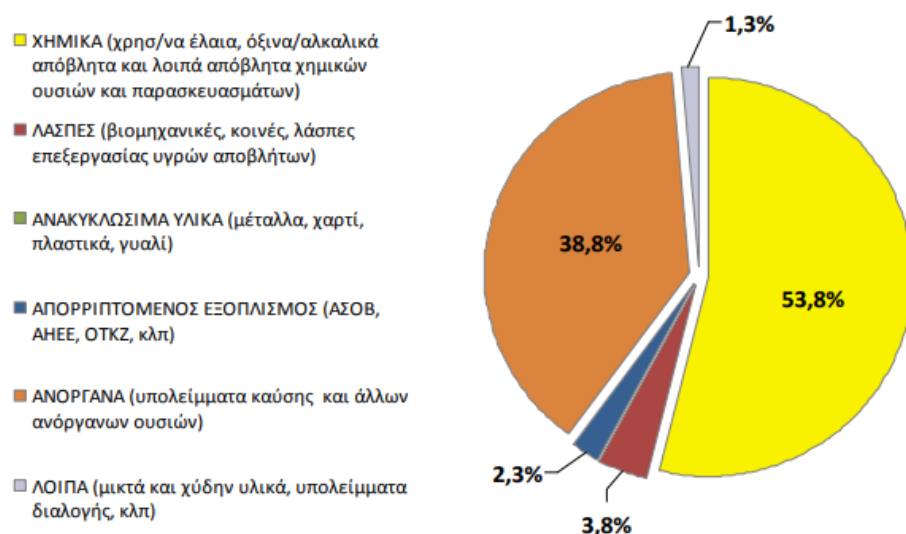
Η εκτίμηση της παραγωγής των βιομηχανικών επικίνδυνων αποβλήτων για το 2011 ομαδοποιείται στις βασικές κατηγορίες αποβλήτων του Πίνακα 2, σύμφωνα με την ταξινόμηση των στατιστικών κατηγοριών αποβλήτων της ΕΛΣΤΑΤ, όπως αυτές καθορίζονται στο Παράρτημα Ι του Κανονισμού (ΕΕ) 849/2010. Για την ομαδοποίηση στις κατηγορίες αυτές

έγινε αντιστοίχιση με τους εξαψήφιους κωδικούς αποβλήτων του ΕΚΑ. Η ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κατηγορίας στο σύνολο των εκτιμώμενων βιομηχανικών επικίνδυνων αποβλήτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 2. [7], [10]

Πίνακας 2: Κατανομή παραγωγής βιομηχανικών Ε.Α. 2011 ανά κατηγορία ΕΚΑ

ΒΑΣΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΚΑ-ΣΤΑΤ	ΚΩΔ. ΕΚΑ-Στατ.	Β.Ε.Α. [t]
ΧΗΜΙΚΑ	Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες	01.1	375
	Όξινα, αλκαλικά ή αλατούχα απόβλητα	01.2	8.737
	Χρησιμοποιημένα έλαια	01.3	54.201
	Χρησιμοποιημένοι καταλύτες	01.4	187
	Απόβλητα χημικών παρασκευασμάτων	02	3.597
	Χημικά ιζήματα και υπολείμματα	03.1	41.339
ΛΑΣΠΕΣ	Βιομηχανικές λάσπες	03.2	6.122
	Λάσπες από επεξεργασία αποβλήτων	03.3	1.597
ΆΛΛΑ ΥΛΙΚΑ	Απόβλητα ξύλου	07.5	1
ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	Απορριπτόμενα οχήματα	08.1	1.724
	Απορριπτόμενος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός	08.2	826
	Απόβλητα ηλεκτρικών στηλών & συσσωρευτών	08.41	1.935

ΒΑΣΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΚΑ-ΣΤΑΤ	ΚΩΔ. ΕΚΑ-Στατ.	Β.Ε.Α. [t]
	Άλλος απορριπτόμενος εξοπλισμός	08.43	51
ΑΝΟΡΓΑΝΑ	Υπολείμματα ανόργανων ουσιών	12 (εκτός 12.4 & 12.6)	17.759
	Υπολείμματα καύσης	12.4	60.350
ΛΟΙΠΑ	Μικτά και χύδην υλικά, υπολείμματα διαλογής, απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας και δέρματος, σταθεροποιημένα απόβλητα, κ.λπ.	10, 07.6, 07.7, 05, 12.6 & 13	2.639
<b>ΣΥΝΟΛΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Β.Ε.Α.</b>			<b>201.439</b>



Εικόνα 2: Κατανομή βιομηχανικών Ε.Α. κατά κατηγορία ΕΚΑ [7]

Τα βιομηχανικά επικίνδυνα απόβλητα περιλαμβάνουν κυρίως χημικά απόβλητα σε ποσοστό 53,8% (απόβλητα έλαια, όξινα/αλκαλικά απόβλητα, διαλύτες, καταλύτες και λοιπά απόβλητα χημικών ουσιών και παρασκευασμάτων), και ανόργανα απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες σε ποσοστό 38,8%.

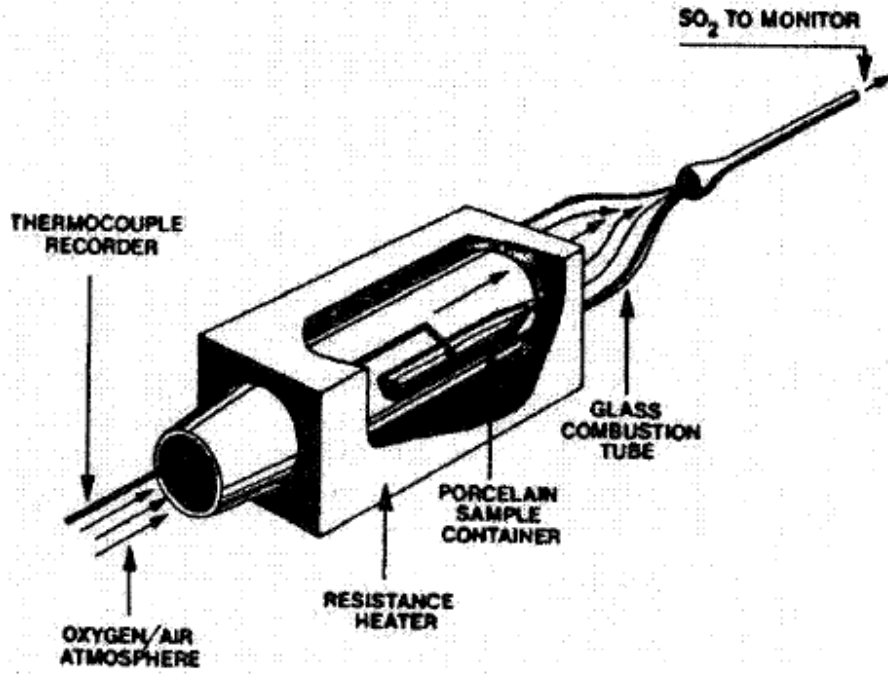
## 2.2 Αυτοθέρμανση (Self-heating)

Μια από τις ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστά επικίνδυνα και θα μελετηθεί στην παρούσα εργασία είναι η «HP 3 – Εύφλεκτο απόβλητο» και, ειδικότερα, τα στερεά ή υγρά απόβλητα που, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να αναφλεγούν από την επαφή με αέρα, ή τα εύφλεκτα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα.

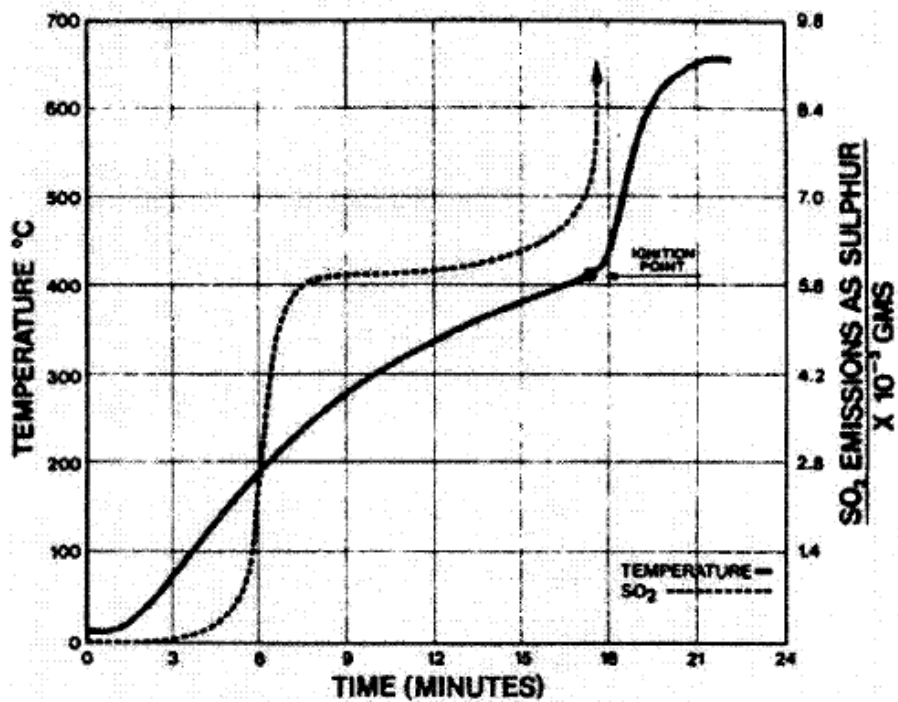
Η αυτοθέρμανση μπορεί να οριστεί ως το φαινόμενο αύξησης θερμοκρασίας σε ένα υλικό υπό συνθήκες περιβάλλοντος, όπου η θέρμανση προέρχεται από κάποια χημική ουσία ή/και φυσική διαδικασία που συμβαίνει μέσα στο υλικό. Συνεπώς, αυτοθερμαινόμενη ουσία ή μίγμα καλείται μια χημική ουσία η οποία σε στερεή ή υγρή κατάσταση αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα, χωρίς την συνδρομή εναυσματικής πηγής, και παράγει θερμότητα. Αν ο ρυθμός της παραγωγής θερμότητας υπερβαίνει τον ρυθμό της απώλειας θερμότητας, τότε η θερμοκρασία της ουσίας ή του μείγματος θα αυξηθεί, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει, μετά από ένα χρόνο επαγωγής, σε αυτανάφλεξη και καύση. Στη βιομηχανία εξόρυξης άνθρακα, η αυτοθέρμανση έχει μακρά διάρκεια ως πιθανό ή πραγματικό πρόβλημα. Η αυτοθέρμανση του άνθρακα μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα κατά την εξόρυξη, την μεταφορά και την αποθήκευση του. Παράγοντες όπως η επαφή με τον αέρα, η παρουσία υγρασίας, η παρουσία μικροοργανισμών και η κατανομή κοκκομετρίας ενός υλικού μπορεί να επιδράσουν στην εκδήλωση του φαινομένου αυτοθέρμανσης. Αν και οι διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την αυτοθέρμανση είναι περίπλοκες, είναι επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι ώστε φαινόμενα αυτοθέρμανσης να μπορούν να προληφθούν και να ελεγχθούν. Παρά την χρησιμότητά της για την βιομηχανία, η πρόοδος στην μελέτη της αυτοθέρμανσης δεν ήταν γρήγορη και εκτεταμένη. [11]

### 2.2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Μεταξύ των πρώτων τεχνικών για την εκτίμηση της αυθόρμητης θέρμανσης είναι μία μέθοδος που αναπτύχθηκε από τον Good για την αυτοθέρμανση σουλφιδίων στο ορυχείο Sullivan στο Kimberly του Καναδά. Δείγματα μεγέθους 0,075 mm υποβλήθηκαν σε δοκιμές οξειδωσης και καύσης. Η οξειδωση διεξήχθη με τοποθέτηση δειγμάτων είκοσι πέντε γραμμαρίων σε γυάλινο ρολόι και υποβολή τους σε επαναλαμβανόμενη διαβροχή και ξήρανση. Οι παρατηρούμενες αλλαγές χρώματος αντιστοιχούσαν στην οξειδωση με την πάροδο του χρόνου. Οι δοκιμές καύσης διεξήχθησαν τοποθετώντας δύο γραμμάρια σε μια συσκευή που σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας ανάφλεξης (Εικόνα 3). Το δείγμα θερμάνθηκε υπό σταθερό ρεύμα οξυγόνου. Η θερμοκρασία του δείγματος παρακολούθηθηκε με ένα θερμοστοιχείο συνδεδεμένο σε ένα καταγραφικό. Επίσης, σημειώθηκαν οι εκπομπές διοξειδίου του θείου μέχρι το σημείο ανάφλεξης. Η τυπική θέρμανση του δείγματος και οι αντίστοιχες καμπύλες εκπομπών διοξειδίου του θείου παρουσιάζονται στην Εικόνα 4. Οι θερμοκρασίες ανάφλεξης κυμαίνονταν από 205°C έως 515°C με τα περισσότερα δείγματα να βρίσκονται στην περιοχή των 385 °C και 450 °C . [12]



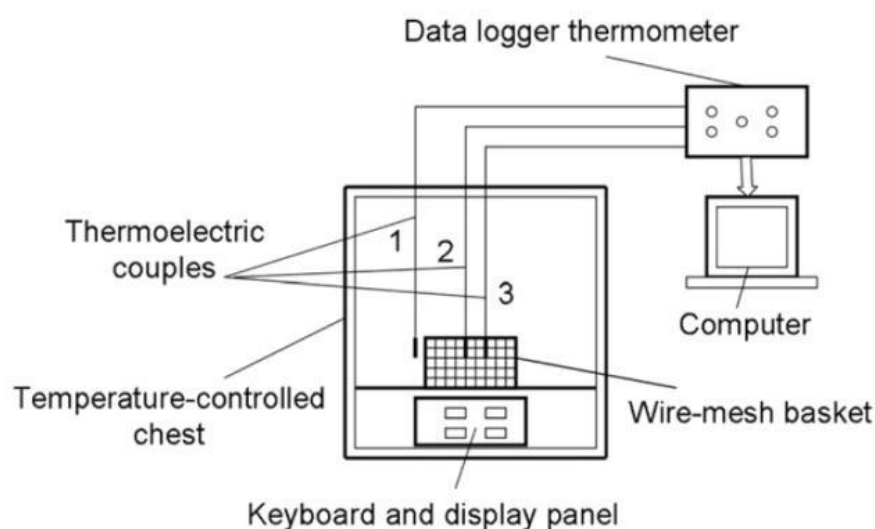
Εικόνα 3. Συσκευή δοκιμής αυτοθέρμανσης [12]



Εικόνα 4. Τυπική καμπύλη θέρμανσης και εκπομπές SO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας τη συσκευή εικόνας 2.1 [12]



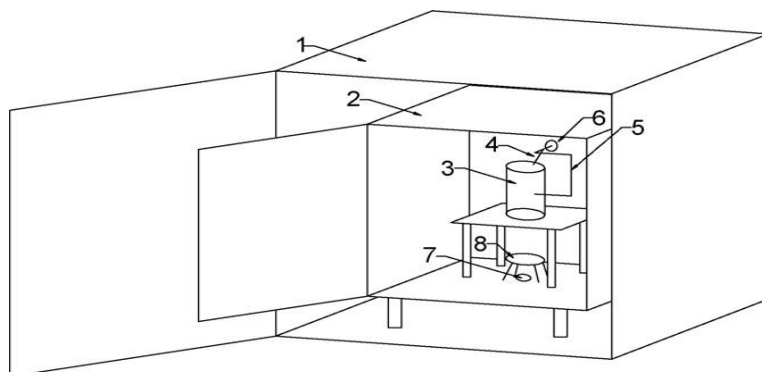
Η αυτοθερμαινόμενη συμπεριφορά έχει, επίσης, διερευνηθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της θερμοκρασίας διασταύρωσης (crossing-point temperature, CPT) για δείγματα σουλφιδίου πλούσια σε σίδηρο και θείο. Οι Yang και Wu ανέπτυξαν μια μέθοδο όπου εντός κυλινδρικού πλέγματος εναποτίθεται δείγμα κοκκομετρίας <200 μm και τοποθετείται σε θάλαμο με αέρα επανακυκλοφορίας σε ελεγχόμενες θερμοκρασίες έως 300 °C. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5, εισήχθησαν δύο θερμοστοιχεία στο καλάθι για να μετρηθεί η θερμοκρασία δείγματος στο κέντρο (T1) και σε μια θέση 10 mm μακριά από το κέντρο (T2). Ένα άλλο θερμοστοιχείο τοποθετήθηκε έξω από το καλάθι για τη μέτρηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Τα θερμοστοιχεία συνδέθηκαν με ένα θερμόμετρο καταγραφής δεδομένων το οποίο συνδέθηκε με έναν υπολογιστή. Η επιφάνεια του δείγματος γενικά θα θερμαίνεται γρηγορότερα από το κέντρο ( $T_2 > T_1$ ). Εάν το δείγμα είναι επιρρεπές σε αυτοθέρμανση, το κέντρο και η επιφάνεια θα φτάσουν σε ισορροπία και το κέντρο τελικά θα ξεπεράσει τη θερμοκρασία της επιφάνειας. Η θερμοκρασία σημείου διασταύρωσης χρησιμοποιείται για να δείξει την αυτοθερμαινόμενη τάση. Ο ρυθμός αυτοθέρμανσης λαμβάνεται ως ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο στο κέντρο του δείγματος. [13]



Εικόνα 5: Τυπική πειραματική ρύθμιση για τη θερμοκρασία διασταύρωσης

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Somon και Finch, διερευνήθηκε ο πιθανός ρόλος του αερίου υδρόθειου σε αυτοθερμαινόμενα υλικά πλούσια σε πυρροτιτή. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος της έρευνας ήταν η μελέτη της αυτοθέρμανσης του πυρροτιτή ( $P_0$ ), του πιο ύποπτου ορυκτού για να προκαλέσει το φαινόμενο λόγω της γρήγορης οξειδωσης του. Ακολουθώντας ένα πρότυπο πειραματικό πρωτόκολλο, η αυτοθέρμανση αξιολογήθηκε σε δείγματα πυρροτιτή αναμειγμένα με άμμο ως αδρανές υλικό με περιεκτικότητα σε πυρροτιτή 6%, 8%, 10%, 25% and 50%. Με αύξηση της ποσότητας, οι αυτοθερμαινόμενοι ρυθμοί αυξήθηκαν προοδευτικά, αλλά τα δείγματα οπτικά κρίνονταν ως όλο και λιγότερο οξειδωμένα. Έγινε η υπόθεση ότι ένα υψηλή περιεκτικότητα πυρροτιτή μπορεί να δημιουργήσει περιβάλλον που ευνοεί τον σχηματισμό υδρόθειου. Η παρουσία αυτού του αερίου μπορεί να είναι σημαντική για την αυτοθερμαντική λειτουργία. Η εργασία οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αυτοθέρμανση θα μπορούσε να μετριάσει με τον περιορισμό του ρυθμού αντιδράσεων δύο ειδών: αυτής που οδηγεί στην απελευθέρωση  $H_2S$  από την επιφάνεια των θειούχων και εκείνη της οξειδωσης του  $H_2S$  με το οξυγόνο. [14]

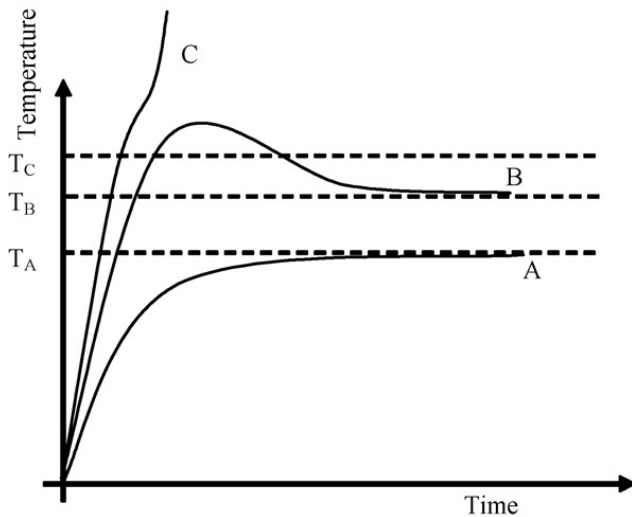
Τέλος, η μελέτη των Ramínez, Garcia κ.α. εξετάζει την θερμική σταθερότητα σκόνης σίτου και βασίζεται στον προσδιορισμό των θερμοκρασιών αυτοανάφλεξης σε δείγματα διαφορετικών όγκων σε έναν ισοθερμικό φούρνο που αναπαράγει τις περιβαλλοντικές θερμοκρασίες (Εικόνα 6).



- 1 Oven
- 2 Interior chamber
- 3 Basket with dust sample
- 4 Thermocouple for measuring ambient temperature
- 5 Thermocouple for measuring sample temperature
- 6 Air inlet
- 7 Air outlet
- 8 Deflector

Εικόνα6: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής που χρησιμοποιείται για ανάλυση θερμικής σταθερότητας

Η μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία του φούρνου καταγράφεται με το πέρασμα του χρόνου. Μπορούν να ληφθούν τρεις διαφορετικές καμπύλες όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 7. Η καμπύλη Α καλείται υποκρίσιμη. Σε πειραματική θερμοκρασία  $T_A$  το δείγμα θερμαίνεται, προσεγγίζοντας τη θερμοκρασία του φούρνου. Το δείγμα δεν παράγει από μόνο του θερμότητα και δεν υπάρχει ανάφλεξη. Η καμπύλη Β είναι η κρίσιμη. Η θερμοκρασία του δείγματος υπερβαίνει ελαφρώς εκείνη του φούρνου ( $T_B$ ) για λίγο χρόνο, αλλά στη συνέχεια τείνει προς τη θερμοκρασία του φούρνου. Η καμπύλη C ονομάζεται υπερκρίσιμη. Η παραγωγή θερμότητας στο δείγμα ξεπερνάει τις απώλειες θερμότητας. Τελικά, επιτυγχάνονται μη στάσιμες συνθήκες και η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται ραγδαία πάνω από την τιμή του φούρνου και πραγματοποιείται ανάφλεξη.



Εικόνα 7: Θερμική συμπεριφορά σκόνης σε ισοθερμικό φούρνο.

Το πείραμα επαναλαμβάνεται για διαφορετικούς όγκους δειγμάτων, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του φούρνου μέχρι την καύση. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης (SIT) είναι ο μέσος όρος της χαμηλότερης θερμοκρασίας  $T_C$  κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αυτανάφλεξη και της υψηλότερης τιμής  $T_B$  στην οποία δεν πραγματοποιείται η ανάφλεξη και η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών που καταγράφηκαν για την  $T_B$  και την  $T_C$  πρέπει να είναι  $\leq 5K$ :

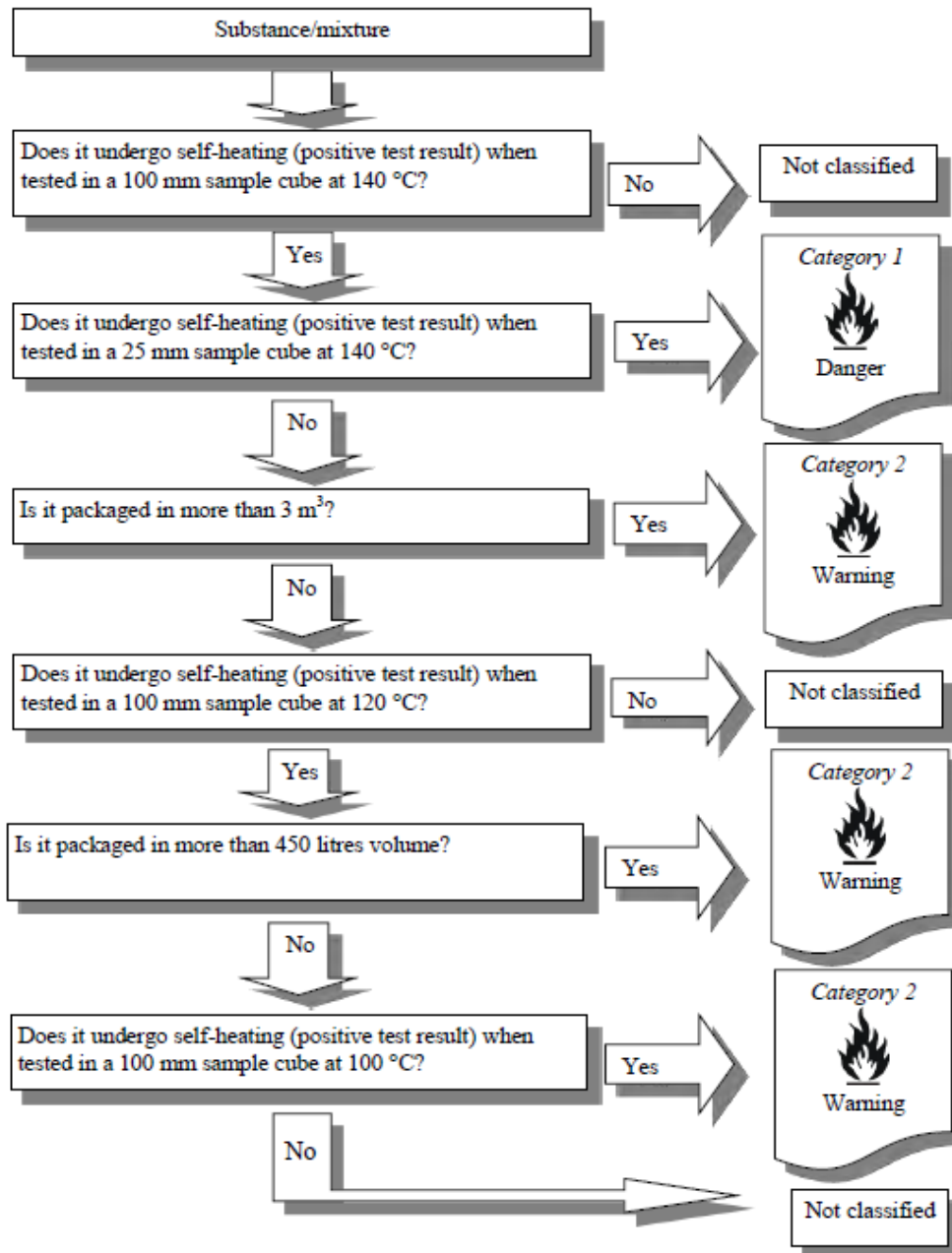
$$SIT = \frac{T_B + T_C}{2}$$

Η SIT καταγράφεται για διαφορετικές θερμοκρασίες του φούρνου σε σχέση με τον χρόνο που απαιτείται για την υπέρβαση της θερμοκρασίας του φούρνου (το χρόνος επαγωγής [ $T_{ind}$ ]). Καθώς ο όγκος του δοκιμασμένου δείγματος αυξάνεται, το SIT γίνεται χαμηλότερο και ο χρόνος επαγωγής μεγαλύτερος. [15]

### 2.2.2 Test N.4: Μέθοδος δοκιμής για αυτοθερμαινόμενες ουσίες

Οι συστάσεις των Ηνωμένων Εθνών για τη μεταφορά επικίνδυνων εμπορευμάτων και συγκεκριμένα της δοκιμής «Test N.4: Μέθοδος δοκιμής για αυτοθερμαινόμενες ουσίες» δίνουν κατευθυντήριες οδηγίες για την εξέταση της αυτοθέρμανσης ενός υλικού. Η συγκεκριμένη δοκιμή βασίζεται στον προσδιορισμό εξώθερμης αποσύνθεσης δείγματος που εκτίθεται σε θερμό αέρα σε αυξημένες θερμοκρασίες (140°C, 120°C και 100°C). Η διαδικασία που ακολουθείται για την ταξινόμηση μια ουσίας ή ενός μίγματος ως αυτοθερμαινόμενου, περιλαμβάνει την θέρμανση συγκεκριμένου όγκου δείγματος, 1000 cm<sup>3</sup>, αρχικά στους 140°C για 24 ώρες, καταγράφοντας τη θερμοκρασία τόσο στο κέντρο του δείγματος ( $T_{ins}$ ) όσο και την θερμοκρασία μεταξύ τοιχώματος φούρνου και δείγματος ( $T_{out}$ ). Αν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ κέντρου του δείγματος και φούρνου υπερβαίνει τους 60 °C, τότε το τεστ είναι θετικό και ακολουθεί περαιτέρω έλεγχος Αν  $\Delta T = T_{ins} - T_{out} < 60$  °C, τότε η ουσία ή το μίγμα δεν ταξινομούνται ως αυτοθερμαινόμενα. Η θετική απόκριση ακολουθείται από δεύτερο τεστ στους 140 °C σε όγκο δείγματος 25 cm<sup>3</sup>. Αν σε αυτή την περίπτωση το τεστ είναι αρνητικό, πραγματοποιείται δοκιμή για 1000 cm<sup>3</sup> στους 120° C για την αποθήκευση των υλικών όγκου μεγαλύτερου των 450 λίτρων, ενώ στους 100° C για αποθήκευση σε μικρότερο

όγκο. Στο διάγραμμα 9 περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθείται για την ταξινόμηση μιας ουσίας ή ενός μίγματος ως αυτοθερμαινόμενου.



Εικόνα 8: Διαδικασία για ταξινόμηση αυτοθερμαινόμενων υλικών σύμφωνα με το Τεστ N.4 των Ηνωμένων Εθνών [16],[17]

## 2.3 Παραγωγή αερίων

Ιδιότητα των επικίνδυνων αποβλήτων αποτελεί η « HP 12 - Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας», όπου απόβλητα εκλύουν αέρια οξείας τοξικότητας σε επαφή με το νερό και η «HP3 - απόβλητα που αντιδρούν με το νερό, απόβλητα που, σε επαφή με το νερό, εκλύουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες». Πολλές ουσίες αντιδρούν με το νερό με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζονται τοξικά ή εύφλεκτα αέρια. Σε περιπτώσεις αποθήκευσης ή μεταφοράς αυτή η αντίδραση μπορεί να παρουσιάσει σημαντικό κίνδυνο, ειδικά εάν το φορτίο διαβρέχεται από βροχή ή νερό από άλλες πηγές.

### 2.3.1 Τεστ N.5 "Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό"

Στις συστάσεις των Ηνωμένων Εθνών για τη μεταφορά επικίνδυνων εμπορευμάτων, το τεστ UN N.5 «Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό» αντιστοιχεί σε αυτόν τον κίνδυνο. Η ίδια μέθοδος περιλαμβάνεται και στον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 440/2008 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για καθορισμό των μεθόδων δοκιμής με κωδικό «A.12 - Αναφλεξιμότητα σε επαφή με το νερό». Η ταξινόμηση σύμφωνα με τη μέθοδο γίνεται με μέτρηση του ρυθμού έκλυσης του εύφλεκτου αερίου με οποιαδήποτε κατάλληλη συσκευή.

Η διαδικασία αποτελείται από τέσσερα βήματα (στάδια). Αν η ανάφλεξη πραγματοποιείται σε οποιοδήποτε στάδιο, δεν απαιτούνται περαιτέρω δοκιμές επειδή η ουσία θεωρείται επικίνδυνη. Εάν είναι γνωστό ότι το στοιχείο δοκιμής δεν αντιδρά βίαια με νερό, θα πραγματοποιηθεί μόνο το στάδιο 4.

#### Βήμα 1

Η υπό δοκιμή ουσία τοποθετείται σε ένα δοχείο που περιέχει απεσταγμένο νερό στους 20 °C και σημειώνεται εάν το εξερχόμενο αέριο αναφλέγεται ή όχι.

#### Βήμα 2

Η εξεταζόμενη ουσία τοποθετείται σε χάρτινο φίλτρο που επιπλέει στην επιφάνεια ενός δίσκου που περιέχει απεσταγμένο νερό στους 20 °C και σημειώνεται εάν το εξερχόμενο αέριο αναφλέγεται ή όχι. Το διηθητικό χαρτί χρησιμοποιείται για να κρατήσει την ουσία σε ένα μέρος για να αυξήσει τις πιθανότητες ανάφλεξης.

#### Βήμα 3

Η υπό δοκιμή ουσία διαμορφώνεται σε σωρό ύψους περίπου 2 cm και διάμετρο 3 cm. Μερικές σταγόνες νερού προστίθενται στο σωρό και σημειώνεται εάν το απελευθερούμενο αέριο αναφλέγεται ή όχι.

#### Βήμα 4

Η εξεταζόμενη ουσία αναμειγνύεται με απεσταγμένο νερό στους 20 ° C και μετρείται ο ρυθμός έκλυσης του αερίου σε διάστημα επτά ωρών, ανά διαστήματα μίας ώρας. Αν ο ρυθμός έκλυσης είναι ασταθής ή αυξάνεται, μετά από επτά ώρες, ο χρόνος μέτρησης πρέπει να παραταθεί σε μέγιστο χρονικό διάστημα πέντε ημερών. Η δοκιμή μπορεί να διακοπεί εάν ο ρυθμός ανά πάσα στιγμή υπερβεί το 1 L / kg h.

Η ουσία, λοιπόν, θεωρείται επικίνδυνη αν σε οποιοδήποτε στάδιο της διαδικασίας της δοκιμής επέλθει αυθόρμητη ανάφλεξη ή παρατηρηθεί έκλυση εύφλεκτου αερίου με ρυθμό μεγαλύτερο από 1 λίτρο ανά κιλό δείγματος ανά ώρα. [18], [19]

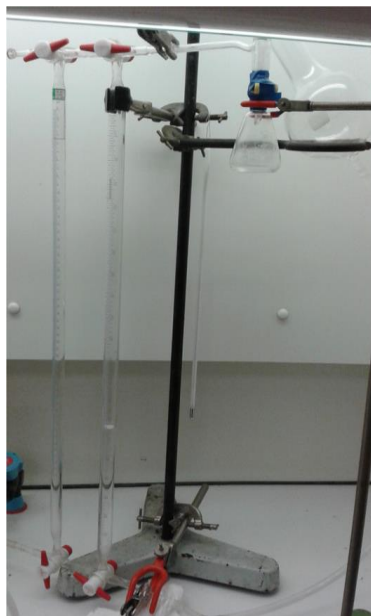
### 2.3.2 Τρόποι προσδιορισμού παραγωγής αερίου

Όπως αναφέρθηκε, το UN N.5 "Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό" δεν περιλαμβάνει καθορισμένο τρόπο μέτρησης του παραγόμενου αερίου. Πιθανοί τρόποι μέτρησης αερίων είναι οι παρακάτω:

#### 1) Προχοΐδες Burettes

Η τεχνική με χρήση προχοΐδας (burettes) βασίζεται σε ογκομετρική μέτρηση. Η κλασική συσκευή μέτρησης είναι μία προχοΐδα γεμισμένη με νερό με ογκομετρική διαβάθμιση συνδεδεμένη με δοχείο. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται ανάγνωση της μεταβολής όγκου από την προχοΐδα ανά μία ώρα και υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου άμεσα από αυτές τις ωριαίες τιμές. Αυτή η απλοϊκή προσέγγιση έχει το μειονέκτημα ότι ο χρόνος που απαιτείται για τις μετρήσεις δεν ακολουθεί με ακρίβεια την εξέλιξη του όγκου που απελευθερώνεται, ενώ πρόβλημα μπορεί να αποτελέσει η διαλυτότητα του υπό εξέταση αερίου στο νερό.

Προς αποφυγή της διάλυσης του υπό εξέταση αερίου στο υγρό πλήρωσης, στην βιβλιογραφία έχει χρησιμοποιηθεί το Calrix. Το Calrix είναι ένα άχρωμο συνθετικό υγρό, χαμηλού μοριακού βάρους, το οποίο χρησιμοποιείται για προσδιορισμό διαβρωτικών αερίων και παρουσιάζει χημική συμβατότητα με χλωρίδια. Προχοΐδες γεμισμένες με ρευστό Calrix επιτρέπουν ο όγκος αερίου να μετρηθεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Η συσκευή μέτρησης είναι πολύ απλή στην χρήση της και δεν απαιτεί εκπαίδευση του προσωπικού. [20]



Εικόνα 9: Προχοΐδες πληρωμένες με υγρό Calrix.

#### 2) Ροόμετρο (Flow meter)

Η τεχνική αυτή, όπως και στην περίπτωση της προχοϊδας, στηρίζεται σε μέτρηση όγκου αλλά έχει το πλεονέκτημα της απευθείας μέτρησης του αερίου χρησιμοποιώντας ένα ροόμετρο αερίου (flow meter). Αποτελεί πολύ άμεση τεχνική και δίνει καλά αποτελέσματα όταν η συσκευή είναι βαθμονομημένη για το αναμενόμενο αέριο. Ωστόσο, αν παράγεται μίγμα αερίων, η βαθμονόμηση της συσκευής είναι πιο περίπλοκη και χρειάζεται προσεκτικός έλεγχος.

Η συσκευή αυτόματου ογκομετρητή MGC-1 γεμισμένου με υγρό Silox αποτελείται από μια ογκομετρική συσκευή και ένα αυτόματο ροόμετρο που περιλαμβάνει ένα κελί βυθισμένο σε συνθετικό έλαιο το οποίο συλλέγει το αέριο από την αντίδραση ανάμεσα σε δείγμα και νερό. Όταν ο όγκος του αερίου φθάνει τα 3,26 mL πραγματοποιείται ηλεκτρική καταγραφή. Κάθε φορά που φτάνει σε αυτή την τιμή, γίνεται η εγγραφή ενός επιπλέον όγκου. Το απελευθερωμένο αέριο διαφεύγει στον ανοιχτό αέρα από άλλο σωλήνα. Το κελί δεν είναι συμβατό με διαβρωτικά αέρια, καθώς κατασκευάζεται από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA).

Το υγρό που γεμίζει το κελί είναι ένα πολυδιμέθυλο-σιλοξάνιο με το όνομα "Silox" και διατίθεται από την εταιρεία RITTER. Υπάρχει ασυμβατότητα του Silox με τα χλωρίδια. Το λογισμικό καταγράφει κάθε σημείο προσαύξησης κάθε φορά που το κελί είναι υπερφορτωμένο. Η συσκευή παρέχει επίσης μια ψηφιακή απεικόνιση του συσσωρευμένου όγκου αερίου που καταγράφηκε με την πάροδο του χρόνου. Για να είναι ακριβής ο υπολογισμός της ροής αερίου που απελευθερώνεται, χρησιμοποιείται μόνο ο αθροιστικός όγκος αερίου που απελευθερώθηκε με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση αυτή, στο εγχειρίδιο λειτουργίας δεν διευκρινίζεται η μέθοδος απόδοσης του στιγμιαίου ρυθμού ροής που εμφανίζεται με υπολογισμό. Η χρήση της συσκευής είναι εύκολη και απαιτεί πολύ μικρό χρονικό διάστημα εκπαίδευσης.



Εικόνα 10: Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PMMA cell) γεμισμένος με υγρό Silox.

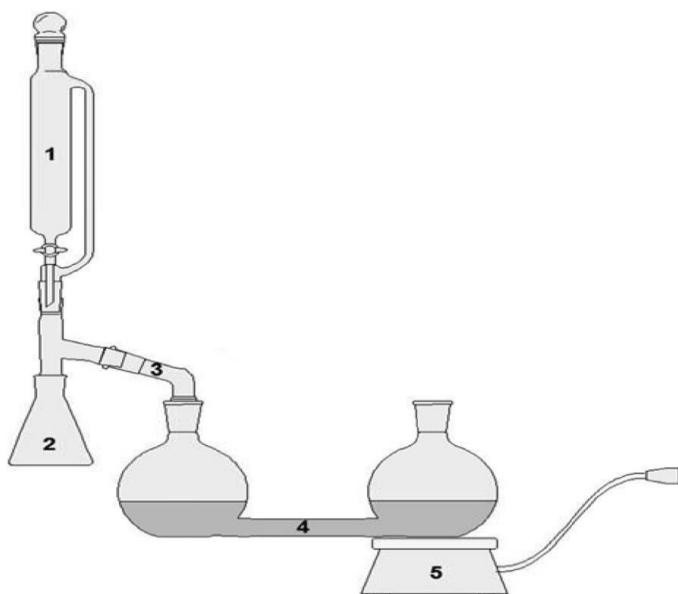
Ο ογκομετρητής MGC-1 (PVDF cell) γεμισμένος με υγρό Calrix είναι πανομοιότυπος με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω εκτός από το ότι το υλικό που αποτελεί το κελί, πολυφθοριούχο βινυλιδένιο (PVDF), είναι ανθεκτικό στα διαβρωτικά αέρια, ο βαθμονομημένος όγκος συσσώρευσης αερίων είναι ίσος με 2,98 mL και το υγρό που γεμίζει το κελί είναι το "Calrix" που διατίθεται επίσης από την εταιρεία RITTER. [21]



Εικόνα 11: Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PVDF cell) γεμισμένος με υγρό Calrix.

### 3) Βαρομετρική μέθοδος

Μία άλλη μέθοδος μέτρησης του παραγόμενου αερίου είναι η βαρομετρική. Η διάταξη αποτελείται από σταγονομετρική χοάνη με το νερό της αντίδρασης και κωνική φιάλη με το υπό εξέταση διάλυμα. Το δοχείο της αντίδρασης συνδέεται με το βαρόμετρο και η παραγωγή αερίου καθορίζεται από την εκτόπιση του νερού σε δύο συνδεδεμένες δεξαμενές που είναι μερικώς γεμισμένες με νερό. Η δεύτερη δεξαμενή βρίσκεται σε ισορροπία και είναι ανοικτή στην ατμόσφαιρα. Αν η αντίδραση προχωρήσει παράγεται το εύφλεκτο αέριο στην φιάλη και εξαπλώνεται στον ελεύθερο όγκο. Η πίεση αυξάνεται οδηγώντας σε εκτόπιση του νερού από την πρώτη δεξαμενή στην δεύτερη που βρίσκεται σε ισορροπία. Η μάζα μετράται κατά την διάρκεια του πειράματος. Από την αύξηση της μάζας εξαιτίας της εκτόπισης του νερού υπολογίζεται ο ρυθμός εκτόπισης αερίου. Για την ακρίβεια των μετρήσεων απαιτείται εύκαμπτη σύνδεση μεταξύ των δοχείων ώστε να μην διαταράσσει το ζύγισμα, η συσκευή να είναι στενή και να μην εμφανιστεί διαρροή. Η διάρκεια του πειράματος είναι περίπου δύο ώρες. Ωστόσο, υπάρχει ελάχιστο όριο για τον όγκο του αερίου που μπορεί να μετρηθεί. [20]



Εικόνα 12: Σχηματική διάταξη για το UN test N.5 με χοάνη σταγόνας (1), κωνική φιάλη (2), Σύνδεση μεταξύ αντίδρασης και βαρομετρικού τμήματος (3), συνδεδεμένων δεξαμενών νερού (4) και ισορροπία (5).



#### 4) Τεστ δυναμού βιολογικής παραγωγής μεθανίου (BMP test)

Η συσκευή «Automatic Methane Test Setup (AMPTSII)» της εταιρείας Bioprocess Control χρησιμοποιείται για δοκιμή σε ουσίες με σκοπό την ένδειξη της βιοαποικοδομησιμότητάς τους και της δυνατότητάς τους να παράγουν μεθάνιο μέσω αναερόβιας χώνευσης. Είναι, συνεπώς, μια μέθοδος βασισμένη στη μέτρηση του τελικού αερίου προϊόντος, σχεδιασμένη για βιομεθάνιο. Η συνήθης διαδικασία για τον προσδιορισμό της μεθανογόνου δραστηρότητας περιλαμβάνει τον εμβολιασμό ενός αριθμού φιαλιδίων που περιέχουν μια μικρή ποσότητα με αναερόβιο εμβόλιο, επώαση αυτών σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και προσδιορισμό του όγκου του απελευθερούμενου αερίου και την ανάλυση της σύνθεσης αερίου με τη χρήση αερίας χρωματογραφίας (GC). Αποτελείται από ένα θερμοστατικό λουτρό νερού, γυάλινα δοχεία που λειτουργούν ως αντιδραστήρες, κινητήρες, αναδευτήρες, σωληνάκια και βιδωτά πώματα (Εικόνα 13).



Εικόνα 13: Εξοπλισμός του BMP test

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι αποτελεί αυτοματοποιημένη διαδικασία ανάλυσης, παρέχει πολλαπλές θέσεις δειγμάτων, επιτρέποντας ταυτόχρονη ανάλυση παρτίδων σε διαφορετικούς χρόνους εκκίνησης και καταγράφει τα δεδομένα του συσσωρευμένου όγκου αερίου και του ρυθμού ροής σε πραγματικό χρόνο. Επιπλέον, γίνεται ρύθμιση θερμοκρασίας - αντιστάθμιση πίεσης. Μέσω της συσκευής αυτής δίνονται δεδομένα υψηλής ποιότητας για την εξαγωγή πληροφοριών της διαδικασίας και υπάρχει αυτόνομο όργανο με ενσωματωμένη λήψη δεδομένων. Η συντήρηση του δεν απαιτεί μεγάλο κόστος. [22]

### 2.3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Μια βαρομετρική προσέγγιση χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ρυθμού απελευθέρωσης αερίου σε μελέτη του Rosenberg. Συγκεκριμένα, μια μέθοδος βαθμονόμησης εισάγεται για πρώτη φορά για το UN Τεστ N.5 "Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό" με τη χρήση αντίδρασης που είναι γνωστό το παραγόμενο αέριο. Η αντίδραση του μαγνησίου με υδροχλωρικό οξύ πληρεί αυτή την απαίτηση αφού γίνεται πλήρης μετατροπή με απελευθέρωση αερίου υδρογόνου. Η διαδικασία βαθμονόμησης με υδροχλωρικό οξύ οδηγεί σε καλές τιμές με ακρίβεια 4% σε σύγκριση με το θεωρητικό αποτέλεσμα.

Παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή αερίου και ερευνήθηκαν είναι η μάζα του δείγματος και ο όγκος νερού και πραγματοποιήθηκαν για δείγματα μαγνησίου και αλουμινίου. Σχετικά με τη μάζα βρέθηκε ένα χαμηλό όριο ανίχνευσης των 0,5 g για το μαγνήσιο που αντιστοιχεί σε όγκο αερίου 3 ml. Για το αργίλιο, το σταθερό στρώμα οξειδίου που σχηματίστηκε φαίνεται να αναστέλλει την αντίδραση με το νερό με αποτέλεσμα να μετράμε μόνο όγκους αερίου κοντά στο χαμηλότερο όριο ανίχνευσης της συσκευής μας ανεξάρτητα από την αρχική μάζα. Σίγουρα αυτή η συσκευή δεν έχει βελτιστοποιηθεί για την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων αερίου. Αποδείχθηκε ότι στο τυπικό τεστ UN N.5 η συσκευή λειτουργεί καλά και τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα. [20]

Ο Janes[16] ασχολήθηκε με μια ανάλυση ευαισθησίας των κύριων παραμέτρων που επηρεάζουν τη μέτρηση της ροής αερίου που εκπέμπεται κατά τη διάρκεια τεστ ουσιών που πιθανόν να απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες όταν έρχονται σε επαφή με το νερό, σύμφωνα με τη μέθοδο UN N.5. Ο κύριος λόγος που δικαιολογεί την παρούσα έρευνα είναι ότι η μέτρηση των εκπεμπόμενων αερίων είναι εξαιρετικά κρίσιμη στην τελική ταξινόμηση των υλικών.

Χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα, σκόνη αλουμινίου και μαγνησίου με διάφορες παραμέτρους να λαμβάνονται υπόψη στη μελέτη. Αυτές είναι η μάζα δείγματος, η θερμοκρασία, η αναλογία μάζας σκόνης / υγρού, η χημική φύση και pH της υγρής φάσης (υδατικό μέσο), εσωτερικός όγκος της κωνικής φιάλης και της χοάνης. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας υπήρχε αύξηση του όγκου του παραγόμενου αερίου και στα δύο δείγματα. Στο αλουμίνιο αποδεικνύεται μεγαλύτερη απελευθέρωση σε μεγαλύτερη αναλογία νερού προς δείγμα ενώ στο μαγνήσιο δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στον μετρούμενο όγκο με δοκιμές σε διαφορετικές αναλογίες. Επιπλέον, στο αλουμίνιο η οξύτητα του μέσου αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης και παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση με σκόνη αλουμινίου είναι λιγότερο έντονη όταν χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό σε σύγκριση με τη χρήση απεσταγμένου νερού, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για τη σκόνη μαγνησίου. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι αυτές οι παράμετροι μπορεί να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο σε τέτοιο βαθμό ώστε να μεταβάλουν την τελική ταξινόμηση που προκύπτει από το τεστ. [23]

Σύμφωνα με επόμενη μελέτη του Janes[21], η επιλογή των καταλληλότερων τεχνικών μέτρησης ροής μέσω συσκευών για τον χαρακτηρισμό των δυνητικά επικίνδυνων χημικών ουσιών που εκπέμπουν εύφλεκτα ή τοξικά αέρια εξαιτίας της υδροδραστικότητάς τους είναι δύσκολη αλλά απαραίτητη για τη σωστή διαχείριση τέτοιων υλικών. Πραγματοποιήθηκε προσεκτική εξέταση τριών τέτοιων πιθανών μεθόδων. Πειράματα για συγκριτικά όρια δοκιμών και εγκυρότητας καθορίστηκαν και διεξήχθησαν για δύο γνωστές χημικές ουσίες που αντιδρούν με νερό: χλωριούχο αλουμίνιο και υδρίδιο του βοριονατρίου.

Πιο συγκεκριμένα, η εργασία αυτή αποσκοπούσε στον προσδιορισμό των μετρολογικών επιδόσεων τριών συσκευών μέτρησης ροής αερίου, στο πλαίσιο της ταξινόμησης ουσιών και μειγμάτων που εκπέμπουν επικίνδυνα αέρια όταν έρθουν σε επαφή με το νερό. Το πρωτόκολλο της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη αυτή ήταν μια παραλλαγή της δημοσιευμένης μεθόδου UN N.5 test. Μία σημαντική διαφορά στη διαδικασία είναι ότι δεν χρησιμοποιήθηκε σταγονομετρική χοάνη και αυτό το σύστημα μείωνε τον συνολικό ελεύθερο όγκο του συστήματος, άρα και τις αβεβαιότητες σχετικά με το μετρούμενο ρυθμό ροής αερίου λόγω της θερμικής διαστολής όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος ή η ατμοσφαιρική πίεση ποικίλλαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Οι τρεις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο MGC-1 μετρητής όγκου (PMMA cell) γεμισμένος με υγρό silox, ο

MGC-1 μετρητής όγκου (PVDF cell) γεμισμένος με Calrix υγρό και προχοΐδες με Calrix . Το πειραματικό πρόγραμμα αποτελούταν από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος στόχευε στην αξιολόγηση των μετρολογικών επιδόσεων με τη χρήση των τριών συσκευών μέτρησης όγκου που επιλέχθηκαν κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ροής υδρογόνου ή αέρα και στην ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις γνωστές σταθερές ροές. Σε ένα δεύτερο στάδιο, αυτές οι συσκευές ελέγχθηκαν υπό συνθήκες λειτουργίας για τη μέτρηση του όγκου του υδροχλωρικού οξέος ή του υδρογόνου που παράχθηκε από αντιδράσεις μεταξύ ύδατος και χλωριούχου αργιλίου και βοροϋδριδίου του νατρίου αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων όγκου και ροής υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα δημοσιευμένα δεδομένα για τα ίδια προϊόντα, τα οποία χρησιμοποίησαν διαφορετικές συνθήκες δοκιμής. Γενικά, η διαφορά μεταξύ του μετρούμενου και του στοχευόμενου ρυθμού ροής στόχου ήταν υψηλότερη όταν ο ρυθμός ροής ήταν χαμηλός. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε διαρροή που βρίσκεται στις συνδέσεις μεταξύ των διαφορετικών μέρων του συστήματος μέτρησης. Οι προχοΐδες με υγρό Calrix υπερεκτιμούν τον ρυθμό ροής αερίου κατά περίπου 10% για πολύ μικρούς ρυθμούς ροής. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με το υψηλό ιξώδες του ρευστού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προτεινόμενη μέθοδος και οι τρεις επιλεγμένες μέθοδοι μέτρησης παρέχουν επαρκή ακρίβεια και πιστότητα στην απελευθέρωση ροής αερίου. Επιπλέον, η χρήση του προτεινόμενου εναλλακτικού πρωτοκόλλου, με βάση την αρχή αντίδρασης σε ατμοσφαιρική πίεση σε περιβάλλον σταθερής πίεσης, αποφεύγει την πιθανή επίδραση της πίεσης επί του ρυθμού αντίδρασης του υλικού που δοκιμάστηκε με νερό όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αυξημένη πίεση.[21]

## 2.4 Προέλευση Αποβλήτων

Η προέλευση των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης της διαχείρισης τους. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι παραγωγικές διαδικασίες από τις οποίες προήλθαν.

### Εξαντλημένοι καταλύτες I –II-III-IV-V– VI

Ένας καταλύτης θεωρείται εξαντλημένος όταν η καταλυτική ενεργότητα ή /και εκλεκτικότητα φθίνει με την πάροδο του χρόνου λόγω απόφραξης, δηλητηρίασης, θερμικής αποικοδόμησης και πυροσυσσωμάτωσης [24, 25]. Στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου, οι καταλύτες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο συνεισφέροντας στη βελτίωση της αποδοτικότητας της διεργασίας προσφέροντας, έτσι, καύσιμα και άλλες χημικές ουσίες, σύμφωνα με τις επιθυμητές προδιαγραφές των προϊόντων για κατανάλωση.[25]

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως κατά την διύλιση του πετρελαίου χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες:

- τους στερεούς καταλύτες, οι οποίοι με τη σειρά τους διακρίνονται σε αυτούς που περιέχουν ευγενή και μη ευγενή μέταλλα
- τους όξινους υγρούς καταλύτες (χρησιμοποιούνται κατά την αλκυλίωση των ολεφινών), όπως το υδροφθόριο και το θειικό οξύ.

Στους στερεούς καταλύτες, η καταλυτικά ενεργός φάση συνδυάζεται με ένα στερεό υπόστρωμα-φορέα το οποίο μπορεί να είναι  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ , ζεόλιθοι κ.α. Οι βασικές χημικές καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα διυλιστήριο είναι [26]:

- η αναμόρφωση (reforming),
- η καταλυτική πυρόλυση (catalytic cracking),
- η υδρογονοκατεργασία (hydroprocessing) αποτελούμενη από τις υδρογονοεπεξεργασία (hydrotreating) και υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking)
- η αλκυλίωση (alkylation)

Από τις παραπάνω διεργασίες οι εξαντλημένοι καταλύτες που προκύπτουν κατά την υδρογονοκατεργασία αν και αποτελούν περίπου το 2% της συνολικής ποσότητας καταλυτών, ποσοστό το οποίο εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 150000-170000 τόνους / έτος, θα συνεχίσουν να αυξάνονται, καθώς κατασκευάζονται νέες μονάδες υδρογονοκατεργασίας[27]. Οι καταλύτες αυτοί εμφανίζουν επικίνδυνες ιδιότητες που σχετίζονται με τις HP3 και HP12 όπως αυτοθέρμανση, αυτανάφλεξη και έκλυση τοξικών αερίων σε επαφή με το νερό, με πιο συχνή την απελευθέρωση υδρόθειου, υδροκυανίου και αμμωνίας[25]. Επιπλέον, μέρος της υδρογονοκατεργασίας αποτελούν η υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization - HDS) για απομάκρυνση θείου από θειούχες ενώσεις με έκλυση υδρόθειου και η υδρογονοαπομετάλλωση (hydrometallization - HDM) για απομάκρυνση μετάλλων και προσρόφηση τους στον καταλύτη[28].

Οι υπό εξέταση εξαντλημένοι καταλύτες αποτελούν απόβλητα που εισάγονται από διυλιστήρια της Μέσης Ανατολής. Ωστόσο, η ακριβής παραγωγική διαδικασία από την οποία έχει προέλθει κάθε ένας από αυτούς δεν είναι γνωστή. Η μελέτη των ιδιοτήτων των καταλυτών I και II στην παρούσα εργασία κατέστησε απαραίτητη την περαιτέρω διερεύνησή τους. Μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτινών X (XRD), προσδιορίστηκε στον εξαντλημένο καταλύτη I ύπαρξη πυρροτιτή, και τροϊλιτή και στον καταλύτη II πυρροτιτή, κορούνδιου και άλλων ενώσεων αργιλίου με οξυγόνο. Από τις χημικές αναλύσεις στις οποίες υποβλήθηκαν βρέθηκαν, επίσης, πολύ μεγάλα ποσοστά θείου, 17400 mg/Kg στον καταλύτη I και 33900 mg/Kg στον καταλύτη II, και μετάλλων όπως νικέλιο, μαγγάνιο, χαλκό και χρώμιο. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, εκτιμάται ότι ο εξαντλημένος καταλύτης I και II προέρχεται από διεργασίες απομετάλλωσης και αποθείωσης, παρουσία υδρογόνου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι διεργασίες αυτές αποσκοπούν στην καταλυτική σταθεροποίηση προϊόντων πετρελαίου και την απομάκρυνση ενώσεων θείου και ιχνών μετάλλων μέσω της αντίδρασης με υδρογόνο. Εφαρμόζεται σε πολλά κλάσματα από την νάφθα έως το υπόλειμμα απόσταξης. Ο δεσμός του θείου με τον άνθρακα διασπάται από τον καταλύτη, ώστε το θείο να μπορεί να αντιδράσει με το υδρογόνο προς σχηματισμό υδρόθειου, ενώ τα μέταλλα παραμένουν στην επιφάνεια του καταλύτη[29]. Μια ευρέως εφαρμόσιμη πρακτική τελικής διάθεσης των εξαντλημένων καταλυτών είναι η εναπόθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής ή η προσωρινή αποθήκευσή τους σε ορυχεία [26], πρακτική που όμως δεν θεωρείται περιβαλλοντικά ορθή αφού μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση των υπόγειων υδάτων. Επιπλέον, σε ερευνητικό επίπεδο η αναγέννηση των εξαντλημένων καταλυτών θεωρείται εφικτή και ορθή περιβαλλοντικά λύση [25,30]. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας εξετάστηκε η δυνατότητα ασφαλούς διάθεσης τους προς παραγωγή στερεής εναλλακτικής πρώτης ύλης.

### **Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας I**

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας I προέρχεται από βιομηχανία που δραστηριοποιείται στον Ελλαδικό χώρο για την παραγωγή δοχείων τροφίμων και αναψυκτικών από φύλλα αλουμινίου. Για την κατασκευή των δοχείων αλουμινίου (δοχεία δύο τεμαχίων) ακολουθείται η τεχνική DWI (drawn and wall ironed), όπου σχηματίζεται αβαθές κύπελλο του οποίου τα

τοιχώματα “σιδερώνονται” περνώντας από διαδοχικά περιστρεφόμενα ράουλα μειούμενης διαμέτρου ώστε το τελικό τους πάχος είναι περίπου το 1/3 του αρχικού και το ύψος του δοχείου υπερδιπλάσιο της διάμετρο. Λάδι ή άλλα λιπαντικά χρησιμοποιούνται στη διαδικασία για τη μείωση των μηχανικών δυνάμεων στις μήτρες D & I [32]. Η κατασκευή των δοχείων γίνεται με τροφοδοσία ολόκληρου του επιχρισμένου φύλλου σε κοπτικό/πρέσα από όπου κόβονται στρογγυλά κομμάτια και διαμορφώνονται με πρεσάρισμα /εξέταση [33]. Τα χρησιμοποιούμενα λιπαντικά εφαρμόζονται πάνω στην τραχιά επιφάνεια κατά τη διάρκεια της λειτουργίας D & I για να εξαλειφθεί η απόφραξη των μήτρων και να ελαχιστοποιηθεί η ρηγμάτωση του μετάλλου. Στη συνέχεια τα δοχεία αλουμινίου διέρχονται από την μονάδα απολίπανσης προς απομάκρυνση των ελαίων που έχουν προέλθει κατά την διαδικασία κοπής και τέλος οι μεταλλικές συσκευασίες ξηραίνονται ώστε να ακολουθήσει η χρήση των εσωτερικών και εξωτερικών επιχρισμάτων [32]. Ο ρόλος των επιχρισμάτων είναι να προστατεύουν ή/και να διακοσμήσουν το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζονται και επιλέγονται ανάλογα με την χρήση του τελικού προϊόντος. Πολλές φορές επιλέγονται για προστασία του περιεχομένου τους από τυχόν μεταναστεύσεις ή για προστασία της συσκευασίας από περιβαλλοντικούς κινδύνους, αλλά και ως πρώτο υπόστρωμα πριν την κυρίως εκτύπωση, ώστε τα χρώματα που θα εκτυπωθούν στη συνέχεια να φαίνονται καλύτερα [33].

Τα υδατικά εκπλύματα που προκύπτουν κατά την παραγωγική διαδικασία των δοχείων αλουμινίου περιέχουν αραιό διάλυμα θειικού οξέος για την απομάκρυνση της ελαιώδους φάσης και αραιό διάλυμα υδροφθορικού οξέος για την απομάκρυνση των ρινισμάτων αλουμινίου. Τα υδατικά εκπλύματα αποτελούν απόβλητα της διαδικασίας και οδηγούνται προς φυσικοχημική επεξεργασία. Η φυσικοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει τη ρύθμιση του pH σε αλκαλικά επίπεδα με διάλυμα σόδας και τη χρήση πολυηλεκτρολύτη – κροκιδωτικών από τα οποία προκύπτει και η εξεταζόμενη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας I.

### **Σκόνη επεξεργασίας αερίων**

Η σκόνη επεξεργασίας αερίων προέρχεται από βιομηχανία ανακύκλωσης αλουμινίου στην Ελλάδα. Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος για τον καθαρισμό των καυσαερίων από τους κλιβάνους τήξης είναι η τεχνική ξηρής προσρόφησης HCl και HF, καθώς και η συγκράτηση VOCs και διοξινών με χρήση σακκόφιλτρων [34]. Πρόκειται για διατάξεις διήθησης αερίων μέσω υφασμάτων ινών που χρησιμοποιούνται για την ξηρή απομάκρυνση σωματιδίων και παρουσιάζουν υψηλή απόδοση της τάξης του 99% ενώ μπορούν να συγκρατήσουν σωματίδια διαμέτρου μέχρι και 1 μm. Εφαρμόζονται, ως 2ο στάδιο απομάκρυνσης σωματιδίων μετά από κυκλώνες, σε διεργασίες διακίνησης υλικών, θραύσης ή άλεσης ή λειοτριβήσης στερεών α' υλών, επικάλυψης και φινιρίσματος τελικών προϊόντων, για πνευματική μεταφορά α' υλών και προϊόντων καθώς και σε απαέρια κλιβάνων και ξηραντήρων. Ως ροφητικό μέσο χρησιμοποιείται είτε ένυδρος ασβέστης είτε η σκόνη αλούμινας που παράγεται από τους περιστροφικούς φούρνους και κυκλοφορεί στη ροή των καυσαερίων εντός σακκοφίλτρων [35].

### **Καύσιμα απόβλητα από απορρίμματα**

Τα καύσιμα απόβλητα από απορρίμματα προέρχονται από βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου που δραστηριοποιείται στον ελληνικό χώρο. Το απόβλητο είναι μίγμα από Rdf

(Refuse-derived fuel) και χώμα που προήλθε από την απόφραξη σωληνώσεων που οδηγούν στην τροφοδοσία εναλλακτικών καυσίμων και εναλλακτικών πρώτων υλών.

### **Χώμα**

Το χώμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από εκσκαφές που έχουν πραγματοποιηθεί στον ελλαδικό χώρο, προς σταθεροποίηση των αποβλήτων που εμφανίζουν συμπεριφορά self-heating και δεν αποτελεί απόβλητο.

### **Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας II**

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας II προέρχεται από Ελληνική βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου στον τομέα της έλασης. Πρόκειται για την παραγωγή προϊόντων αλουμινίου μετά από βιομηχανική επεξεργασία πλακών αλουμινίου. Τα φύλλα αλουμινίου προκειμένου να απομακρυνθούν τα λάδια ελάσεως καθώς και άλλοι πιθανοί ρύποι από την επιφάνεια τους, ψεκάζονται με αραιό υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και υδροφθορίου. Στη συνέχεια το φύλλο εμβαπτίζεται σε διαδοχικά μπάνια με νερό ώστε να ξεπλυθεί. Όλα τα νερά από τα πλυσίματα καθώς και το όξινο διάλυμα οδηγούνται σε δεξαμενή φυσικοχημικής επεξεργασίας όπου λαμβάνει χώρα εξουδετέρωση με υδροξείδιο του ασβεστίου, ενώ χρησιμοποιείται κροκιδωτικό για την καθίζηση και ενεργός άνθρακας για τη δέσμευση των ελαίων. Η προκύπτουσα από την παραπάνω διαδικασία λάσπη, οδηγείται σε φιλτράτρεσσα και κλίνη ξήρασης ώστε να μειωθεί η υγρασία της και εν συνεχεία να ενσακκιστεί σε big-bags χωρητικότητας 1000 lt[36].

### **Σκόνη φίλτρων**

Η σκόνη φίλτρων προέρχεται από μονάδα αποκονίωσης εταιρείας επεξεργασίας αποβλήτων. Η αποκονίωση ανήκει στις τεχνικές επεξεργασίας αέριων ρύπων για την συγκράτηση αιωρούμενης σκόνης που δημιουργείται στις διάφορες διεργασίες μιας βιομηχανίας. Σκοπός της αποκονίωσης είναι ο καθαρισμός των απαερίων με συγκράτηση της σκόνης πριν την εκπομπή τους στο περιβάλλον. Με φυγοκεντρικούς ανεμιστήρες η σκόνη οδηγείται σε σακκόφιλτρα δόνησης (shaker-cleaned). Τα φίλτρα είναι κατασκευασμένα από πλεκτό ύφασμα ώστε να αντίστανται στην κάμψη και την ένταση κατά την διάρκεια της δόνησης[37]. Η σκόνη που συλλέγεται από τα φίλτρα επιστρέφει στην παραγωγική διαδικασία για χρήση.

### **Πυροφορικά υλικά**

Τα πυροφορικά υλικά προέρχονται από διυλιστήριο στον ελλαδικό χώρο. Όταν η ατμόσφαιρα περιέχει αέριο υδρόθειο και είναι απαλλαγμένη από οξυγόνο τότε το οξείδιο του σιδήρου (σκουριά) μετατρέπεται σε θειούχο σίδηρο. Όταν κατόπιν ο θειούχος σίδηρος εκτεθεί σε ατμοσφαιρικό αέρα, οξειδώνεται πάλι σε οξείδιο του σιδήρου και ελευθερώνει θείο ή διοξείδιο του θείου. Αυτή η οξείδωση συνοδεύεται από παραγωγή θερμότητας. Η γρήγορη εξώθερμη οξείδωση που συνοδεύεται από πυράκτωση λέγεται πυροφορική οξείδωση. Ο πυροφορικός θειούχος σίδηρος, δηλαδή ο θειούχος σίδηρος που έχει την

ικανότητα να υποστεί πυροφορική οξείδωση στον ατμοσφαιρικό αέρα, μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη εύφλεκτων μιγμάτων αερίων υδρογονανθράκων και ατμοσφαιρικού αέρα[38]. Τα συγκεκριμένα απόβλητα χαρακτηρίστηκαν ως πυροφορικά υλικά από τον παραγωγό τους, εντούτοις δεν εμφάνισαν πυροφορικότητα αλλά αυτοθέρμανση. Ο έλεγχος της πυροφορικότητας και αυτοθέρμανσης έγινε όπως ορίζεται από τα Ηνωμένα Έθνη με το εγχειρίδιο «UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods» και συγκεκριμένα της δοκιμής «Test N.4: Μέθοδος δοκιμής για αυτοθερμαινόμενες ουσίες».

## **Απόβλητα φίλτρων II**

Προέρχονται από βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου. Κατά το στάδιο της έλασης του αλουμινίου, στα τμήματα ψυχρής έλασης και foilstock χρησιμοποιούνται ως βοηθητικές ύλες μη πτητικά λιπαντικά έλασης απαραίτητα για την λίπανση, καθαρισμό και ψύξη των ρολών/φύλλων αλουμινίου. Τα λιπαντικά έλασης κατά τη χρήση τους επιβαρύνονται με ξένες ύλες (μέταλλα, σκόνη, ορυκτέλαια κ.α.) και υγρασία και για το λόγο αυτό πρέπει να συλλέγονται και να καθαρίζονται πριν ξαναχρησιμοποιηθούν. Για τον καθαρισμό τους, λειτουργούν συστήματα φίλτρανσης λιπαντικών έλασης. Κοντά σε κάθε έλαστρο βρίσκεται ένα σύστημα δύο δεξαμενών (καθαρή και ακάθαρτη) όπου ανακυκλοφορούν τα λιπαντικά έλασης. Από τη ακάθαρτη δεξαμενή το χρησιμοποιημένο λιπαντικό οδηγείται στο σύστημα φίλτρανσης του ελάστρου. Εκεί, σε δεξαμενή με σύστημα ανάδευσης προστίθεται διατομική γη (χώρα φίλτρανσης- πυριτικό ιζηματογενές πέτρωμα κυρίως από τα απολιθωμένα σκελετικά υπολείμματα μονοκύτταρου φωτοσυνθετικού φυτού)[39], όπου κατόπιν ανάδευσής της με το λιπαντικό έλασης, για την αφαίρεση των ξένων ουσιών, οδηγείται σε φίλτρο πίεσης. Ως μέσο φίλτρανσης χρησιμοποιείται μεμβράνη πολυαιθυλενίου με συγκεκριμένη διαπερατότητα που επιτρέπει τη διέλευση του λιπαντικού αλλά συγκρατεί τη διατομική γη και τις ξένες ουσίες του λιπαντικού. Το φίλτρο μαζί με τη διατομική γη αποτελούν το απόβλητο που χρησιμοποιείται [39].

## **Ξύλα με επικίνδυνες ουσίες**

Το συγκεκριμένο απόβλητο αποτελείται από ξύλινες κολώνες εμποτισμένες με κρεόσωτο. Το κρεόσωτο χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και παρασιτοκτόνο για την προληπτική προστασία ξύλου, κυρίως σε στύλους φωτισμού και τηλεφωνίας, καθώς και ως σιδηροδρομικός στρωτήρας. Το κρεόσωτο είναι μείγμα εκατοντάδων ενώσεων και περιέχει κυρίως πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). Ορισμένοι PAHs, όπως το ανθρακένιο, το φλουορανθένιο, το φαινανθρένιο και το πυρένιο έχουν κριθεί ως ανθεκτικοί, βιοσυσσωρεύσιμοι και τοξικοί. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και τα φυσικά οικοσυστήματα[40,41].

## **Πριονίδι**

Το πριονίδι είναι το απόβλητο που προκύπτει κατά την κοπή ή το πλασάρισμα του ξηρού ξύλου και των παράγωγων του. Παράγεται κατά τις διαδικασίες πρωτογενούς και δευτερογενούς επεξεργασίας του ξύλου από όπου προκύπτουν πολύ μικρά ξέσματα, σχεδόν σε μορφή σκόνης ξύλου. Το πριονίδι αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων υλικών όπως μοριοσανίδες, ινοσανίδες, ράφια και εναλλακτικών καυσίμων. Το πριονίδι που

χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία έχει συλλεχθεί από επιπλοποιία και βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου της χώρας[42].

### **Σκόνη φίλτρων I και II**

Η σκόνη φίλτρων αποτελεί απόβλητο εργοστασίου έλασης αλουμινίου στη Μέση Ανατολή (Μπαχρέιν). Δεν υπάρχουν διαθέσιμα από τον παραγωγό του αποβλήτου στοιχεία με την παραγωγική διαδικασία προέλευσης του αποβλήτου. Εκτιμάται ότι θα ακολουθούνται αντίστοιχες διαδικασίες με την διαδικασία που αναφέρεται παραπάνω για τα «Απόβλητα φίλτρων II»

### **Στερεό εναλλακτικό καύσιμο**

Το στερεό εναλλακτικό καύσιμο προέρχεται από βιομηχανία επεξεργασίας αποβλήτων στον ελλαδικό χώρο. Το στερεό εναλλακτικό καύσιμο παράγεται με μηχανική κατεργασία αποβλήτων με θερμογόνο δύναμη. Οι κύριες διαδικασίες που ακολουθούνται είναι ο προτεμαχισμός, μαγνητικός διαχωρισμός και ο τεμαχισμός[43].

### **Ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου**

Τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου προέρχονται από βιομηχανία ανακύκλωσης αλουμινίου που δραστηριοποιείται στον ελλαδικό χώρο. Τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου προκύπτουν από την ανάκτηση αλουμινίου από λευκές σκωρίες και πρώτες ύλες χαμηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνιο και σχηματίζονται στον περιστροφικό φούρνο τήξης. Στη σκωρία αλουμινίου προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων Χ νιτρίδιο αργιλίου, σπινέλιο και νιτρίδιο οξειδίου του αργιλίου. Για το συγκεκριμένο απόβλητο μελετήθηκε εκτενώς η συμπεριφορά του όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό.



### 3. Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Αναλυτικές μέθοδοι

Η δειγματοληψία των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα ΕΛΟΤ EN 14899 «Χαρακτηρισμός αποβλήτων: Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών – Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας» και LAGA PN98 «Κατευθυντήριες διαδικασίες για φυσικές, χημικές και βιολογικές δοκιμές αποβλήτων ως προς την ανάκτηση και την απόθεση τους». Στη συνέχεια, για την προετοιμασία των εργαστηριακών δειγμάτων ακολουθήθηκε το πρότυπο EN 15443. Τα υπό εξέταση απόβλητα ταξινομήθηκαν σε δυο βασικές κατηγορίες τα οργανικά και τα ανόργανα απόβλητα. Η θερμoγόνος δύναμη αποτέλεσε κριτήριο ταξινόμησης των αποβλήτων στις προαναφερθείσες κατηγορίες. Η μείωση της μάζας του δείγματος έγινε με την τεχνική του τετραμερισμού (quartering). Για την διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε μείωση μεγέθους των οργανικών δειγμάτων με τον μύλο της Retsch (cutting mill SM 300) και λειοτρίβηση των ανόργανων δειγμάτων με τον δισκόμυλο της Siebtechnik, επιτυγχάνοντας καλή ομοιογένεια των δειγμάτων. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν κυρίως πρότυπα για στερεά ανακτώμενα καύσιμα καθώς και πρότυπα για χαρακτηρισμό αποβλήτων, αφού στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η δυνατότητα αξιοποίησής των αποβλήτων είτε ως εναλλακτικό καύσιμο είτε ως εναλλακτική πρώτη ύλη. [44], [45], [46]

Ειδικότερα, στους παρακάτω πίνακες (3 και 4) παρουσιάζονται οι παράμετροι που εξετάστηκαν και για τις δύο κατηγορίες αποβλήτων καθώς και τα αντίστοιχα πρότυπα ανάλυσης που ακολουθήθηκαν.

Πίνακας 3. Πρότυπα ανάλυσης του οργανικών αποβλήτων

Παράμετρος	Πρότυπο ανάλυσης
Υγρασία με απόσταξη	ASTM D95
Τέφρα	EN 15403
Πτητικά	EN 15402
Φαινόμενη πυκνότητα	EN 15401
Θερμoγόνος δύναμη	CEN/TS 16023
Μέταλλα(As, Cd,Co,Cr,Cu,Hg,K,Mn,Na,Ni,P,Pb,Sb,Tl,V,Zn)	EPA 200.7
F, Cl, S	EPA 9056A
PH (10% υδατικό δ/μα)	EPA 9045D

Πίνακας 4. Πρότυπα ανάλυσης των ανόργανων αποβλήτων

Παράμετρος	Πρότυπο ανάλυσης
Στερεό υπόλειμμα	ΑΡΗΑ 2540Β
Ολικός οργανικός άνθρακας	EN 13137
Απώλεια πύρωσης	EN 196-8
Οξειδία (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,SiO,CaO,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO,K <sub>2</sub> O,Na <sub>2</sub> O)	LiM/LiT/LiBr fusion
Μέταλλα(As, Cd,Co,Cr,Cu,Hg,Mn,Ni,Pb,Sb,Se,Tl,V,Zn,Te,S,P)	EPA 200.7
Cl	EN 196-8
PH (10% υδατικό δ/μα)	EPA 9045D
Ειδικό βάρος	

### 3.1.1 Πειραματική διάταξη προκατεργασίας δειγμάτων

#### Τετραμερισμός

Ο τετραμερισμός αποτελεί την διαδικασία ομογενοποίησης του αρχικού δείγματος και εν συνεχεία επαναλαμβανόμενης διαίρεσής του σε μικρότερες ποσότητες, μέχρις ότου ληφθεί το επιθυμητό μέγεθος δείγματος. Η διαδικασία πραγματοποιείται είτε μηχανικά είτε χειροκίνητα. Η συνήθης πρακτική είναι για χονδρόκοκκα αδρανή μεγίστου κόκκου έως 1/2 in (12,5 mm) να χρησιμοποιούνται μηχανικοί διαχωριστές ενώ για χονδρόκοκκα αδρανή μεγίστου κόκκου 3/8 in (9,5 mm) και για λεπτόκοκκα αδρανή η διαδικασία να γίνεται χειροκίνητα. Κατά την προκατεργασία των εργαστηριακών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τεχνικές.

Κατά τον μηχανικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκαν τετραμεριστήρες της Controls (riffle splitters, Εικόνα 14 & Εικόνα 15) με σταθερά και μεταβλητά ανοίγματα. Οι τετραμεριστήρες σταθερών ανοιγμάτων είναι κατάλληλοι για λεπτόκοκκα αδρανή. Σε αυτά αδειάζεται το εργαστηριακό δείγμα και κατανέμεται, κατά το δυνατόν ισόποσα, σε δύο υποκείμενους υποδοχείς. Εν συνεχεία το υλικό του ενός υποδοχέα απορρίπτεται ενώ αυτό του άλλου επανατροφοδοτείται στον τετραμεριστήρα για περαιτέρω μείωση.

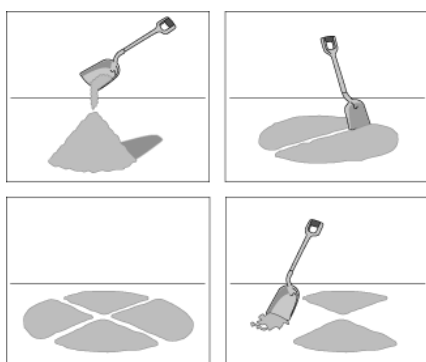
Ο χειροκίνητος διαχωρισμός (Εικόνα 16) γίνεται με χρήση κατάλληλων εργαλείων όπως σπάτουλες, φτυάρια και συχνά ειδικούς καμβάδες. Κατά τη χειροκίνητη διαδικασία ομογενοποιείται το δείγμα επισταμένως. Σχηματίζεται με αυτό ένας κώνος με εναπόθεση υλικού από τη βάση στην κορυφή. Ακολούθως και με κατακόρυφη πίεση στην κορυφή, επιπεδώνεται ο κώνος σε δίσκο ομοιόμορφου πάχους. Ο δίσκος χαράζεται με δύο κάθετες διαμέτρους. Δύο αντιδιαμετρικά τμήματα απομακρύνονται ενώ τα δύο εναπομείναντα ομογενοποιούνται για τη συνέχιση μείωσης της μάζας.



Εικόνα 14: Τετραμεριστήρας με σταθερά ανοίγματα



Εικόνα 15: Τετραμεριστήρας με μεταβλητά ανοίγματα



Εικόνα 16: Χειροκίνητος διαχωρισμός

### Ξήρανση

Την διαδικασία του τετραμερισμού ακολουθεί η διαδικασία ξήρανσης των δειγμάτων σε κλίβανο ξήρανσης UN 110 της Memmert στους 105° C μέχρι σταθεροποίησης μάζας.



Εικόνα 17: Κλίβανος ξήρανσης UN 110 Memmert

## Κονιορτοποίηση

Η κονιορτοποίηση είναι η διαδικασία όπου ένα συμπαγές υλικό μετατρέπεται σε σκόνη εξασφαλίζοντας υψηλή ομοιογένεια των υλικών. Για την επεξεργασία των ανόργανων απόβλητων χρησιμοποιήθηκε δονητικός δισκόμυλος της Siebtechnik. Η λειτουργία του μύλου στηρίζεται στην περιστροφή δακτυλίου στο εσωτερικό κλειστού δοχείου. Για λειτουργία διάρκειας άνω των τριών λεπτών επιτεύχθηκε διάμετρος σωματιδίων των αποβλήτων  $180\mu\text{m} < d < 600\mu\text{m}$ .



Εικόνα 18: Εξαρτήματα συσκευής κονιορτοποίησης



Εικόνα 19: Συσκευή κονιορτοποίησης

## Τεμαχισμός

Για την διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε μηχανική κατεργασία (τεμαχισμός) των σωματιδίων των οργανικών δειγμάτων με τον εργαστηριακό περιστροφικό μύλο της Retsch (cutting mill SM 300) και το μέγεθος των σωματιδίων μειώθηκε κάτω από 4mm



Εικόνα 20. Cutting mill SM 300

## Κοκκομετρία

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας χρησιμοποιήθηκε κυκλικό δονητικό κόσκινο της Retsch (vibratory sieve shaker AS 200), το οποίο κατανέμει τα σωματίδια σε διαφορετικές ομάδες μεγέθους σωματιδίων. Το AS 200 αποτελεί συσκευή που χρησιμοποιεί την βαρύτητα για διαχωρισμό και δονείται σε κάθετη κίνηση. Τα μηχανικά μέρη, ο ρυθμιστής της ηλεκτρομαγνητικής κίνησης με το σύστημα διπλού ελατηρίου και ο ηλεκτρονικός ρυθμιστής είναι τοποθετημένα σε βάση ανοξείδωτου χάλυβα. Το σετ κόσκινων διαμέτρου 200 mm προσαρμόζεται στο πιάτο δόνησης και στερεώνεται με αποσπώμενη ασφάλιση.



Εικόνα 21. Sieve shaker AS 200

### 3.1.2 Προσδιορισμός υγρασίας με απόσταξη

Ο προσδιορισμός της υγρασίας για τα οργανικά απόβλητα πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D95. Το δείγμα υπό ανάλυση θερμαίνεται παρουσία ισοοκτανίου, το οποίο συναποσπάει με το περιεχόμενο στο δείγμα νερό. Στη συνέχεια, οι συμπυκνωμένοι ατμοί συλλέγονται σε βαθμονομημένη παγίδα, όπου και διαχωρίζονται. Η ανώτερη στοιβάδα είναι η στοιβάδα του διαλύτη, ενώ η κατώτερη στοιβάδα είναι του νερού. Η % περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\% (v/m)\text{Υγρασία} = \frac{\text{Όγκος νερού στην παγίδα, ml}}{\text{Βάρος δείγματος, g}} \quad [47]$$

### 3.1 3 Στερεό υπόλειμμα

Στην περίπτωση των ανόργανων υλικών η υγρασία απομακρύνεται με θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  μέχρι σταθεροποίησης της μάζας. Η διαδικασία αυτή καλείται ξήρανση και γίνεται σε κλίβανο, το στερεό που απομένει αποτελεί το στερεό υπόλειμμα. Το % στερεό υπόλειμμα του δείγματος υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\% \text{ Στερεό υπόλειμμα} = \frac{\text{Μάζα δείγματος μετά την ξήρανση, g}}{\text{Μάζα δείγματος πριν την ξήρανση, g}} * 100 \quad [48]$$

### 3.1. 4 Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός pH καταδεικνύει τις όξινες ή αλκαλικές ιδιότητες ενός δείγματος. Σύμφωνα με την EPA 9045D, η μέτρηση του pH γίνεται ηλεκτρομετρικά, με τη χρήση ενός ηλεκτροδίου συνδυασμού (συνδυασμός γυάλινου ηλεκτροδίου με ηλεκτρόδιο αναφοράς). Η βασική αρχή του ηλεκτρομετρικού προσδιορισμού pH είναι ο προσδιορισμός της πραγματικής συγκέντρωσης ελεύθερων ιόντων υδρογόνου ενός δείγματος, η οποία προσδίδει τις όξινες ή αλκαλικές ιδιότητες στο δείγμα. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση pH-μέτρου της Metrohm. Για τον προσδιορισμό του pH των αποβλήτων (στερεά, λάσπες) παρασκευάζεται διάλυμα 10%κ.β., το οποίο αναδεύεται για 1h και στην συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία για 1 h. Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιείται στην υδατική φάση του διαλύματος[49].

### 3.1.5 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτική εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)

Η μέθοδος EPA200.7 εφαρμόζεται και θεωρείται κατάλληλη για τον προσδιορισμό μετάλλων σε υδατικά δείγματα, ανόργανες λάσπες, λάσπες βιολογικού καθαρισμού, εδαφικά δείγματα και στο στερεό εναλλακτικό καύσιμο. Τα δείγματα, κατάλληλα επεξεργασμένα, εκνεφώνονται και μεταφέρονται στο πυρσό του πλάσματος. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος,  $(>6000^\circ\text{C})$  οι πυρήνες των ατόμων "διεγείρονται" και εκπέμπουν ενέργεια σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος το καθένα. Η ενέργεια αυτή «καταγράφεται» από τα οπτικά συστήματα του μηχανήματος και ποσοτικοποιείται μέσω λογισμικού. Για τον προσδιορισμό

των μετάλλων τα δείγματα πρέπει να είναι σε μορφή διαλυμάτων. Η επεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την χώνευση με βασιλικό νερό (aqua regia) για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Te, Tl, V, Zn) και την σύντηξη για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, & Si), τα οποία στην συνέχεια εκφράζονται σε οξείδια. Το διάλυμα βασιλικού νερού αποτελείται από τρία μέρη υδροχλωρίου προς ένα μέρος νιτρικού οξέος. Η σύντηξη των δειγμάτων πραγματοποιείται με την συσκευή αυτόματης σύντηξης της Claisse Fluxer (Εικόνα..) και την χρήση flux και lithium borate (LiM/LiT/LiBr)[50, 51].



Εικόνα 22: Συσκευή σύντηξης Claisse Fluxer

### 3.1.6 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα γίνεται με την χρήση αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer). Σύμφωνα με την EN13137, πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο από την διαφορά του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (IC), οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά. Το δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται) στο σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο (οξυγόνο) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το CO<sub>2</sub> και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία τα μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR(Non Dispersive Infrared gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το CO<sub>2</sub>. Για τον ανόργανο άνθρακα μετράται το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την οξίνιση του δείγματος με φωσφορικό οξύ σε pH χαμηλότερο από 3, όπου τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα. Στην συνέχεια διαβιβάζεται στο δείγμα το φέρον αέριο (οξυγόνο), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που υπήρχε διαλυμένο οδηγούνται σε αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία. Κατόπιν το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR(Non Dispersive Infrared gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το CO<sub>2</sub>. Η περιεκτικότητα του δείγματος



σε ολικό οργανικό άνθρακα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση αφού έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τα προαναφερθέντα ο ολικός και ανόργανος άνθρακας:

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

[52]

### 3.1.7 Προσδιορισμός ανιόντων από καύση ( $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) οργανικών δειγμάτων

Η μέθοδος EPA 9056A αναφέρεται στον προσδιορισμό των ανιόντων φθορίου, χλωρίου, και θειικών οργανικών δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε καύση με χρήση αδιαβατικού θερμιδομέτρου. Ο προσδιορισμός των ανιόντων στα δείγματα προέρχεται από την ανάλυση 100ml του υδατικού εκπλύματος των υπολειμμάτων καύσης του δείγματος από την καύση x mg δείγματος. Μικρός όγκος υδατικού δείγματος εισάγεται σε ιοντικό χρωματογράφο με τη βοήθεια αντλίας. Το δείγμα αποθηκεύεται σε βρόχο 100ml. Στη συνέχεια διοχετεύεται σε στήλη ιονανταλλαγής με τη χρήση διαλύματος ανθρακικών / όξινων ανθρακικών. Τα ιόντα που περιέχονται στο δείγμα διαχωρίζονται εξαιτίας της διαφορετικής συγγένειας με το υλικό πληρώσεως της στήλης της ιοντικής χρωματογραφίας. Η ανίχνευσή τους επιτυγχάνεται με ανιχνευτή αγωγιμότητας, έπειτα από χημική καταστολή. Η ταυτοποίηση των ιόντων επιτυγχάνεται με τη σύγκριση χρόνων κατακράτησης συστατικών δειγματος και προτύπων. Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιείται με μέτρηση των εμβαδών των κορυφών και σύγκριση αυτών με την καμπύλη γραμμικότητας συγκεκριμένων προτύπων[53].

### 3.1.8 Προσδιορισμός χλωρίου σε ανόργανα υποστρώματα

Ο προσδιορισμός των ιόντων χλωρίου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-2. Το δείγμα επεξεργάζεται με αραιό νιτρικό οξύ ώστε να αποσυντεθεί και να απομακρύνθουν τα σουλφίδια. Ακολουθεί θέρμανση μέχρι βρασμού και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 25° C. Στη συνέχεια γίνεται τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο συγκέντρωσης 0,01 N με χρήση τιτλοδότη της Metrohm μοντέλο Titrino Plus 846/877[54].



Εικόνα 23: Αυτόματος τιτλοδότης με βάση στήριξης 846/877 Titrino plus, Metrohm



### 3.1.9 Τέφρα

Σύμφωνα με την EN 15403, ποσότητα από καλά αναμειγμένο δείγμα θερμαίνεται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα σε κλίβανο αποτέφρωσης (Model L/5/13/B180, Nabertherm ) θερμοκρασίας  $550 \pm 10$  °C μέχρι σταθερού βάρους. Η περιεκτικότητα σε τέφρα προσδιορίζεται υπολογίζοντας την μάζα του υπολείμματος του δείγματος μετά την θέρμανση. Ειδικότερα, υπολογίζεται η %κ.β περιεκτικότητα της τέφρας από τον τύπο:

$$A_{ar} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Όπου:

- $m_1$ , η μάζα της άδειας κάψας (g),
- $m_2$ , η μάζα της κάψας που περιέχει το δείγμα πριν την θέρμανση
- $m_3$ , η μάζα της κάψας με την τέφρα μετά την θέρμανση [55]



Εικόνα 24: Κλίβανος αποτέφρωσης Model L/5/13/B180, Nabertherm

### 3.1.10 Πτητικά

Για την μέτρηση της πτητικής ύλης στα απόβλητα σύμφωνα με την EN 15402, ποσότητα από καλά αναμειγνυόμενο δείγμα θερμαίνεται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα σε θερμοκρασία  $(900 \pm 10)$  °C σε κλίβανο για περίπου 7 λεπτά. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε πτητική ύλη προσδιορίζεται από την απώλεια της μάζας του, έχοντας πρώτα υπολογίσει την απώλεια μάζας λόγω υγρασίας. Η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε πτητική ύλη, V, υπολογίζεται από τον τύπο:

$$V = \frac{100 (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - M ,$$

Όπου,

- $m_1$ , μάζα κενής κάψας (με το καπάκι) πριν το στάδιο της θέρμανσης σε (g),
- $m_2$ , μάζα κάψας (με το καπάκι) και δείγματος , πριν το στάδιο της θέρμανσης σε (g),

- $m_3$ , μάζα κάψας (με το καπάκι), μετά το στάδιο της θέρμανσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (g)
- $M, \eta$  (%) περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία [56]

### 3.1.11 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition)

Η απώλεια πύρωσης (L.O.I., Loss on Ignition) αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Σύμφωνα με την EN 196-2, ποσότητα ξηρού δείγματος μάζας  $(1,00 \pm 0,05)$  g τοποθετείται σε καλυμμένο χωνευτήριο στον κλίβανο στους  $950^\circ \text{C} \pm 25^\circ \text{C}$  για 5min. Στην συνέχεια, αφαιρείται το καπάκι και αφήνεται στον κλίβανο για τουλάχιστον άλλα 10min μέχρις ότου επιτευχθεί σταθερή μάζα, κάνοντας διαδοχικές αναφλέξεις 15 λεπτών που ακολουθούνται κάθε φορά με ψύξη και στη συνέχεια ζύγισμα. Η σταθερή μάζα επιτυγχάνεται όταν η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων είναι μικρότερη από 0,0005 g.

Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται από τον τύπο :

$$LOI = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100,$$

Όπου,

- $m_1$ , μάζα κάψας και δείγματος πριν το στάδιο της θέρμανσης σε (g),
- $m_2$ , μάζα κάψας και δείγματος μετά το στάδιο της θέρμανσης σε (g) [57]

### 3.1.12 Ανώτερα και κατώτερα θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης και ο υπολογισμός της κατωτέρας θερμογόνου δύναμης σε απόβλητα κατά CEN 16023 γίνεται με αδιαβατικό θερμιδόμετρο C6000 Glor P2/10 της Ika-Werke, βαθμονομημένο με καύσεις προτύπου βενζοϊκού οξέος . Το C6000 είναι ειδικά σχεδιασμένο για να καλύπτει τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 1928 στο οποίο και βασίζεται το συγκεκριμένο πρότυπο με τη χρήση θερμιδόμετρου, σταθερού όγκου. Τα απόβλητα υλικά που ελέγχονται με αυτήν τη μέθοδο μπορούν να είναι πετρελαιοειδή, οργανικές λάσπες χρωμάτων – βερνικιών – μελανιών και γενικότερα όλα τα είδη των αποβλήτων που πρόκειται να υποβληθούν σε θερμικές διεργασίες ή να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο σε τσιμεντοβιομηχανίες.

Ως ανώτερα θερμογόνος δύναμη ορίζεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από ποσότητα υλικού που καίγεται σε θερμιδόμετρο οξυγόνου, σε σταθερό όγκο και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και με το παραγόμενο νερό να συμπυκνώνεται σε υγρό.

Ως κατώτερα θερμογόνος δύναμη ορίζεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από ποσότητα υλικού που καίγεται σε θερμιδόμετρο οξυγόνου, σε σταθερό όγκο και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και με το παραγόμενο νερό να είναι σε μορφή ατμού.

Αρχικά, ποσότητα δείγματος ζυγίζεται εντός κάψας. Δεδομένου ότι τα προϊόντα της καύσης προορίζονται για περαιτέρω ανάλυση, εντός της βόμβας προστίθενται 10 ml KOH (0,2mol/l)-διάλυμα απορρόφησης για την μετατροπή των αλογόνων στα αντίστοιχα ιόντα και ακολουθεί η συναρμολόγηση του θερμιδομέτρου. Η καύση πραγματοποιείται κάτω από σταθερές

συνθήκες πίεσης και η πίεση του οξυγόνου που παρέχεται πρέπει να είναι  $3,0 \pm 0,2$  MPa. Με την ολοκλήρωση της καύσης, το λογισμικό του οργάνου δίνει άμεσα την φαινόμενη ανωτέρα θερμογόνο δύναμη του δείγματος και με κατάλληλες διορθώσεις προσδιορίζεται η ανωτέρα και κατωτέρα θερμογόνο δύναμη. Τα αποτελέσματα δίνονται σε Kcal/Kg. [58]



Εικόνα 25: Θερμιδόμετρο C6000 Glor P2/10 της Ika-Werke

### 3.1.13 Φαινόμενη πυκνότητα

Σύμφωνα με το πρότυπο CEN/TS 15401, για τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας το δείγμα τοποθετείται σε ογκομετρημένο δοχείο συγκεκριμένου μεγέθους και σχήματος και στην συνέχεια ζυγίζεται. Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίζεται από το καθαρό βάρος ανά δοσμένο όγκο. Για την εκτέλεση των πειραμάτων επιλέχθηκε ογκομετρικός κύλινδρος, 100ml (class A) [59].

## 3.2 Αυτοθέρμανση

### 3.2.1 Πειραματική διάταξη

Ο προσδιορισμός της αυτοθέρμανσης πραγματοποιήθηκε με την συσκευή Self-heating Test Apparatus (SHTA), που στηρίζεται στις κατευθυντήριες οδηγίες των Ηνωμένων Εθνών για τη μεταφορά επικίνδυνων εμπορευμάτων και συγκεκριμένα της δοκιμής «Test N.4: Μέθοδος δοκιμής για αυτοθερμαινόμενες ουσίες». Η συγκεκριμένη δοκιμή, όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, βασίζεται στον προσδιορισμό εξώθερμης αποσύνθεσης δείγματος που εκτίθεται σε θερμό αέρα σε αυξημένες θερμοκρασίες (140°C, 120°C και 100°C) με θέρμανση συγκεκριμένου όγκου δείγματος (1000 cm<sup>3</sup>) για 24 ώρες, καταγράφοντας την θερμοκρασία τόσο στο κέντρο του δείγματος ( $T_{ins}$ ) όσο και την θερμοκρασία μεταξύ τοιχώματος φούρνου και δείγματος ( $T_{out}$ ). Αν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ κέντρου του δείγματος και φούρνου υπερβαίνει τους 60 °C, τότε η συσκευή δίνει θετικό αποτέλεσμα και το δείγμα θεωρείται αυτοθερμαινόμενο υλικό.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση της συγκεκριμένης εργασίας περιλαμβάνει:

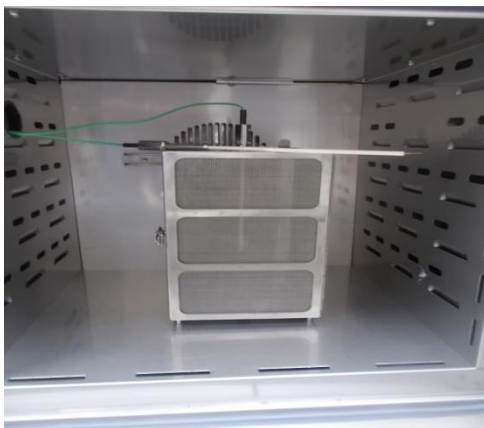
- ηλεκτρικό φούρνο
- δύο θερμοστοιχεία
- διάτρητο ορθογώνιου σχήματος υποδοχέα από ανοξείδωτο ατσάλι (βλ. Σχήμα 2)
- δοχείο τοποθέτησης δείγματος κυβικού σχήματος από ανοξείδωτο ατσάλι (βλ. Σχήμα 3)
- υπολογιστή με λογισμικό για καταγραφή και επεξεργασία δεδομένων

Ο ηλεκτρικός φούρνος, όγκου 53 l, με φυσική κυκλοφορία αέρα είναι εξοπλισμένος με ενσωματωμένο καταγραφικό, σύστημα ελέγχου και συναγερμού. Ο φούρνος καλύπτει ένα εύρος θερμοκρασιών από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρις τους 250 °C. Ο φούρνος και οι μετρήσεις είναι πλήρως ελεγχόμενα από το λογισμικό SHT-LAB[60].



Εικόνα 26: Συσκευή Self-heating Test Apparatus (SHTA).

Το όργανο καταγράφει τις θερμοκρασίες από τα δύο θερμοστοιχεία διαμέτρου 0.3 mm, ένα βρίσκεται στο κέντρο του δείγματος και το άλλο ανάμεσα στο δείγμα και τα τοιχώματα του φούρνου.



Εικόνα 27: Εσωτερικό φούρνου Self-heating Test Apparatus -Υποδοχέας δείγματος



Εικόνα 28: Κυβικού σχήματος δοχείο τοποθέτησης δείγματος πλευράς 100mm (1000 cm<sup>3</sup>)

### 3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Κατά την προκατεργασία των δειγμάτων για την εξέταση ως προς την εμφάνιση αυτοθέρμανσης ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.1.1. Ένα θερμοστοιχείο τοποθετείται στο κέντρο του δείγματος και ένα στον ελεύθερο χώρο του φούρνου. Ορισμένος όγκος του δείγματος 1000 cm<sup>3</sup> τοποθετείται στο φούρνο σε θερμοκρασία δωματίου, όπου καταγράφεται η καμπύλη μεταβολής της θερμοκρασίας στο κέντρο του δείγματος ως συνάρτηση του χρόνου, ενώ η θερμοκρασία του φούρνου παραμένει σταθερή στους 140 °C, 120 °C και 100 °C με ρυθμό 1 °C/min. Αρχικά, σύμφωνα με το διάγραμμα στην Εικόνα 8 «Διαδικασία για ταξινόμηση αυτοθερμαινόμενων υλικών σύμφωνα με το Test N.4 των Ηνωμένων Εθνών», η θερμοκρασία του φούρνου ορίζεται στους 140° C και καταγράφεται η αύξηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για 24 ώρες. Αν  $\Delta T = T_{ins} - T_{out} \geq 60$  °C, η δοκιμή χαρακτηρίζεται θετική καταγράφοντας τον χρόνο που αυτή η διαφορά εμφανίστηκε. Σε περίπτωση που δεν συμβεί η αυτοθέρμανση, το πείραμα σταματά στο χρόνο που έχουμε ορίσει κατά την έναρξη. Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ορίζεται διάστημα 24 ωρών. Σκοπός της παρούσας εργασίας δεν αποτελεί την ταξινόμηση των αποβλήτων με βάση το Test N.4 για αυτό και δεν ακολουθήθηκαν όλα τα βήματα που περιγράφονται στο παραπάνω διάγραμμα της Εικόνας 8. Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η επιβεβαίωση ή μη του φαινομένου αυτοθέρμανσης για ορισμένους τύπους αποβλήτων, η διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν την αυτοθέρμανση και τέλος τρόποι ασφαλούς επεξεργασίας και τελικής διάθεσης των υλικών με συμπεριφορά αυτοθέρμανσης.

Η σειρά των πειραμάτων που εκτελέστηκαν είναι η εξής:

- Στον πρώτο κύκλο μετρήσεων υποβάλλονται στο τεστ αυτοθέρμανσης όλα τα είδη αποβλήτων σε θερμοκρασία φούρνου 140 °C. Το ξηραμένο και κονιοποιημένο υλικό εισάγεται στον υποδοχέα (basket) και τοποθετείται στο κέντρο του φούρνου. Στο κέντρο αυτού εισχωρείται το ένα θερμοστοιχείο και το άλλο βρίσκεται στο τοίχωμα του φούρνου. Μέσω του υπολογιστή δίνεται εντολή έναρξης. Μετά το πέρας των 24 ωρών η την εμφάνιση self-heating σε μικρότερο χρόνο λαμβάνονται τα διαγράμματα του χρόνου σε λεπτά συναρτήσει της θερμοκρασίας. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες και των δύο θερμοστοιχείων σε κοινό διάγραμμα.

- Τα απόβλητα με θετική απόκριση συγκρίνονται ως προς την ένταση του φαινομένου και επιλέγονται τα δύο επικινδυνότερα για περαιτέρω μελέτη. Κριτήριο αποτελεί η θερμοκρασία στο κέντρο του δείγματος και ο χρόνος εμφάνισης του φαινομένου. Επιλέγονται αυτά με την μεγαλύτερη θερμοκρασία και τον μικρότερο χρόνο εκδήλωσης του φαινομένου. Τα υλικά που επιλέχθηκαν είναι ο καταλύτης I και II.
- Για τον καταλύτη II εξετάστηκε η επίδραση της κοκκομετρίας του δείγματος στην εκδήλωση του φαινομένου, λόγω της φυσικής κατάστασης του δείγματος. Η αρχική κατάσταση του δείγματος επιδέχεται κονιοποίησης. Συνεπώς, στο συγκριμένο απόβλητο πραγματοποιήθηκαν πειράματα αυτοθέρμανσης στο δείγμα ως έχει και μετά τη κονιοποίηση.
- Στην συνέχεια το τεστ των επιλεγμένων αποβλήτων εκτελείται στους τους 120° C και τους 100°C και σε όγκο δείγματος 1000cm<sup>3</sup>
- Στον καταλύτη II γίνεται προσθήκη νερού σε ποσοστά 5%, 7%, 10% και 20% επί του ξηρού δείγματος. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε πλαστική σακούλα και το νερό προστίθεται με ψεκάσμο για ομοιόμορφη διαβροχή. Το δείγμα ανακατεύεται πριν την τελική τοποθέτησή του στον φούρνο.
- Τέλος, στους καταλύτες I και II προστίθενται αδρανές υλικό και συγκεκριμένα χώμα σε ποσοστό 50%, 63%, 75%, 83% , 91% του τελικού δείγματος. Τα ποσοστά προκύπτουν από την ανάμιξη ενός μέρους καταλύτη με ένα , δύο, τρία , πέντε και δέκα μέρη χώματος αντίστοιχα. Κάθε δείγμα ανακινείται καλά πριν την εισαγωγή του στον φούρνο. Κάθε μέτρηση επαναλαμβάνεται για τις θερμοκρασίες των 120°C και 100°C.

### 3.3 Μέτρηση παραγωγής αερίων- Αντιδρώσες με το νερό ουσίες

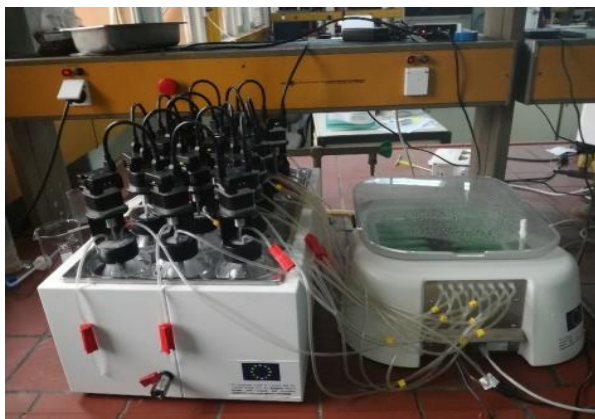
Μια ουσία χαρακτηρίζεται ως αντιδρώσα με το νερό (water-reactive substance), όταν η επαφή της με νερό ή υγρό αέρα οδηγεί στην παραγωγή επικίνδυνων ποσοτήτων αερίου ή αερίων που μπορεί να είναι λίαν εύφλεκτα. Στοιχείο συμβατότητας των αποβλήτων αποτελεί και η αντιδραστικότητα τους με το νερό.

Ο προσδιορισμός της αντιδραστικότητας μιας ουσίας με το νερό περιγράφεται στις κατευθυντήριες οδηγίες του εγχειριδίου «UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods» και συγκεκριμένα της δοκιμής «Test N.5: Test method for substances which in contact with water emit flammable gases (UN)». Η μέθοδος δοκιμής μπορεί να εφαρμοστεί και σε στερεές όπως και σε υγρές ουσίες. Δεν εφαρμόζεται για ουσίες που σε επαφή με τον αέρα αναφλέγονται αυθόρμητα. Η εξεταζόμενη ουσία ανακατεύεται με απεσταγμένο νερό 20 °C και μετρείται η παραγωγή αερίου για περίοδο επτά ωρών ανά διαστήματα μίας ώρας. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το πρότυπο UN N.5 το δείγμα πρέπει να έχει μάζα άνω των 25 γραμμαρίων, ενώ ο όγκος του νερού δεν προσδιορίζεται. Ο κανονισμός 440/2008 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ορίζει εντός κωνικής φιάλης να τοποθετούνται 10 έως 20 ml νερό και 10 γραμμάρια της ουσίας. Αν ο ρυθμός παραγωγής του αερίου, μετά το επτάωρο, είναι ασταθής ή αυξάνεται, η περίοδος μετρήσεων θα έπρεπε να επεκταθεί σε ένα μέγιστο χρόνο πέντε ημερών. Ο έλεγχος πρέπει να διακοπεί αν η παραγωγή αερίου υπερβεί το 1 λίτρο/χιλιόγραμμο ανά ώρα. Ο όγκος του εκλυόμενου αερίου μπορεί να μετρείται με οποιοδήποτε κατάλληλο μέσον. Η δοκιμή αυτή θα πρέπει να εκτελείται τρεις φορές. Εάν η χημική ταυτότητα του αερίου είναι άγνωστη, τότε θα πρέπει να γίνεται ανάλυση του αερίου.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας, ο προσδιορισμός της παραγωγής αερίων των επιλεχθέντων απόβλητων πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής “Automatic Methane Test Setup (APTIISSII)” της εταιρείας Bioprocess Control, τροποποιώντας τις συνθήκες του πειράματος που περιγράφεται στο Test N.5. Η διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω.[61]

### 3.3.1 Πειραματική Διάταξη

Η συσκευή αποτελείται από το υδατόλουτρο, τη συσκευή μέτρησης αερίου και ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 29: Η συσκευή “Automatic Methane Test Setup (APTIISSII)” της εταιρείας Bioprocess Control



Εικόνα 30: Συσκευή μέτρησης αερίου

### 3.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Η προκατεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.1.1. Η τροποποίηση του προσδιορισμού της παραγωγής αερίων των επιλεχθέντων απόβλητων όπως αυτός ορίζεται από το Test N.5, πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής «Automatic Methane Test Setup» της εταιρείας Bioprocess Control. Σε κάθε μια από τις 15 φιάλες χρησιμοποιήθηκαν από 5-20 ml υγρής φάσης και 480-495 ml υπερκείμενης αέριας φάσης. Οι φιάλες πωματίστηκαν με ειδικά ελαστικά πώματα, η ανάμειξη των διαλυμάτων έγινε χειροκίνητα εξαιτίας μη επαρκούς για ανάδευση ποσότητας δείγματος. Το παραγόμενο αέριο οδεύεται στον μετρητή του αερίου του συστήματος, όπου καταγράφεται

συνεχώς η παραγωγικότητα του αερίου. Οι φιάλες εμβαπτίστηκαν σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος προκειμένου να εξασφαλιστεί σταθερή θερμοκρασία. Το πείραμα του Test N.5 αναφέρει ότι η δοκιμή πρέπει να γίνει στους 20 °C, όμως στην παρούσα εργασία θέλοντας να προσομοιαστούν πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες στους 25 °C, 35 °C και 45 °C.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι σκόνη φίλτρων, σκωρία ξαφρισμάτων αλουμινίου και καταλύτης I και II. Η μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Ζύγιση της σκόνης των δειγμάτων με ηλεκτρονικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και μεταφορά στις φιάλες - αντιδραστήρες.
- Προσθήκη νερού.
- Τοποθέτηση δειγμάτων στο υδατόλουτρο
- Ρύθμιση θερμοκρασίας υδατόλουτρου
- Συναρμολόγηση συνδεσμολογίας
- Καταγραφή αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή ανά μια ώρα με ταυτόχρονο σχεδιασμό διαγραμμάτων.

Οι αναλογίες δείγματος και νερού στα δείγματα είναι οι ακόλουθες:

- i. 2,5 g δείγματος σε 10 ml νερού
- ii. 5 g δείγματος σε 5 ml νερού
- iii. 5 g δείγματος σε 10 ml νερού
- iv. 5 g δείγματος σε 20 ml νερού

Όλες οι σειρές μετρήσεων πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες 25° C, 35° C και 45°C . Γίνεται επανάληψη κάθε πειράματος άλλες 3 φορές , ως αποτέλεσμα δίνεται ο μέσος όρος όγκου αερίου ανά ώρα.

#### 4.Αποτελέσματα Μετρήσεων –Συζήτηση



Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και επεξηγούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις επιμέρους πειραματικές διαδικασίες. Όπως αναφέρθηκε επιλέχθηκαν είκοσι είδη αποβλήτων για την αξιολόγηση της επικινδυνότητάς τους, τα οποία αναλύθηκαν και στη συνέχεια μελετήθηκαν ως προς την εκδήλωση του φαινομένου της αυτοθέρμανσης.

#### 4.1 Αποτελέσματα Αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρατίθενται στους πίνακες 5 και 6 διαχωρίζοντας τα απόβλητα σε ανόργανα και οργανικά αντίστοιχα με βάση την ύπαρξη σημαντικής τιμής θερμογόνου δύναμης. Κάθε κατηγορία ενώσεων υπόκειται σε συγκεκριμένες αναλύσεις στο εργαστήριο. Ωστόσο, τα καύσιμα απόβλητα δεν μπορούν με σαφήνεια να κατηγοριοποιηθούν ως ανόργανα ή οργανικά και συμπεριλαμβάνονται και στις δύο περιπτώσεις.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα αναλύσεων ανόργανων αποβλήτων

ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ												
Είδος αποβλήτου	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	As	Cd	Co	Cr	Cu
	(% ) d.m							mg/Kg d.m				
εξαντλημένοι καταλύτες- I	2,92	1,2	0,197	41,9	0,06	0,035	0,378	<2	<2	23,4	306	525
εξαντλημένοι καταλύτες-II	43,5	4,44	0,116	2,12	0,01	0,061	0,195	202	<2	28,9	73,2	62,1
εξαντλημένοι καταλύτες -III	85,9	4,24	0,087	0,68	0,16	0,101	0,59	<2	<2	20,7	61,4	406
εξαντλημένοι καταλύτες -IV	56,6	13,9	1,72	10,6	0,05	0,429	0,775	9,7	<2	11,4	61,8	114
εξαντλημένοι καταλύτης -V	62	24,6	2,33	0,245	0,23	0,457	0,88	2,27	<2	89,2	12,4	7,24
εξαντλημένοι καταλύτης- VI	61,5	16,2	2,79	7,14	0,79	0,075	0,233	116	12,1	34,4	1740	406
λάσπη φχ-I	13,7	1,38	19,3	0,161	3,06	0,043	0,172	<10	<10	<10	133	34,9
λάσπη φχ -II	13,6	0,48	34,5	0,15	2,15	0,015	0,137	<10	<10	<10	56,9	13,2
σκόνη επεξεργασίας αερίων	43,4	22,4	2,72	3,27	8,86	1,01	4,18	10	36	5	340	262
καύσιμα απόβλητα	24	14	11,1	30,6	0,79	0,298	0,389	<2	2,95	30,2	6160	518
χώμα	7,47	48,5	18,4	2,98	1,79	0,313	0,408	23,4	<2	10,6	154	44,1
Ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου	88,1	2,11	0,18	0,17	3,08	0,08	0,27	<2	<2	30,6	339	230
πυροφορικά υλικά	0,832	0,943	0,753	26,2	0,16	0,055	1,36	<10	<10	26,2	180	101

ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ														
Είδος αποβλήτου	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn	Te	S	P	Cl
mg/Kg d.m														
εξαντλημένοι καταλύτες- I	0,489	3150	692	79,3	14	63	11	<4	50	238	52	174000	298	<100
εξαντλημένοι καταλύτες-II	7,82	663	14100	<6	<2	7,4	6,9	<4	<4	37,4	<20	33900	13500	202
εξαντλημένοι καταλύτες -III	<0,1	21	1100	<6,00	<2	<2	<2	<4	<4	<6	29	407	<30	217
εξαντλημένοι καταλύτες -IV	<0,1	799	384	21,6	4,6	9,2	3,3	<4	17	127	<20	45700	74,8	<100
εξαντλημένοι καταλύτης -V	0,302	11,7	122	6,31	<2	4,7	<2	<4	<4	16,4	185	-	-	127
εξαντλημένοι καταλύτης- VI	<0,1	195	1300	<6	918	<2	<2	<4	9,5	63,8	<20	-	-	189
λάσπη φχ-I	nd	250	56,4	<10	<20	<20	<10	<20	<10	<10	<40	3356	349	229
λάσπη φχ -II	nd	336	101	<10	<20	<20	<10	<20	37	36,6	<40	53477	119	219
σκόνη επεξεργασίας αερίων	1,3	259	137	1486	289	27	335	2,2	25	9410	<1	3825	491	108000
καύσιμα απόβλητα	0,925	1510	370	239	96	<2	374	<4	94	2560	52	3720	819	1120
χώμα	<0,1	653	209	14,5	2,4	<2	<2	<4	20	44,3	<20	167	653	216
Ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου	<0,1	284	94,2	308	13,1	<2,00	25,2	<4,00	161	90,9	<20	-	-	2240
πυροφορικά υλικά	55	458	103	103	<20	32	<10	<20	71	467	<40	68256	503	3640

ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ				
Είδος αποβλήτου	SY	TOC	LOI	PH
	%	% d.m		units Ph
εξαντλημένοι καταλύτες- I	96,6	12,8	<0,1	4,6
εξαντλημένοι καταλύτες-II	97,4	4,9	19,6	4,2
εξαντλημένοι καταλύτες -III	99,3	0,2	1,3	6,6
εξαντλημένοι καταλύτες -IV	97,1	2,4	1,3	5,8
εξαντλημένοι καταλύτης -V	100	<0,1	0,8	7,1
εξαντλημένοι καταλύτης- VI	99,9	1,1	2,32	6,7
λάσπη φχ-I	36,1	36,2	61	7,6
λάσπη φχ -II	372	7	41,9	9,2
σκόνη επεξεργασίας αερίων	89,3	9,5	12,8	8,7
καύσιμα απόβλητα	94,5	24	40,5	10
χώμα	93,4	0,2	19,1	7,4
Ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου	97,3	<0,1	4,97	-
πυροφορικά υλικά	70	38,9	73,1	5,6

**Πίνακας 6: Αποτελέσματα αναλύσεων οργανικών αποβλήτων**

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ																
Είδος αποβλήτου	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	K	Na	Mn	Ni	P	Pb	Sb	Tl	V	Zn
	mgKg															
σκόνη φίλτρων-I	<2	<2	<2	34,5	23,9	<0,1	87,8	698	14,6	3,06	15,3	2,17	<2	<2	5,72	13,4
σκόνη φίλτρων-II	<2	<2	<2	31,6	23,6	<0,1	71,4	709	15,2	2,66	12	<2	<2	<2	6,54	16,4
Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	1,98	0,693	6,43	130	543	1,01	1089	1468	127	134	346	68,9	13,9	0,198	46,7	808
πριονίδι	<0,3 6	<0,125	0,17	2,5	<5	<0,5	294	<500	61	1,3	<20	<3,75	<0,5	ND	ND	<37,5
ξύλα με ε.ο	<2	<2	<2	6,48	16,5	<0,1	157	83,2	41,8	2,32	64	8,88	<2	<2	<2	35,2
καύσιμα απόβλητα	<2	2,02	22	3710	1250	0,354	1980	3220	769	162	819	164	67,8	<2	46,8	1490
απόβλητα φίλτρων II	<2	<2	4,36	39,8	24,5	<0,1	477	762	76,9	7,24	731	2,52	<2	<2	19,9	26,7

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ										
Είδος αποβλήτου	Υγρασία	PH	GCV	NCV	F	Cl	SO4	Τέφρα	Πτητικά	ε.β
	% v/w	PH units	(Kcal/Kg)					% w/w		(Kg/m3)
σκόνη φίλτρων-I	1,9	2,9	3678	3438	<108	<1080	<1080	45,8	51,8	338
σκόνη φίλτρων-II	2	2,7	3747	3553	97,9	<924	959	46,6	37,3	332
Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	16,1		4561	4186	597	2700	23500	14,2	64,6	0,34
πριονίδι	19,6	4,9	3887	3487	<78,8	<788	<788	0,1	79	174
ξύλα με ε.ο	7,8	4,7	4499	4142	84,5	<571	1670	2,1	83,5	
καύσιμα απόβλητα	7	8,1	3266	3087	48	3730	10400	0,3	58	188
απόβλητα φίλτρων II	2,3	8,6	3901	3702	313	452	<1000	61,2	30,3	528

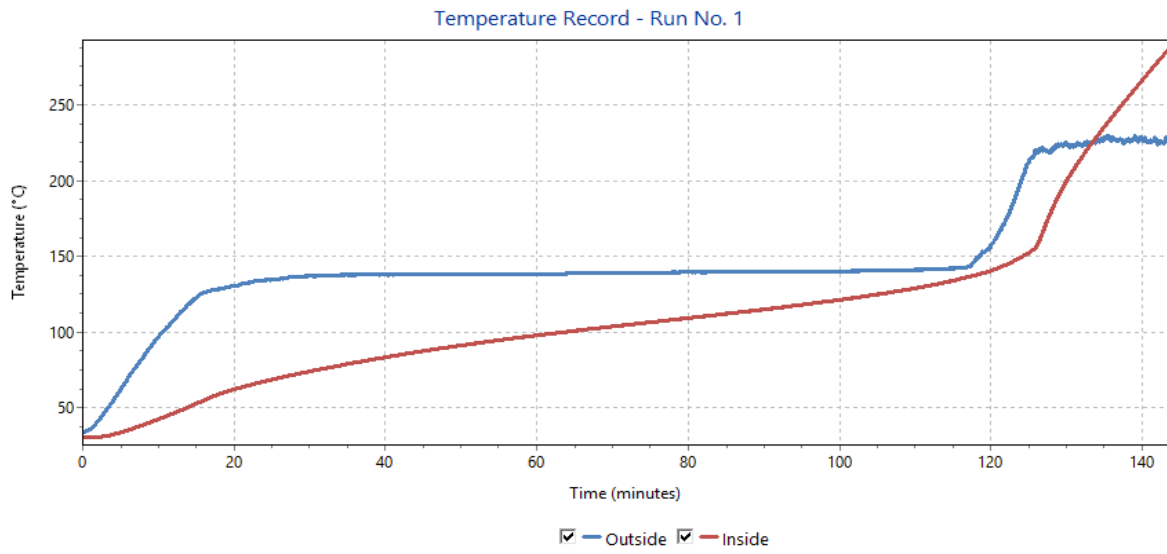
## 4.2 Αποτελέσματα αυτοθέρμανσης

### 4.2.1 Αποτελέσματα Self-heating Test

Στη συνέχεια, κάθε απόβλητο ελέγχθηκε στη συσκευή Self-heating για εμφάνιση του φαινομένου της αυτοθέρμανσης. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από την συσκευή είναι γραφήματα που παρουσιάζουν την θερμοκρασία εσωτερικά και εξωτερικά του δείγματος συναρτήσει του χρόνου όπως φαίνεται στα Διάγραμματα 1-19..

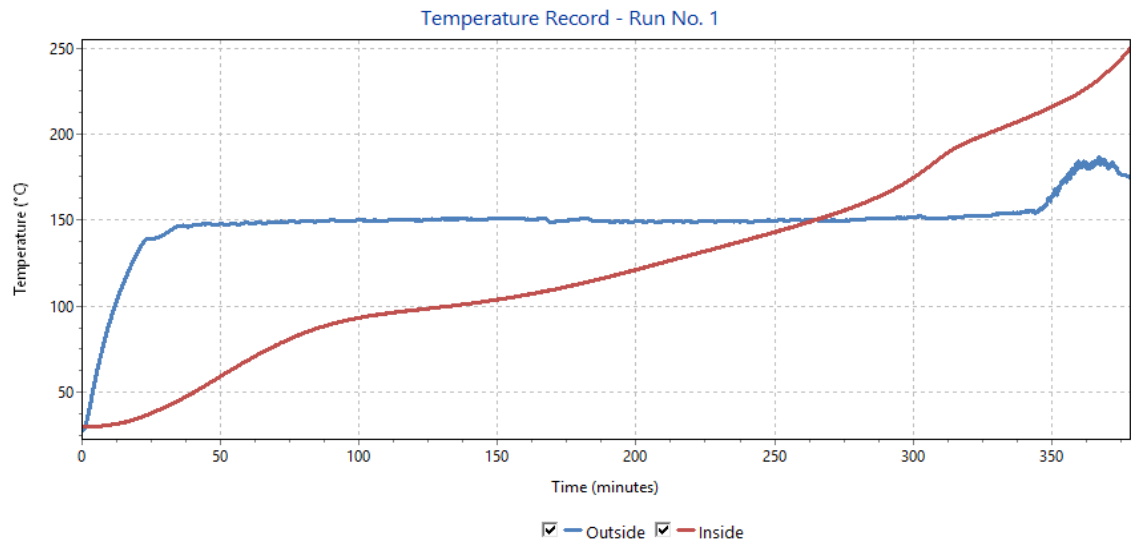
# ΑΠΟΒΛΗΤΑ

1)



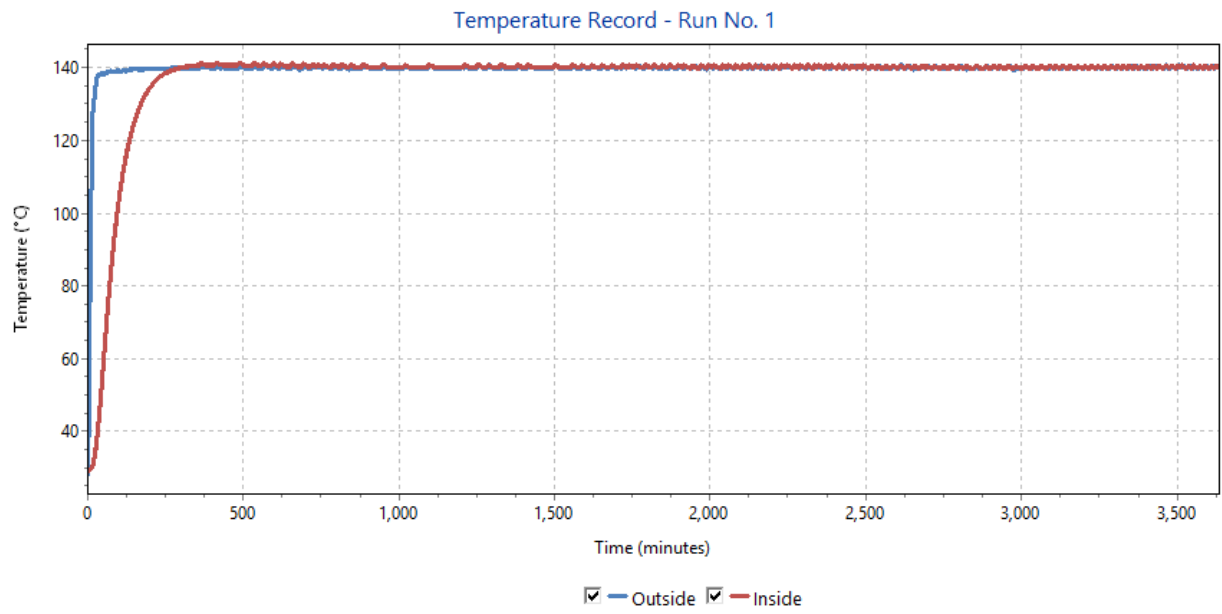
Διάγραμμα1: Εξαντλημένος καταλύτης I

2)



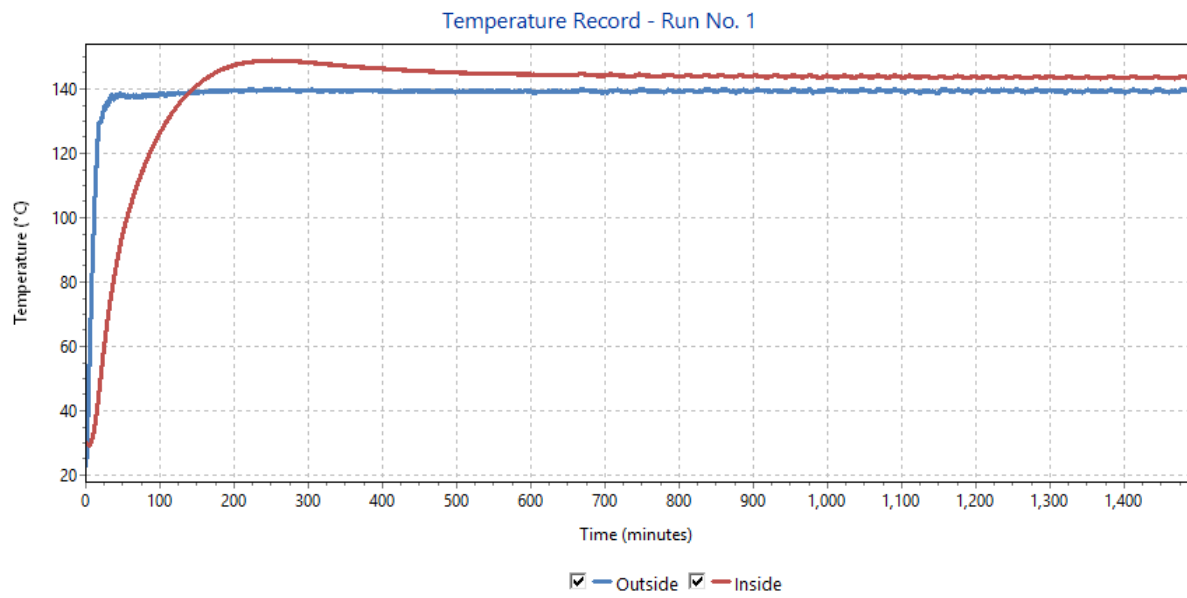
Διάγραμμα2: Εξαντλημένος καταλύτης II

3)



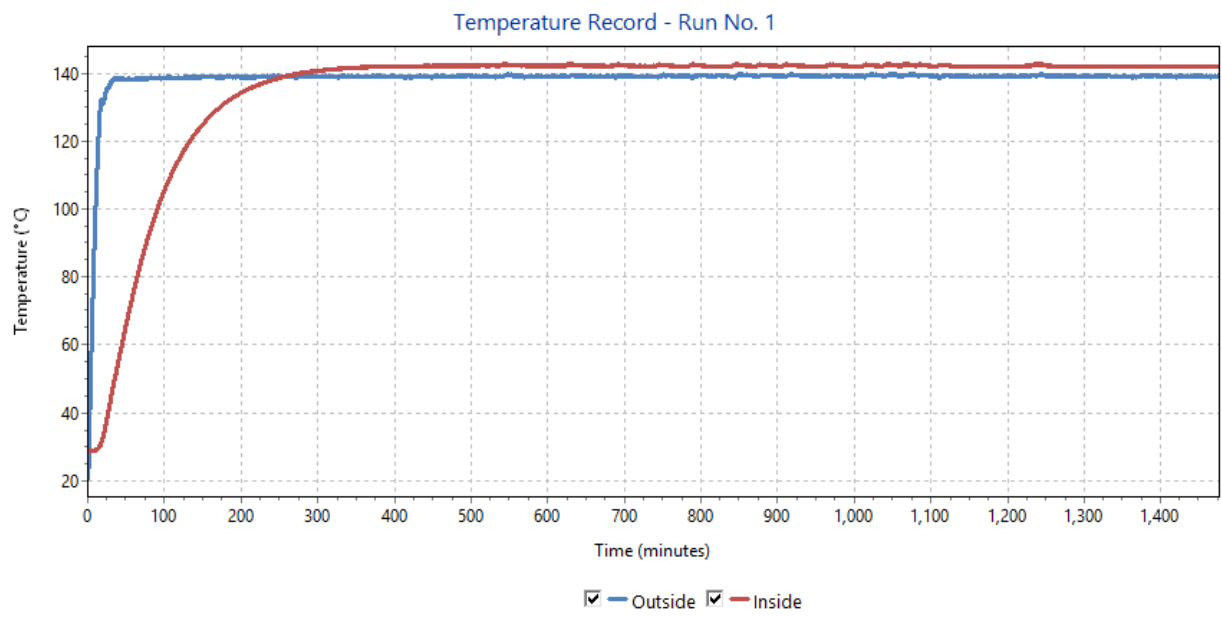
Διάγραμμα 3 Εξαντλημένος καταλύτης III – Ρυπασμένος με ε.ο

4)



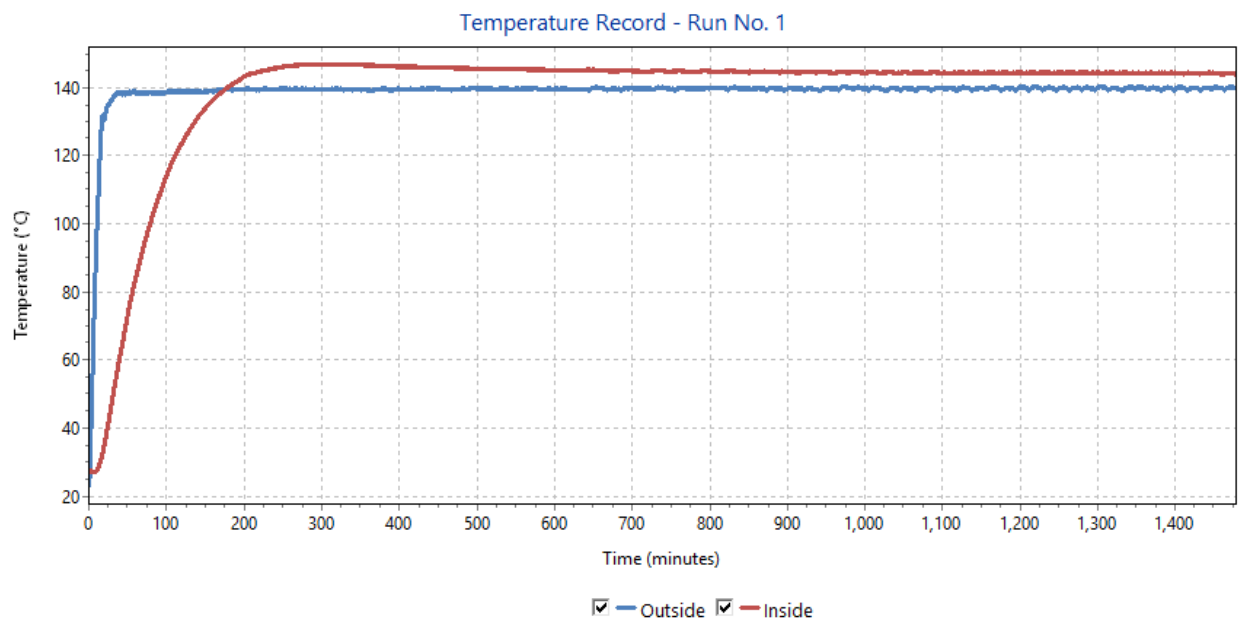
Διάγραμμα 4 Εξαντλημένος καταλύτης IV – Ρυπασμένος με ε.ο

5)



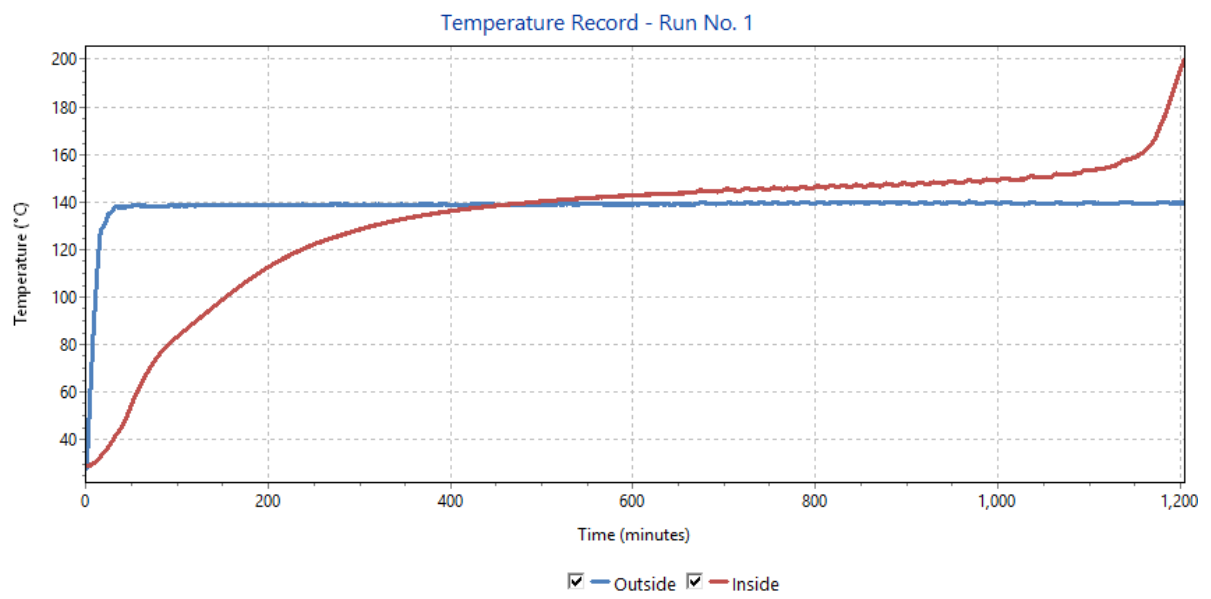
Διάγραμμα 5: Εξαντλημένος καταλύτης V

6)



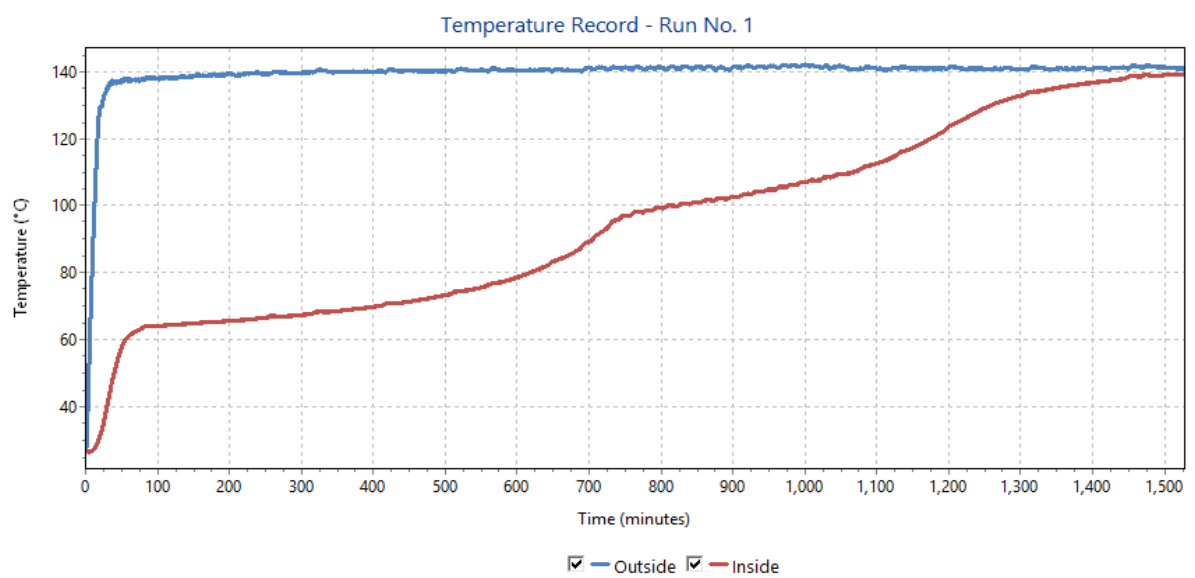
Διάγραμμα 6: Εξαντλημένος καταλύτης VI

7)



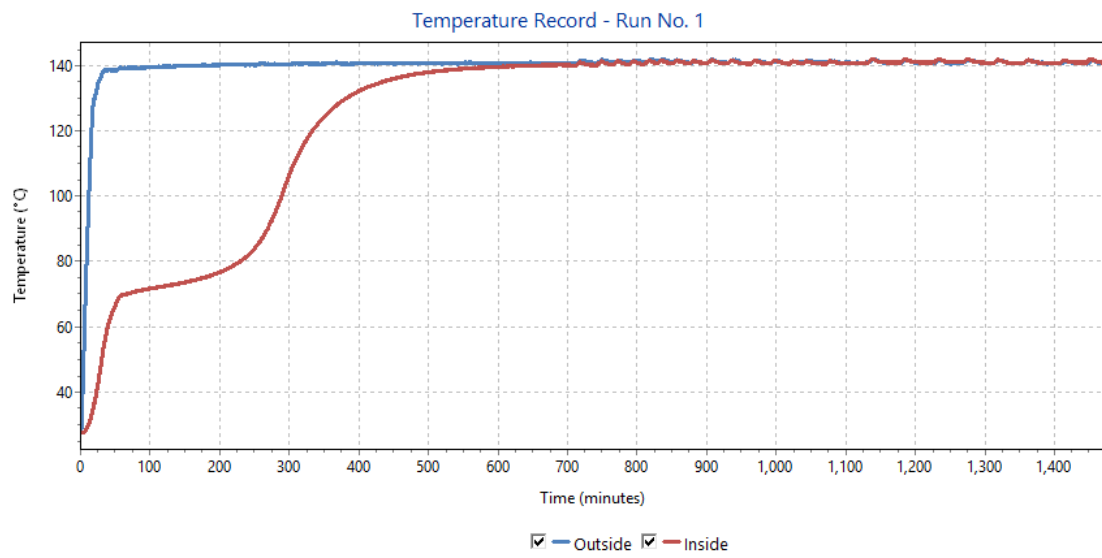
Διάγραμμα 7: Λάσπη φ/χ επεξεργασίας I

8)



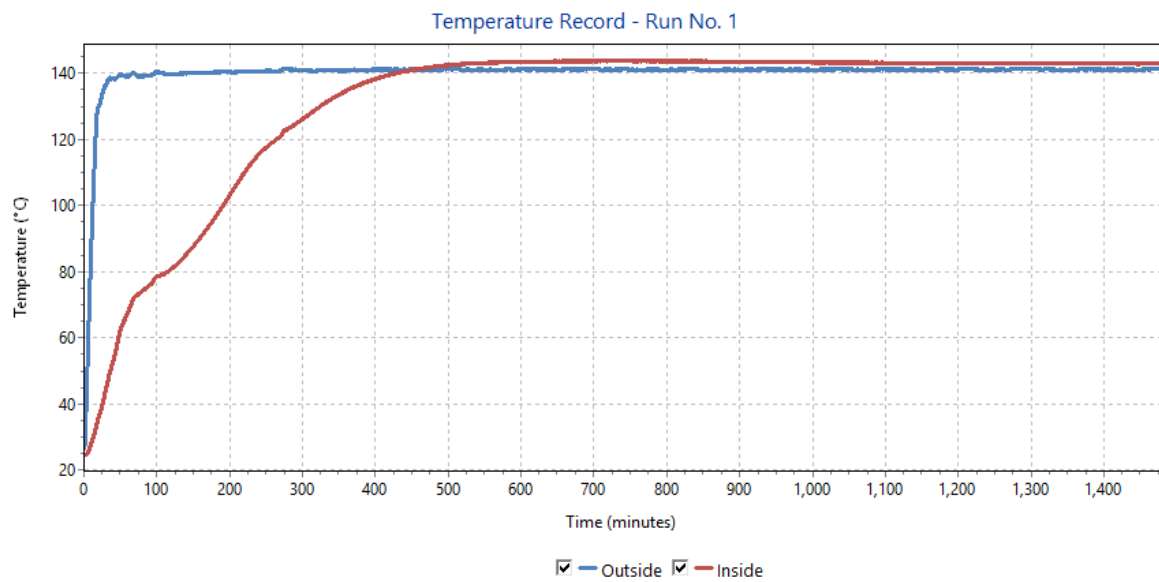
Διάγραμμα 8: Λάσπη φ/χ επεξεργασίας II

9)



Διάγραμμα 9: Σκόνη επεξεργασίας αερίων

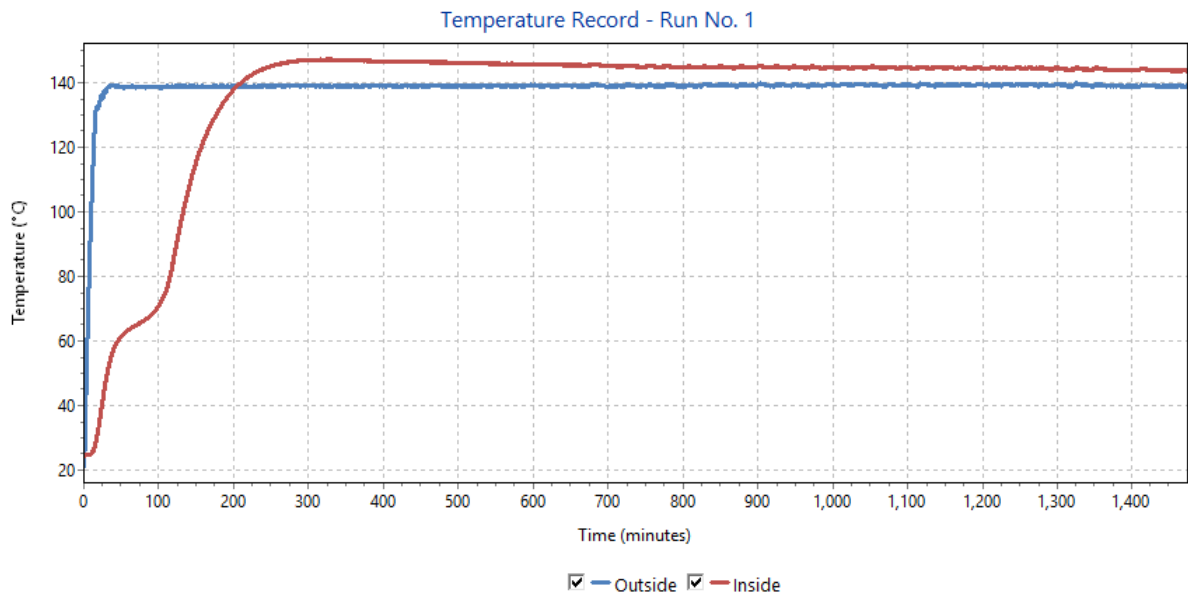
10)



Διάγραμμα 10: Απόβλητα φίλτρων I

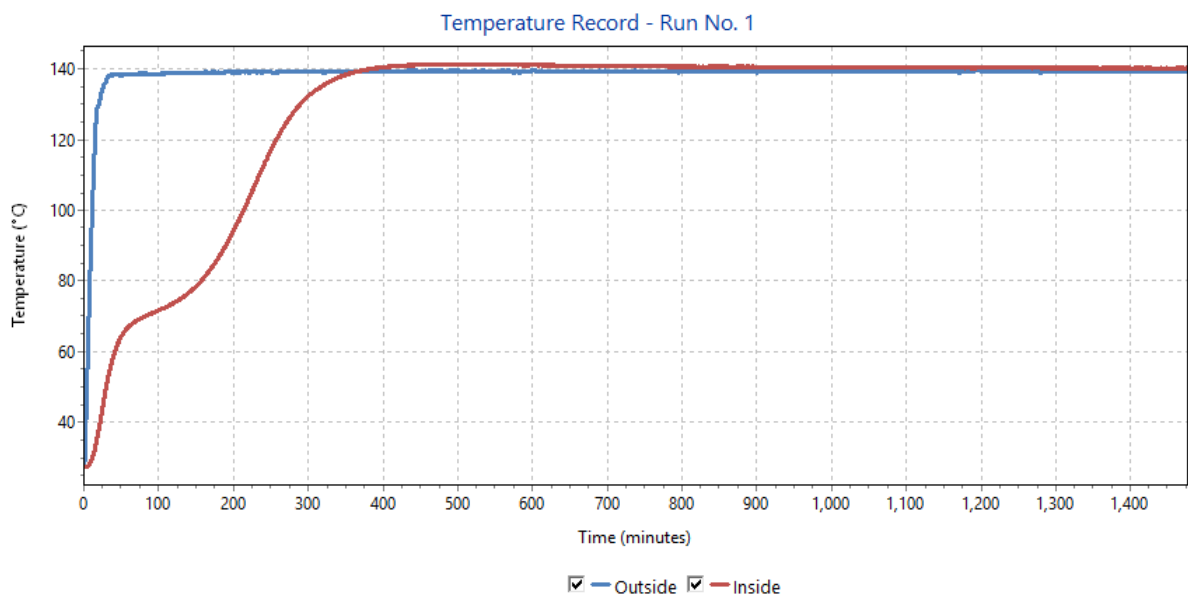


11)



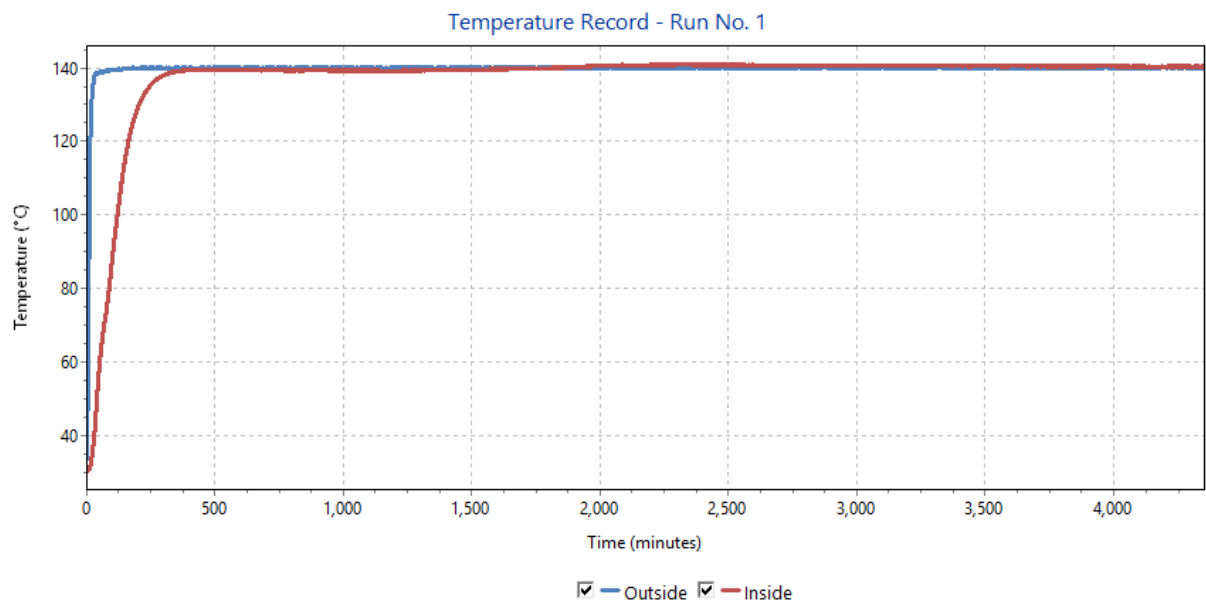
Διάγραμμα 11: Καύσιμα απόβλητα από απορρίματα

12)



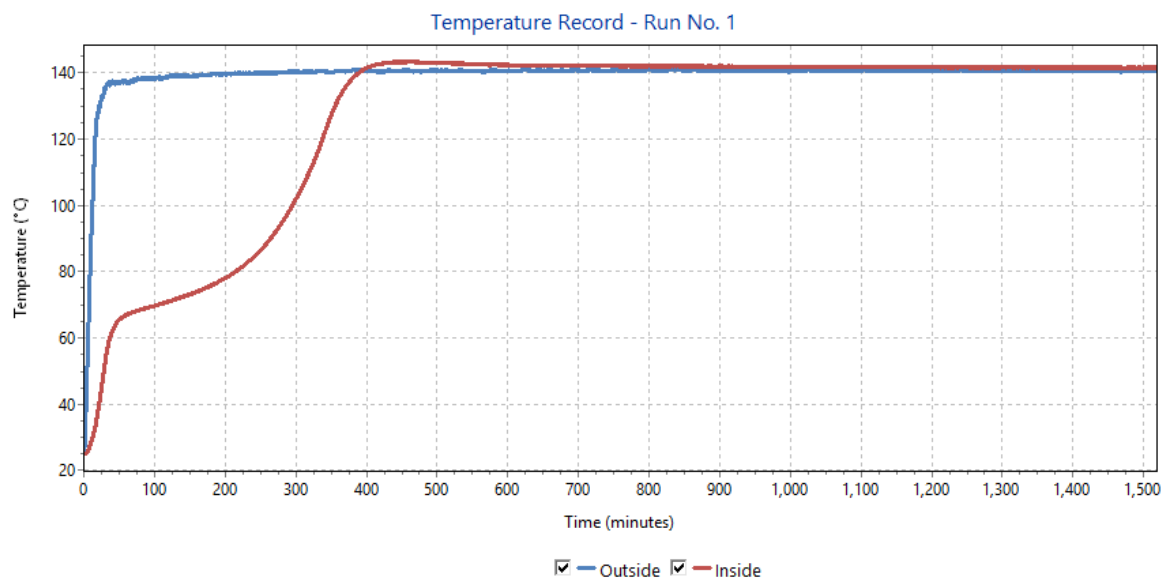
Διάγραμμα 12: Ξύλα που περιέχουν ε.ο.

13)



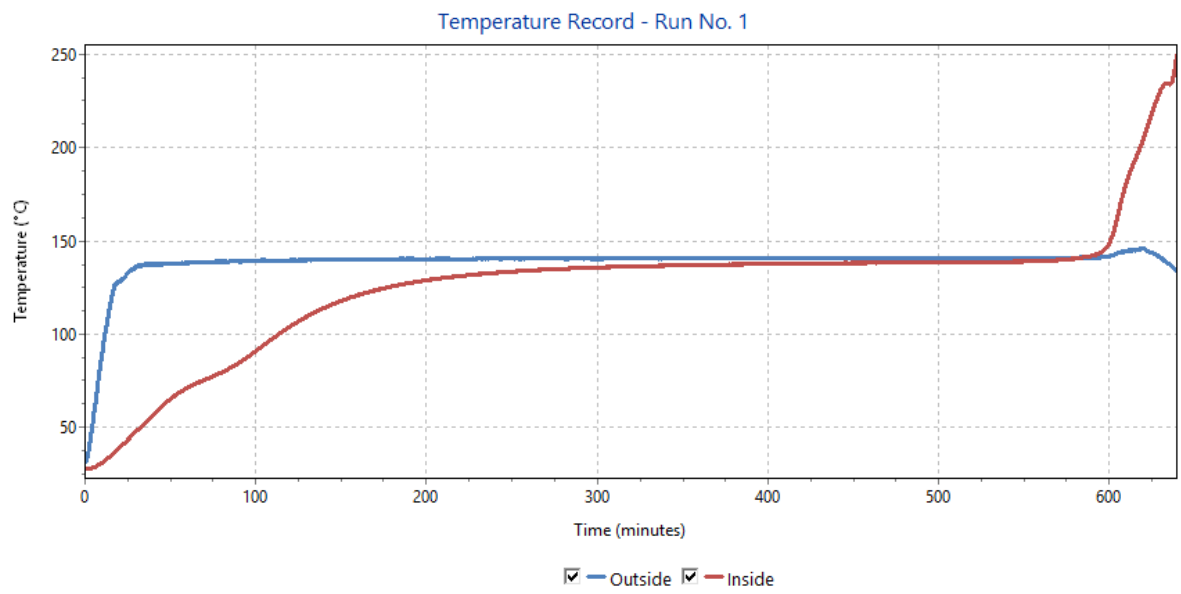
Διάγραμμα 13: Απόβλητα φίλτρων II

14)



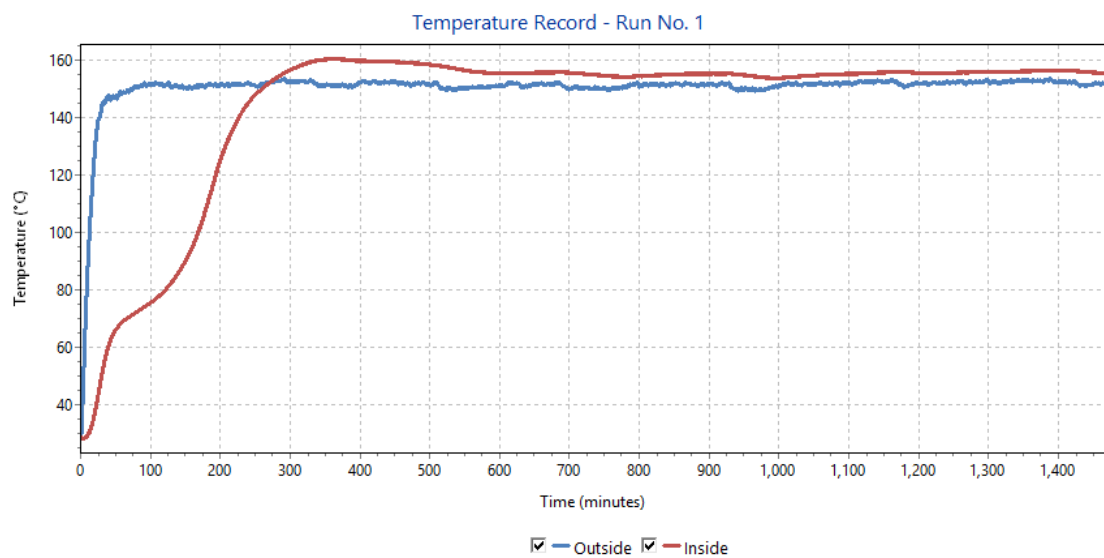
Διάγραμμα 14: Πριονίδι

15)



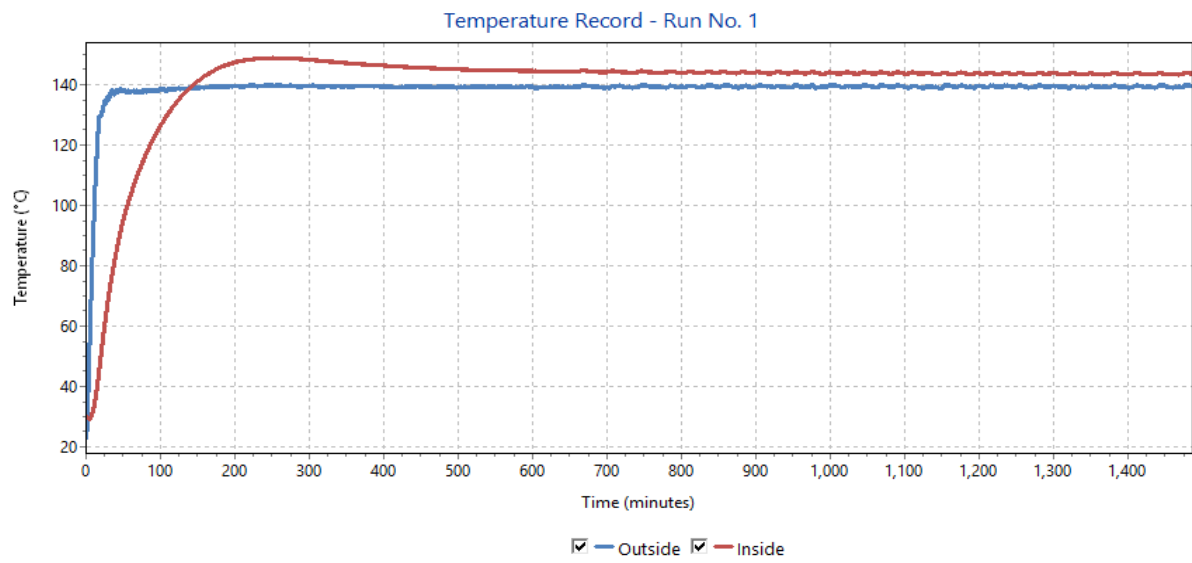
Διάγραμμα 15: Σκόνη φίλτρων I & II

16)



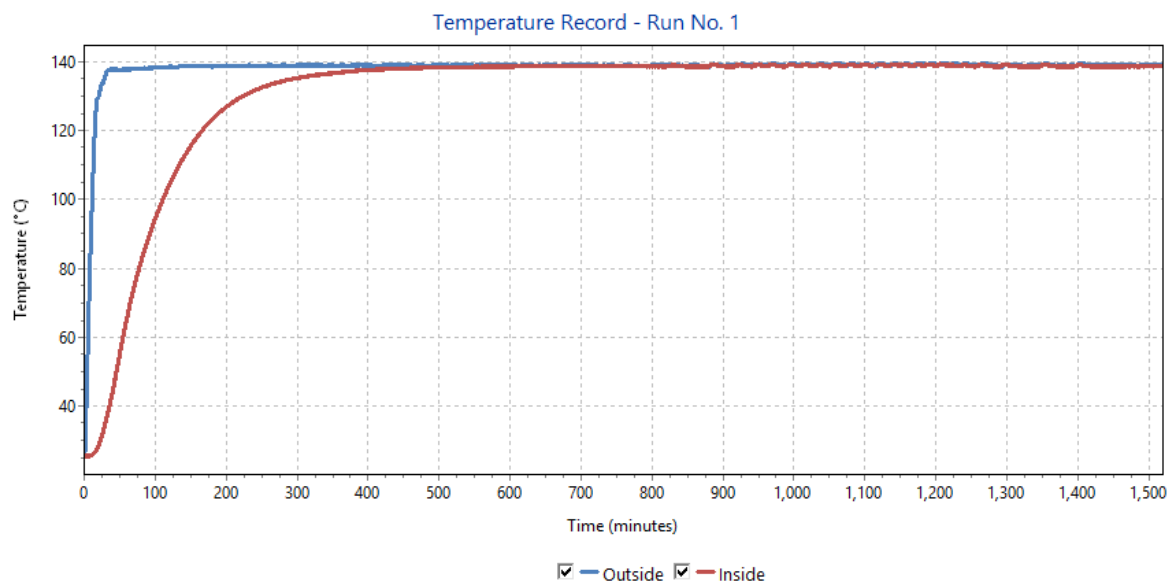
Διάγραμμα 16: Στερεά εναλλακτικά καύσιμα (ASF-Alternative Solid Fuel)

17)



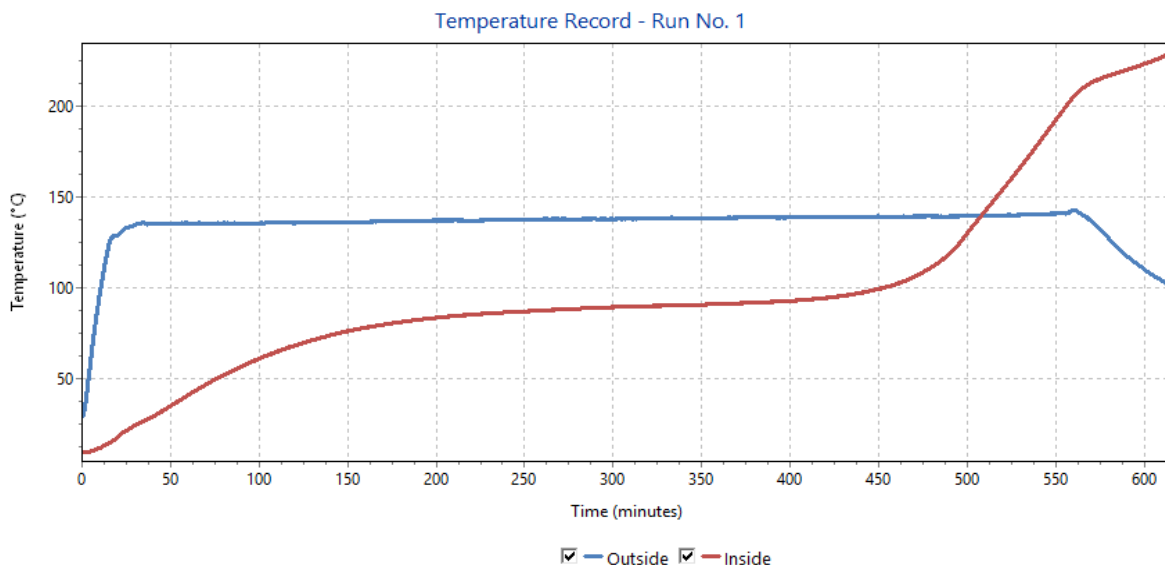
Διάγραμμα 17: Ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου

18)



Διάγραμμα 18: Χώμα

19)



Διάγραμμα 19: Πυροφορικά υλικά

Ως self-heating απόβλητα κατατάσσονται όσα εμφάνισαν διαφορά θερμοκρασίας του κέντρου του δείγματος από το εσωτερικό του φούρνου μεγαλύτερη των 60 °C. Τα πέντε από τα δεκαεννέα δείγματα παρουσίασαν αυτή την ιδιότητα, δηλαδή σε ποσοστό 26% το τεστ είχε θετικό αποτέλεσμα. Συγκεκριμένα, εμφάνισαν το φαινόμενο της αυτοθέρμανσης:

- ο εξαντλημένος καταλύτης I
- ο εξαντλημένος καταλύτης II
- η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας I
- τα πυροφορικά υλικά
- μίγμα της σκόνη φίλτρων I & II σε αναλογία 1:1 λόγω περιορισμένης ποσότητας φυσικού δείγματος

Στον πίνακα 7 παρουσιάζεται ο χρόνος που χρειάστηκε μέχρι να πραγματοποιηθεί αυτοθέρμανση από την στιγμή της έναρξης του πειράματος, καθώς και η μέγιστη θερμοκρασία που σημειώθηκε. Για τα θετικά στο πείραμα απόβλητα αυτή συμπίπτει με την θερμοκρασία του δείγματος κατά την εμφάνιση του φαινομένου και, συνεπώς, τη λήξη του πειράματος.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα αποβλήτων θετικών στο self-heating

Είδος αποβλήτου	Χρόνος Εμφάνισης Self-heating (min)	Tmax (°C)
Εξαντλημένος καταλύτης I	143	288
Εξαντλημένος καταλύτης II	373	250
Λάσπη φ/χ επεξεργασίας I	1204	201
Σκόνη φίλτρων I και II	620	250
Πυροφορικά υλικά	556	204

Περαιτέρω μελέτη πραγματοποιήθηκε για τους καταλύτες I και II οι οποίοι εμφανίζουν και τους μικρότερους χρόνους εμφάνισης του φαινομένου (Πίνακας 7), για την διερεύνηση της επίδρασης των παραγόντων θερμοκρασίας, κοκκομετρίας, υγρασίας και προσθήκης αδρανούς μίγματος. Ο σχεδιασμός των διαγραμμάτων έγινε με χρήση του λογισμικού “ xy Extract Graph Digiter” που μετατρέπει τα γραφήματα που εξάγονται από την συσκευή Self-heating test σε αρχεία συντεταγμένων.

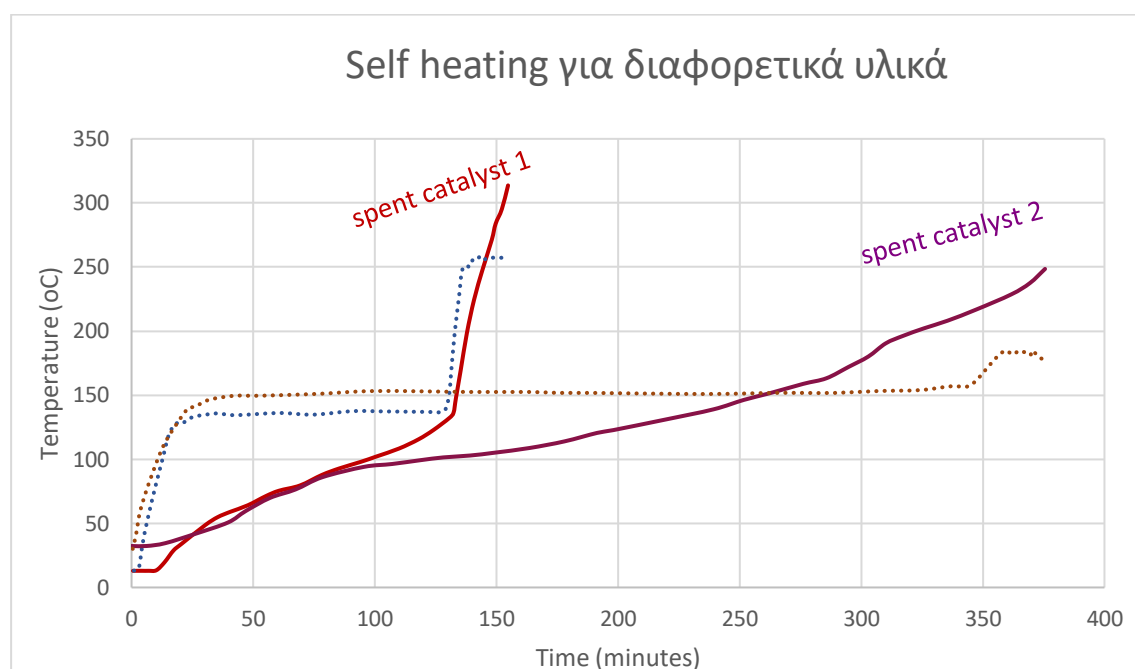
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας self-heating test για το δείγμα εξαντλημένου καταλύτη I

Αναλογία καταλύτη I: χώματος	Θερμοκρασία Φούρνου T <sub>oven</sub> ( ° C)	Χρόνος για T <sub>inside</sub> >T <sub>outside</sub> (min)	Χρόνος για self heating (min)	T <sub>max</sub> ( ° C)	Χρόνος για T <sub>max</sub> (min)
1:0	140	132	155	314	-
1:1	140	150	163	309	-
1:2	140	135	-	183	277
1:3	140	135	-	155	380
1:5	140	225	-	163	326
1:10	140	225	-	163	342
1:0	120	165	200	183	-
1:1	120	150	201	250	-
1:2	120	225	-	128	350
1:3	120	300	-	123	400
1:5	120	275	-	123	400
1:0	100	250	-	108	375
1:1	100	275	-	105	450
1:2	100	325	-	103	550
1:3	100	450	-	100	-

Πίνακας 9 : Συγκεντρωτικός πίνακας self-heating test για το δείγμα εξαντλημένου καταλύτη II

Αναλογία καταλύτη II: χώματος	Θερμοκρασία Φούρνου T <sub>oven</sub> ( ° C)	Χρόνος για T <sub>inside</sub> >T <sub>outside</sub> (min)	Χρόνος για self heating (min)	T <sub>max</sub> ( ° C)	Χρόνος για T <sub>max</sub> (min)
1:0	140	263	373	250	-
1:1	140	255	-	160	376
1:2	140	283	-	158	417
1:3	140	350	-	145	445
1:5	140	380	-	143	450
1:0	120	500	-	126	700
1:1	120	500	-	123	868
1:2	120	500	-	122	687
1:3	120	500	-	120	-
1:0	100	-	-	100,0	-

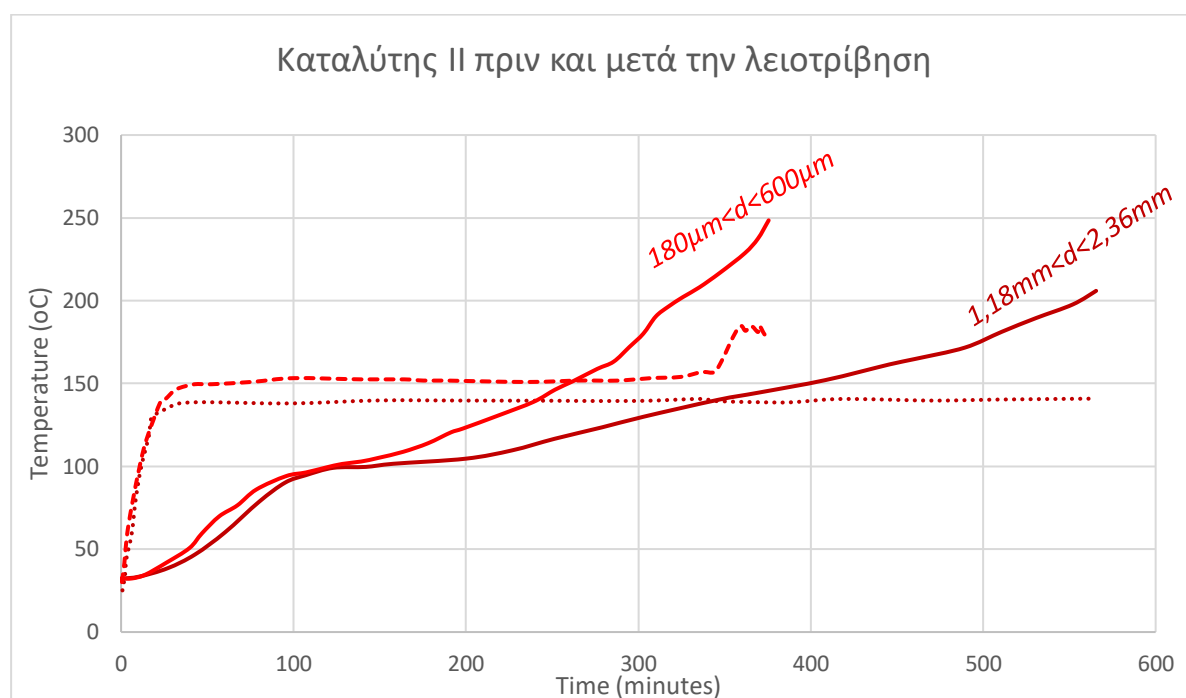
#### 4.2.2. Σύγκριση διαφορετικών υλικών



Διάγραμμα 20: Αυτοθέρμανση καταλύτη I και II

Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις θερμοκρασίες στο κέντρο του δείγματος συναρτήσει του χρόνου, ενώ οι διακεκομμένες την θερμοκρασία του φούρνου. Σύμφωνα με το διαγράμμα 20, ο καταλύτης I εμφανίζει self-heating στα 155 λεπτά, ενώ ο καταλύτης II οξειδώνεται με μικρότερο ρυθμό και ο χρόνος εμφάνισης του φαινομένου είναι τα 373 λεπτά. Από την χημική ανάλυση των δειγμάτων παρατηρείται η ύπαρξη μεγάλων ποσοστών οξειδίων σιδήρου και θείου στο δείγμα του καταλύτη I και του καταλύτη II. Ειδικότερα, ο εξαντλημένος καταλύτης I περιέχει μεγαλύτερες περιεκτικότητες, με θείο σε περιεκτικότητα 174000 mg/kg ξηρού δείγματος και οξειδίου του σιδήρου σε ποσοστό 41,9%. Αντίστοιχα ο εξαντλημένος καταλύτης II έχει 33900 mg θείου ανά κιλό ξηρού δείγματος και οξειδίου του σιδήρου σε ποσοστό μόλις 2,12%. Τα απόβλητα αυτά αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και διαπιστώθηκε η ύπαρξη ορυκτών. Συγκεκριμένα, στον εξαντλημένο καταλύτη I ύπαρξη πυρροσίτη και τριϊλίτη και στον εξαντλημένο καταλύτη II ύπαρξη πυρροσίτη, κορούνδιου και ενώσεων αργιλίου με οξυγόνο. Ο πυρροσίτης και ο τριϊλίτης θεωρούνται αυτοθερμαινόμενες ουσίες. Συνεπώς, η ύπαρξη μεγαλύτερων ποσοστών θείου και σιδήρου στον καταλύτη I συνδέεται κατ'έπекταση με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αυτά τα ορυκτά και εντονότερη εκδήλωση αυτοθέρμανσης.

#### 4.2.3 Επίδραση της κοκκομετρίας στην αυτοθέρμανση



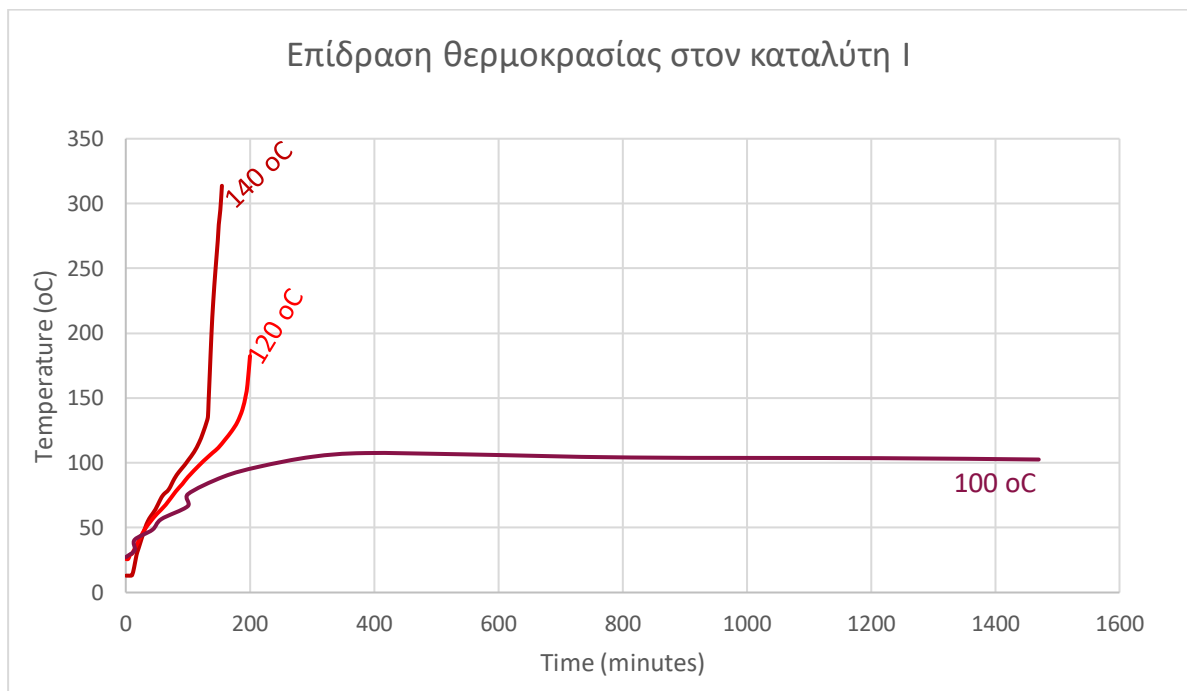
Διάγραμμα 21: Σύγκριση καταλύτη II πριν και μετά την λειοτριβηση

Για την μεγαλύτερη κοκκομετρία ( $1.18\text{mm} < d < 2.36\text{mm}$ ) σημειώνεται αυτοθέρμανση στις 9 h (561 min) με μέγιστη θερμοκρασία τους 216 °C. Για το λειοτριβημένο υλικό ( $180\mu\text{m} < d < 600\mu\text{m}$ ) πραγματοποιείται στις 6 h (373 min) και η μέγιστη θερμοκρασία είναι οι 250 °C. Ο ρυθμός self-heating, ο οποίος αποτελεί την κλίση της ευθείας των διαγραμμάτων για το χρονικό διάστημα μεταξύ του σημείου που το δείγμα ξεπερνά την θερμοκρασία του φούρνου μέχρι την αυτοθέρμανση, είναι 0,799 °C/min για τον λεπτόκοκκο και 0,291 °C/min για τον χονδρόκοκκο καταλύτη II.

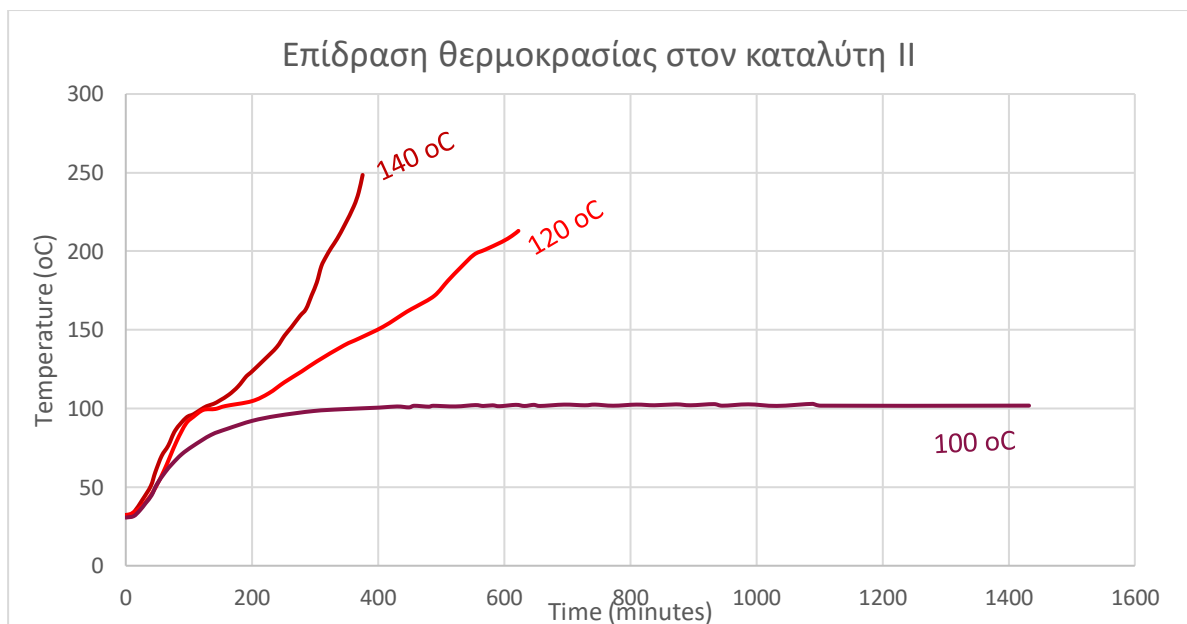
Επομένως, η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το ρυθμό αυτοθέρμανσης. Γενικά, ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος της επιφάνειας που εκτίθεται, δηλαδή η αυτοθέρμανση αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Για την αξιολόγηση του ρυθμού αυτοθέρμανσης, πρέπει να ληφθεί υπόψιν το μέγεθος της επιφάνειας των σωματιδίων κάθε αποβλήτου. Κατά την διεξαγωγή των επόμενων μετρήσεων θα χρησιμοποιείται λειοτριβημένο υλικό ως η χειρότερη εκδοχή (worst-case scenario) για την πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου της αυτοθέρμανσης.



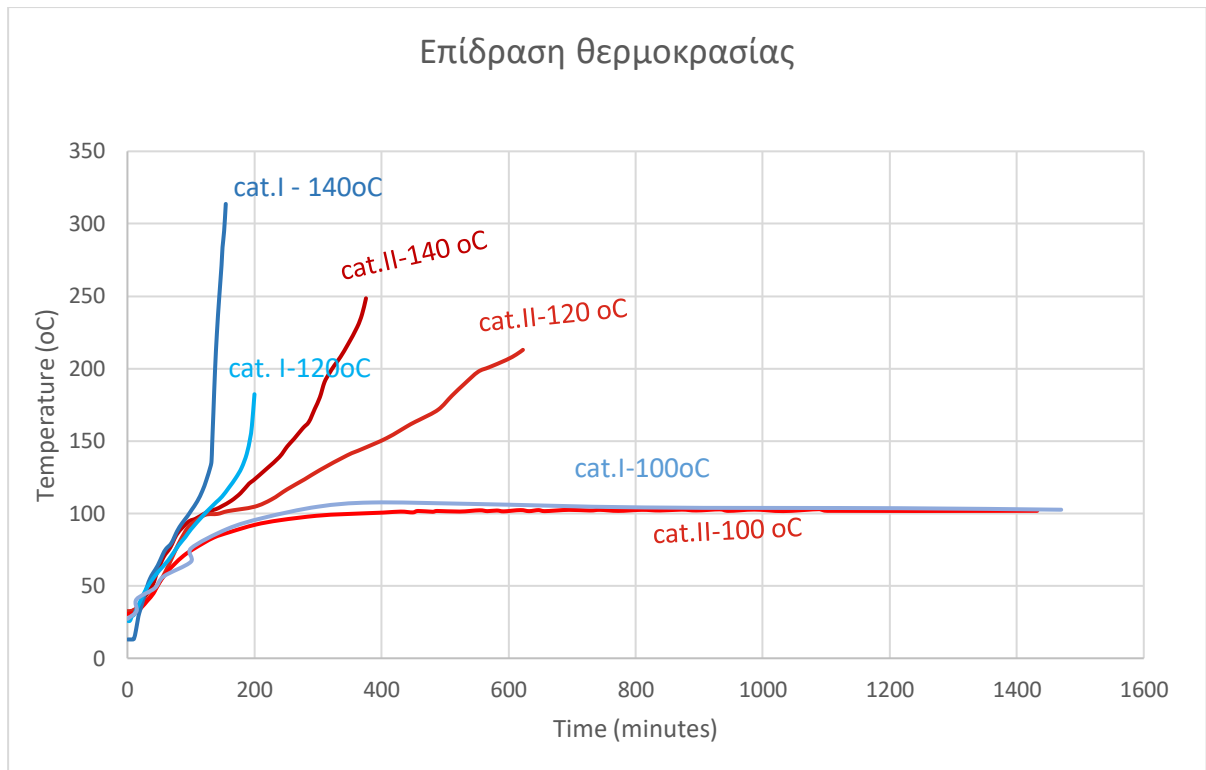
#### 4.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αυτοθέρμανση



Διάγραμμα 22: Επίδραση θερμοκρασίας στον καταλύτη I



Διάγραμμα 23: Επίδραση θερμοκρασίας στον καταλύτη II

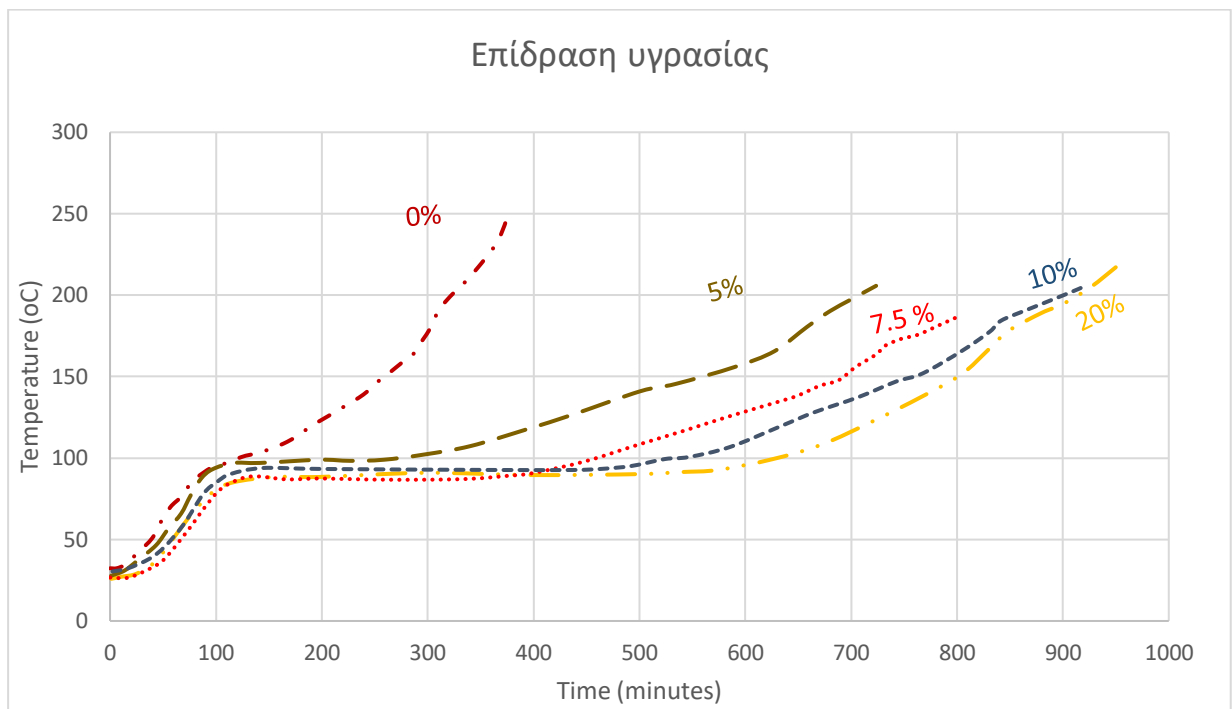


Διάγραμμα 24: Επίδραση θερμοκρασίας στους καταλύτες I και II

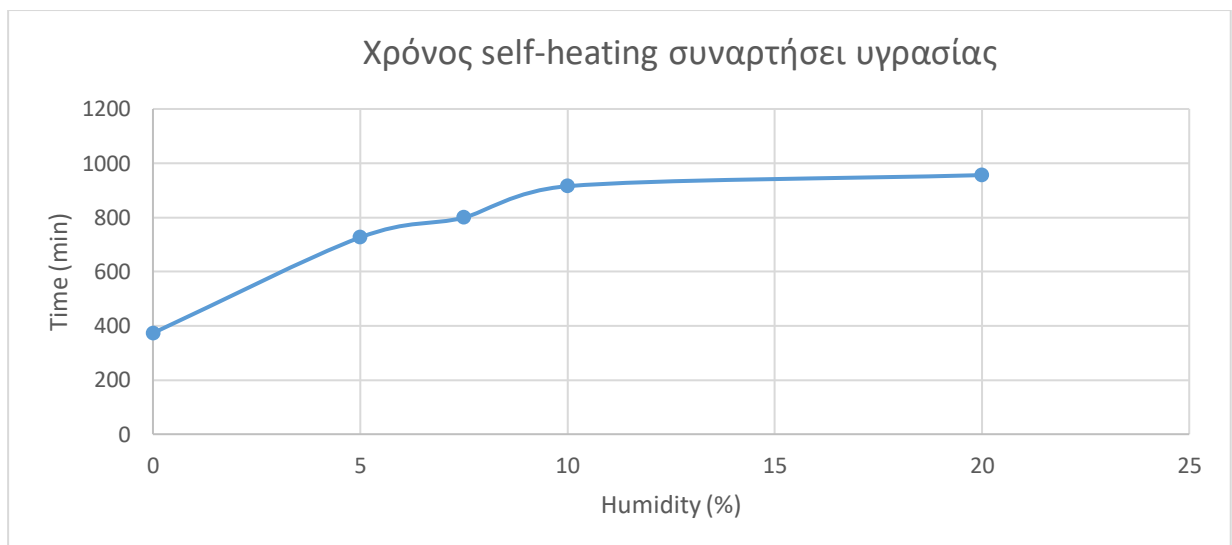
Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατηρούμε ότι, με μείωση της θερμοκρασίας του φούρνου στους 120 °C, ο χρόνος για την εμφάνιση self-heating αυξάνεται και στους 100 °C το φαινόμενο δεν εκδηλώνεται.

Ο ρυθμός self-heating για τον καταλύτη I στους 140 °C είναι 7,7755 °C/ min και στους 120°C είναι 3,3033°C/ min, ενώ για τον καταλύτη II είναι 0,7991 °C/ min και 0,2781 °C/ min. Η θερμοκρασία ,συνεπώς, επηρεάζει τον ρυθμό εκδήλωσης του self heating, εμφανίζοντας τον μέγιστο ρυθμό και για τους δυο εξαντλημένους καταλύτες στους 140°C.

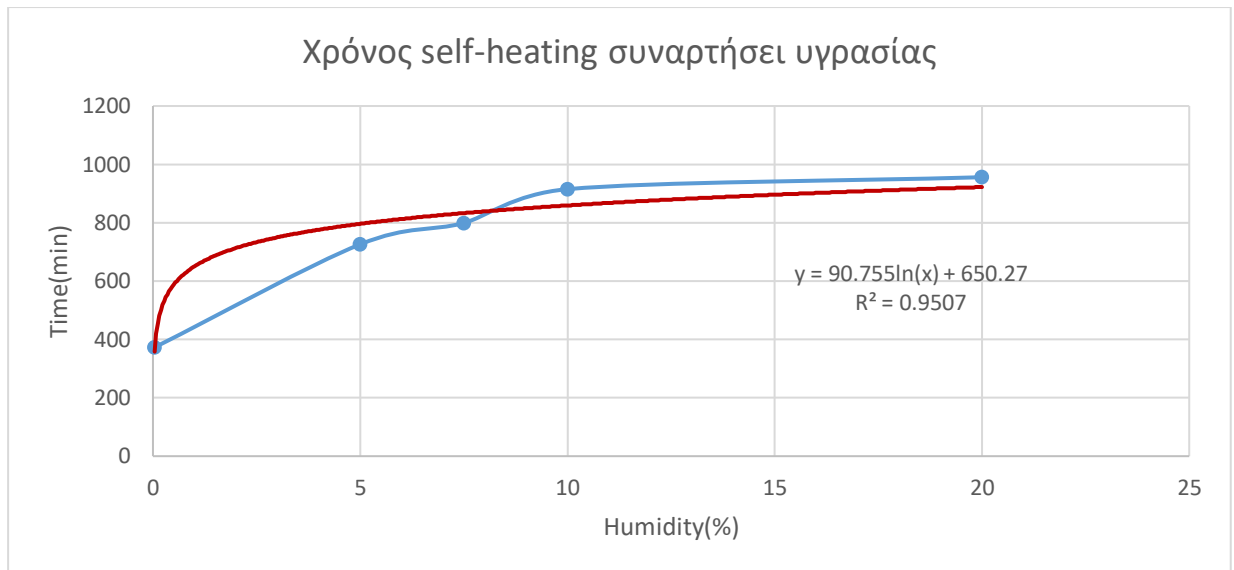
#### 4.2.5 Επίδραση της υγρασίας στην αυτοθέρμανση



Διάγραμμα 25: Επίδραση υγρασίας



Διάγραμμα 26: Χρόνος εμφάνισης αυτοθέρμανσης συναρτήσει του ποσοστού υγρασίας



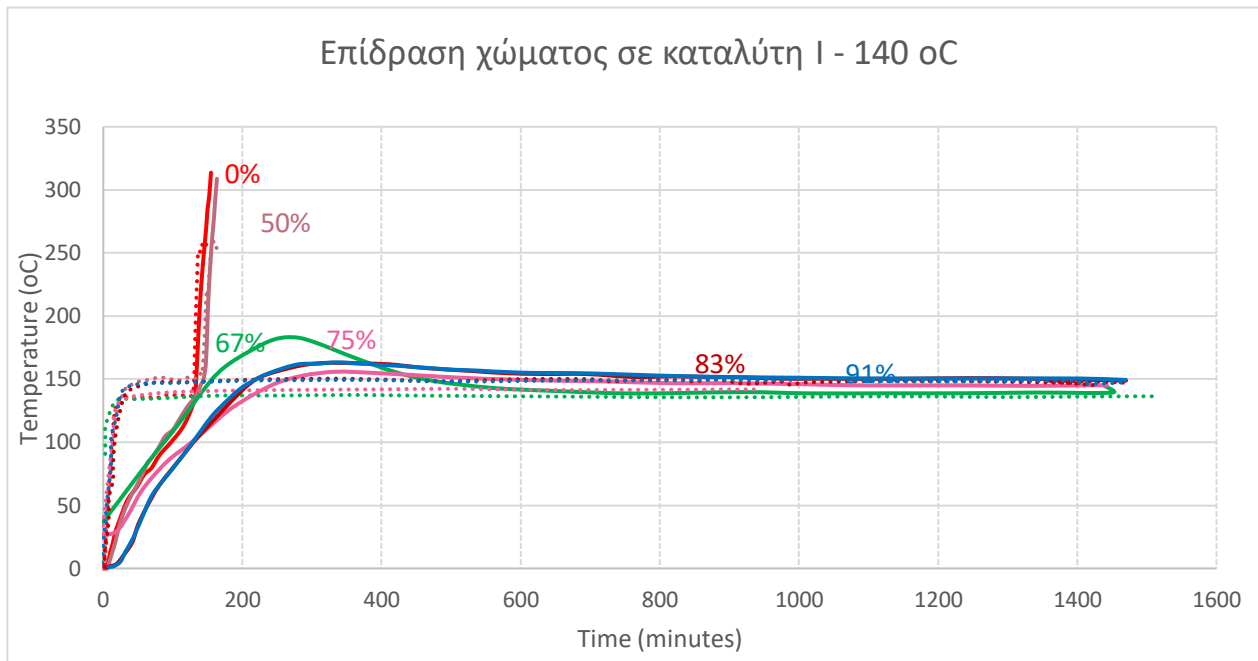
Διάγραμμα 27: Λογαριθμική σχέση χρόνου αυτοθέρμανσης με ποσοστό υγρασίας

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για τον καταλύτη II με διαφορετικές αναλογίες νερού. Με αύξηση του ποσοστού της υγρασίας παρατηρείται αύξηση στον χρόνο εμφάνισης της αυτοθέρμανσης. Η μείωση της αυτοθέρμανσης οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει αρκετό νερό που απορροφά την θερμική ενέργεια μέσω της εξάτμισης. Η δράση του είναι ανασταλτική αλλά δεν εμποδίζει την εμφάνιση του φαινομένου καθώς σε όλες τις αναλογίες δείγματος και νερού πραγματοποιείται αυτοθέρμανση. Η σχέση που προκύπτει μεταξύ του χρόνου self-heating και του ποσοστού υγρασίας είναι λογαριθμική:

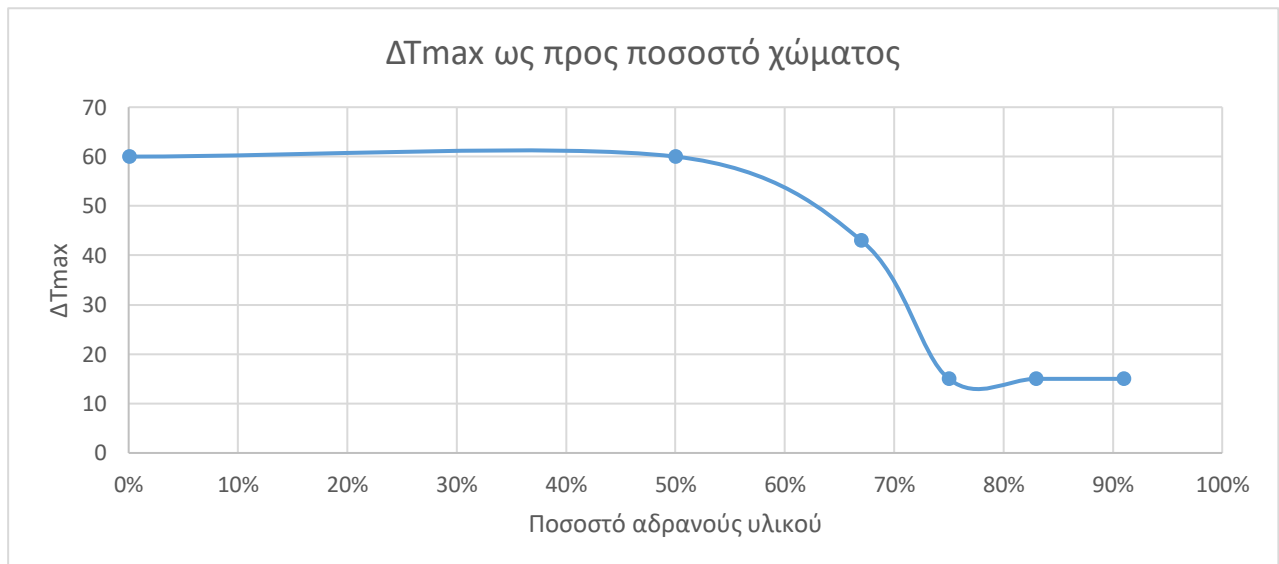
$$y = 90,755 \ln(x) + 650,27$$

Το νερό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, λοιπόν, ως μέτρο για την αναστολή του φαινομένου.

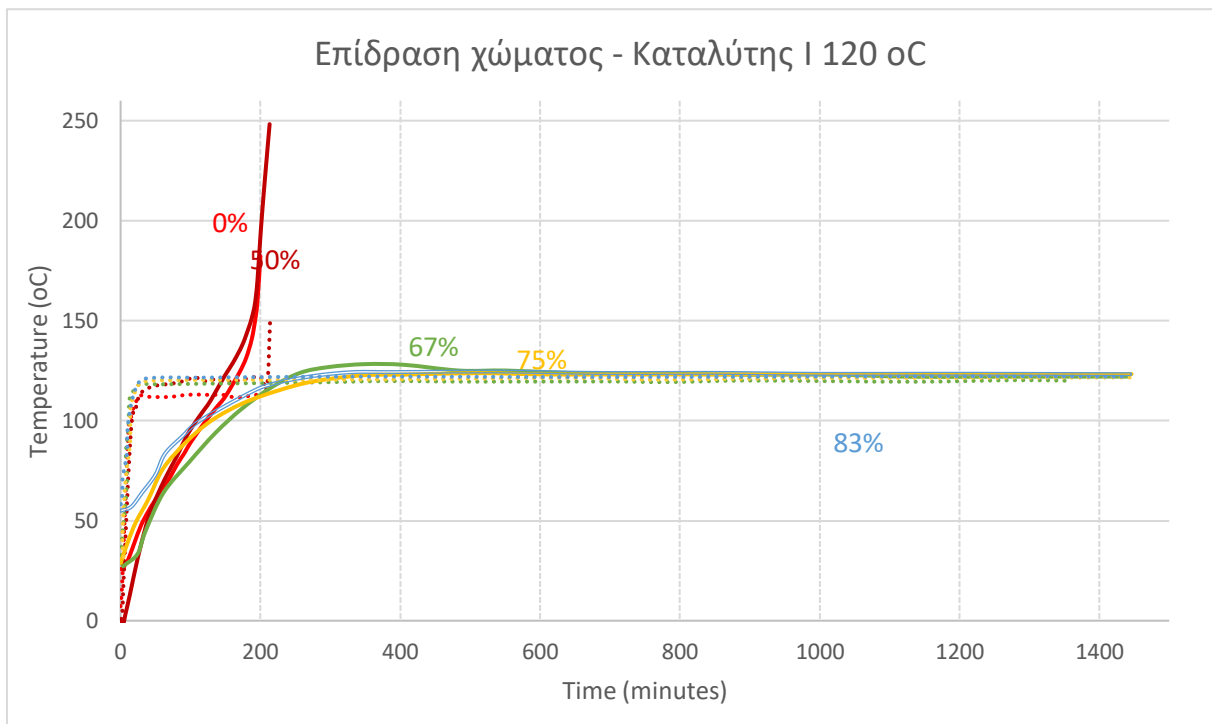
#### 4.2.6. Επίδραση ανάμιξης με αδρανές υλικό



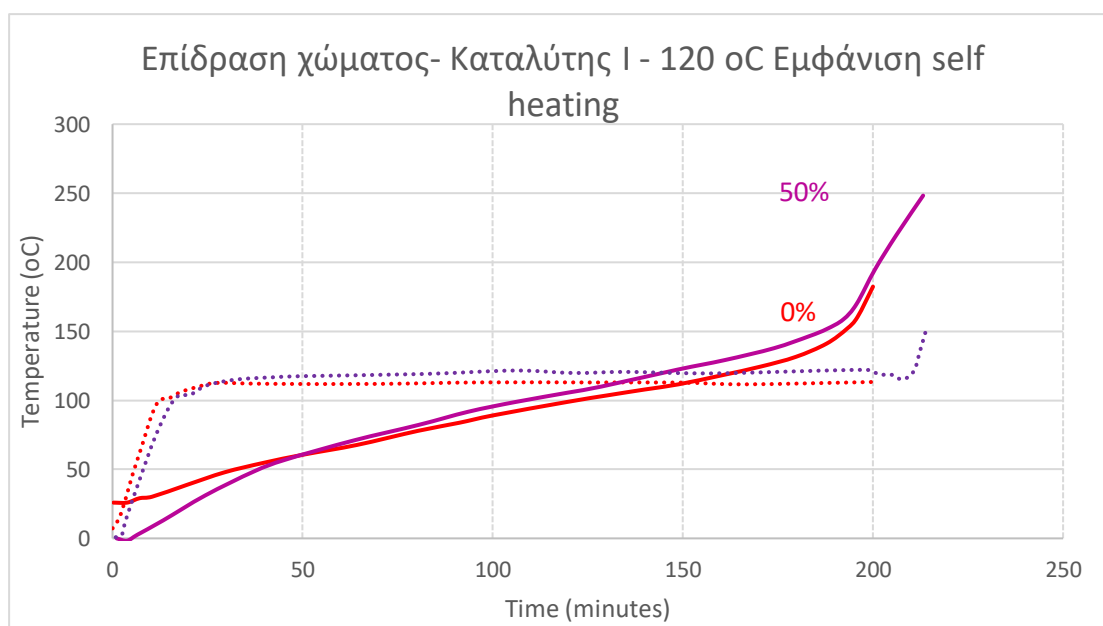
Διάγραμμα 28: Καταλύτης Ι 140oC \_ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος



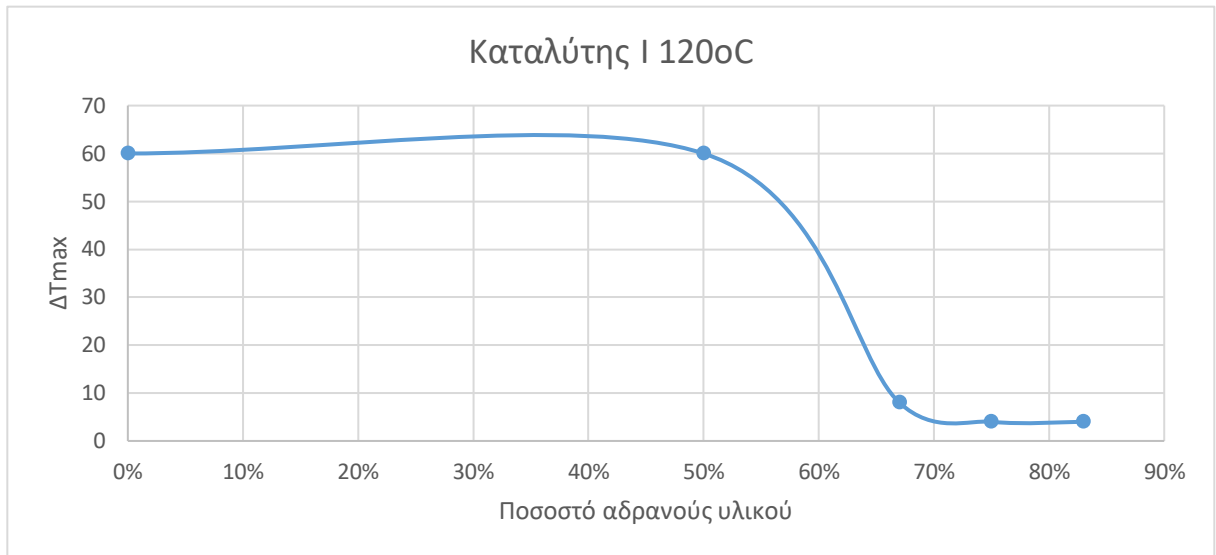
Διάγραμμα 29: Καταλύτης Ι 140oC- Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος



Διάγραμμα 30: Καταλύτης I 120oC \_ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος

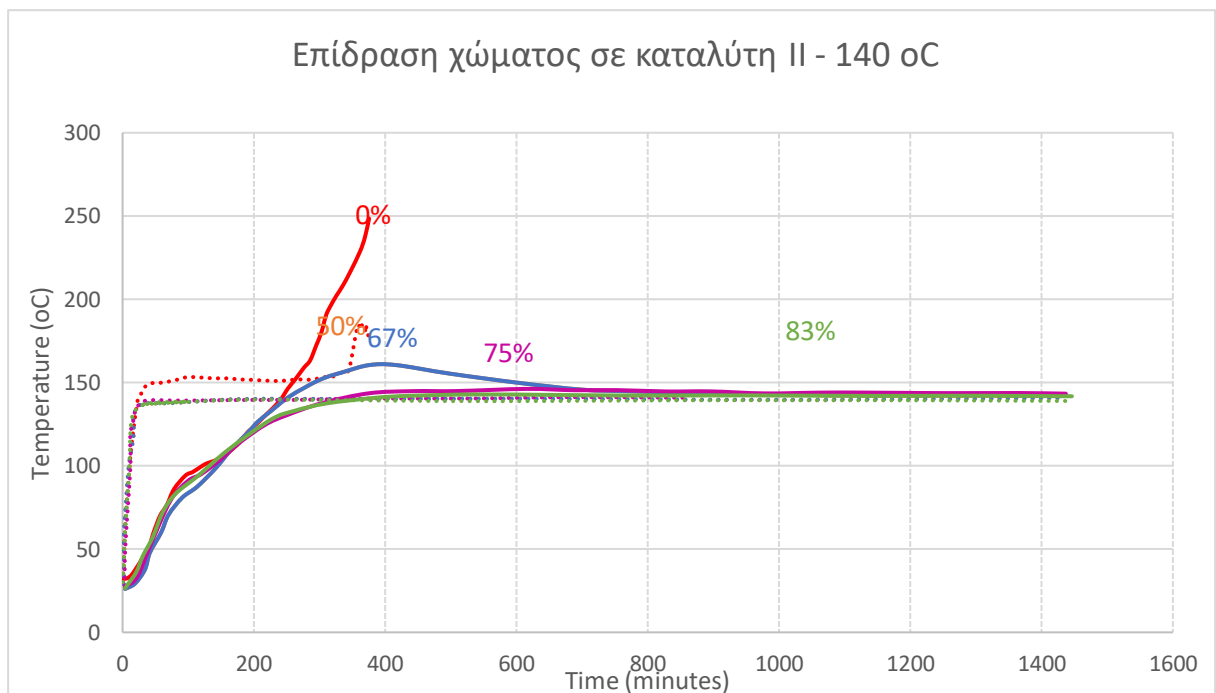


Διάγραμμα 31: Καταλύτης I 120oC \_ Εμφάνιση self-heating

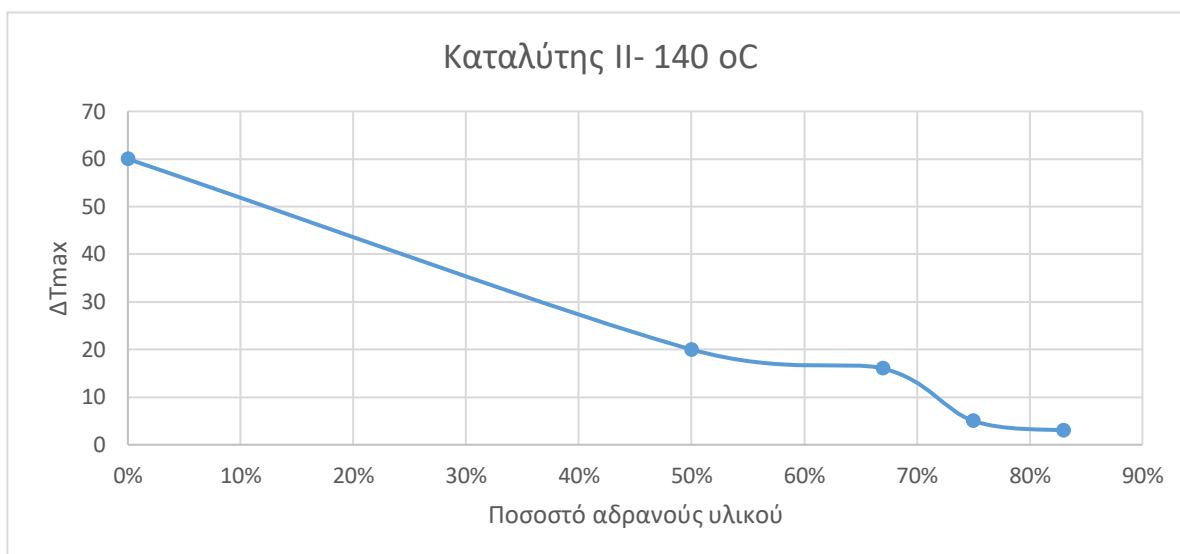


Διάγραμμα 32: Καταλύτης I 120oC \_ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος

Η επίδραση της προσθήκης αδρανούς υλικού και ειδικότερα χώματος έχει κατασταλτικό ρόλο στο φαινόμενο της αυτοθέρμανσης. Σε αναλογία χώματος 1:1 με τον καταλύτη I ο χρόνος εμφάνισης self-heating αυξάνεται και για αναλογίες 1:2 και εξής δεν πραγματοποιείται.

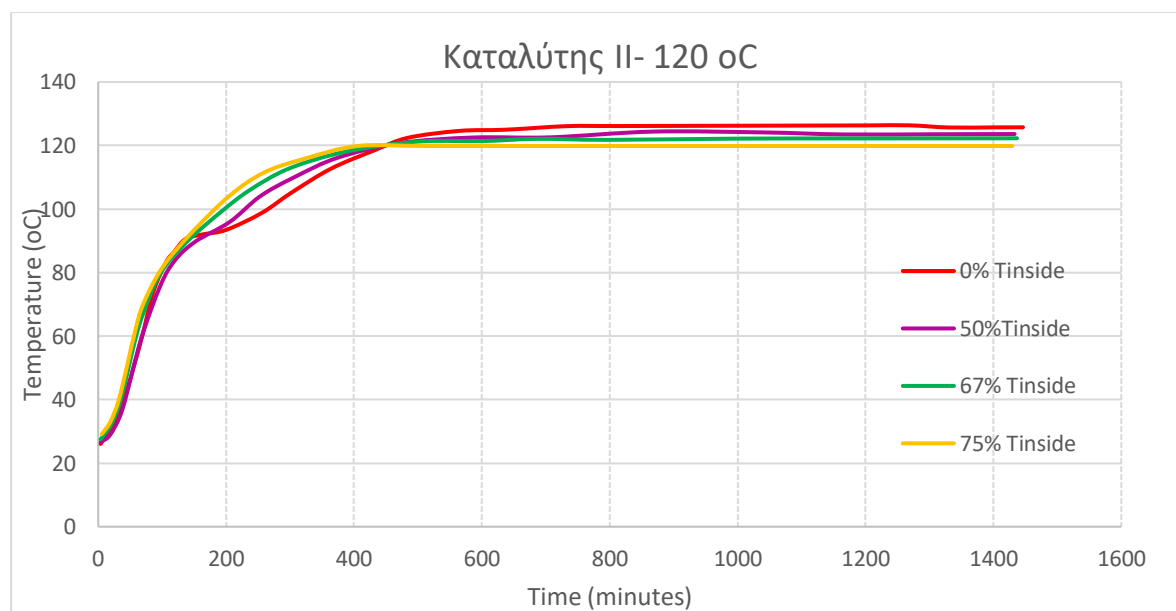


Διάγραμμα 33: Καταλύτης II 140oC \_ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος



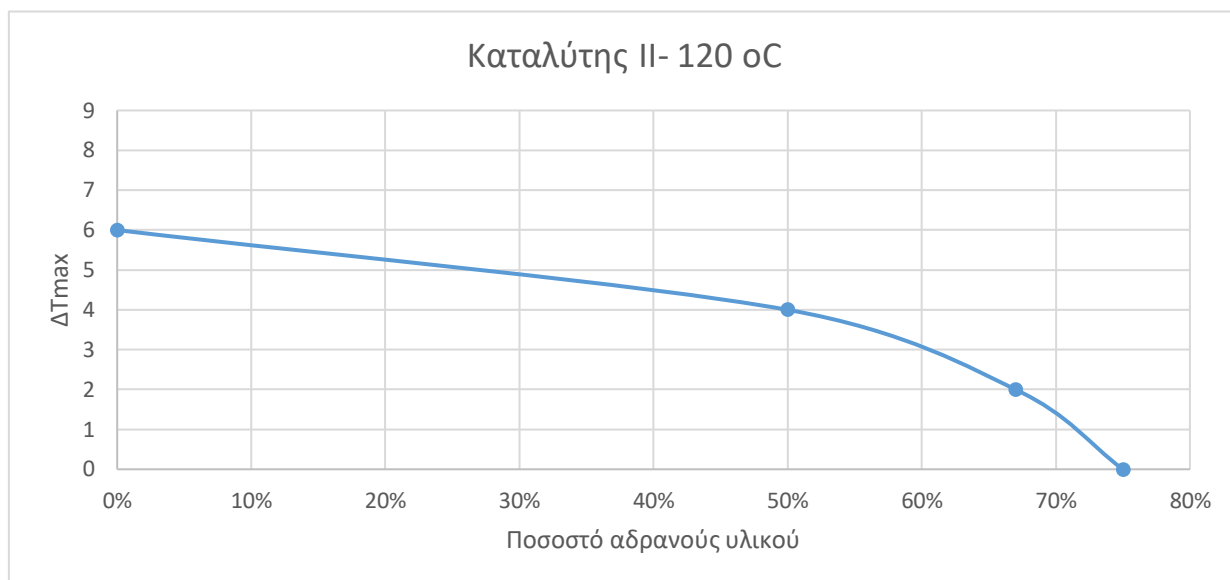
Διάγραμμα 34: Καταλύτης II 140οC \_ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος

Στον καταλύτη II στους 140οC το φαινόμενο αυτοθέρμανσης δεν εκδηλώνεται με την προσθήκη χρώματος σε όλες τις αναλογίες.



Διάγραμμα 35: Καταλύτης II 120οC \_ Θερμοκρασία συναρτήσει χρόνου για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης αδρανούς μίγματος





Διάγραμμα 36: Καταλύτης II 120οC \_ Μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-δείγματος συναρτήσει του ποσοστού αδρανούς μίγματος

Από το διάγραμμα 36 παρατηρούμε μείωση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ φούρνου και δείγματος καθώς το ποσοστό του αδρανούς μίγματος αυξάνεται. Με την προσθήκη χρώματος σε αναλογία 50% και άνω με το δείγμα, η διαφορά θερμοκρασίας είναι μικρότερη των 60 °C αλλά η πλήρης σταθεροποίηση/αδρανοποίηση του καταλύτη επέρχεται μετά το 83%. Συμπεραίνουμε ότι η πιο ασφαλής αναλογία πρόσμιξης είναι ένα μέρος καταλύτη προς πέντε και άνω μέρη χρώματος.

### 4.3. Μέτρηση παραγωγής αερίου

Για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας των αποβλήτων μελετήθηκε, επίσης, η παραγωγή αερίου όταν αυτά έρχονται σε επαφή με νερό μέσω της συσκευής BMP test. Τα απόβλητα που εξετάστηκαν είναι τέσσερα και συγκεκριμένα, ο εξαντλημένος καταλύτης I, ο εξαντλημένος καταλύτης II, η σκωρία ξαφρισμάτων αλουμινίου και η σκόνη φίλτρων. Ωστόσο, παραγωγή αερίου υπήρξε μόνο από την σκωρία ξαφρισμάτων αλουμινίου η οποία και μελετήθηκε περαιτέρω.

Ο προσδιορισμός των παραγόμενων αερίων διεθνώς πραγματοποιείται ακολουθώντας είτε τις κατευθυντήριες οδηγίες του εγχειριδίου μεθόδων των Ηνωμένων Εθνών «Test N.5: Test method for substances which in contact with water emit flammable gases»[16] είτε τον Κανονισμό REACH (ΕΚ) αρ.440/2008[61]. Εντός ευρωπαϊκής ένωσης, για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων (Κανονισμός CLP, (ΕΚ) αριθ. 1271 /2008) ακολουθείται η μέθοδος A.12 του κανονισμού REACH[61]. Ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως «ουσία που σε επαφή με το νερό παράγει εύφλεκτα αέρια» είτε αν πραγματοποιηθεί ανάφλεξη του αερίου σε οποιοδήποτε στάδιο των δοκιμών που προδιαγράφεται στις προαναφερθείσες δοκιμές, είτε αν υπάρχει απελευθέρωση αερίου μεγαλύτερη από 1 l/ kg h. Τα κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών ως «ουσία που σε επαφή με το νερό παράγει εύφλεκτα αέρια» ανάλογα με το πρότυπο μέτρησης δίνονται στον Πίνακα

10 [62]. Απουσία μεθόδου για τον προσδιορισμό των τοξικών αερίων που απελευθερώνονται κατά την επαφή μια ουσίας ή ενός μίγματος με νερό ή οξύ (HP12: απόβλητα που εκλύουν τοξικό ή πολύ τοξικό αέριο, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό ή με ένα οξύ [4]) ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία που προδιαγράφεται στις δοκιμές N.5 και A.12 [63].

Πίνακας 10: με τα κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα αέρια [62]

**Table 2**  
Classification criteria depending on the standard.

Transport of dangerous goods (ONU Manual of Test and Criteria, 2008)	Division 4.3		
	Packing group I	Packing group II	Packing group III
European Regulation CLP (Regulation (EC) No 1271/2008)	Substances or mixtures which in contact with water emit flammable gases Category 1	Category 2	Category 3
European Directive 67/548/EEC (Council Directive 67/548/EEC, June 1967) Criteria	Substances which, in contact with water, evolve highly flammable gases in dangerous quantities Any substance or mixture which reacts vigorously with water at ambient temperatures and demonstrates generally a tendency for the gas produced to ignite spontaneously, or which reacts readily with water at ambient temperatures such that the rate of evolution of flammable gas is equal to or greater than 10 l per kg of substance over any one minute.	Any substance or mixture which reacts readily with water at ambient temperatures such that the maximum rate of evolution of flammable gas is equal to or greater than 20 l per kg of substance per hour, and which does not meet the criteria for Category 1.	Any substance or mixture which reacts slowly with water at ambient temperatures such that the maximum rate of evolution of flammable gas is equal to or greater than 1 l per kg of substance per hour, and which does not meet the criteria for Categories 1 and 2.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην παραγωγή αερίων, όταν το απόβλητο έρχεται σε επαφή με το νερό. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η θερμοκρασία του δείγματος, η μάζα του δείγματος και οι αναλογίες του δείγματος με το νερό. Ειδικότερα οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για κάθε απόβλητο παρουσιάζονται στον πίνακα 11.

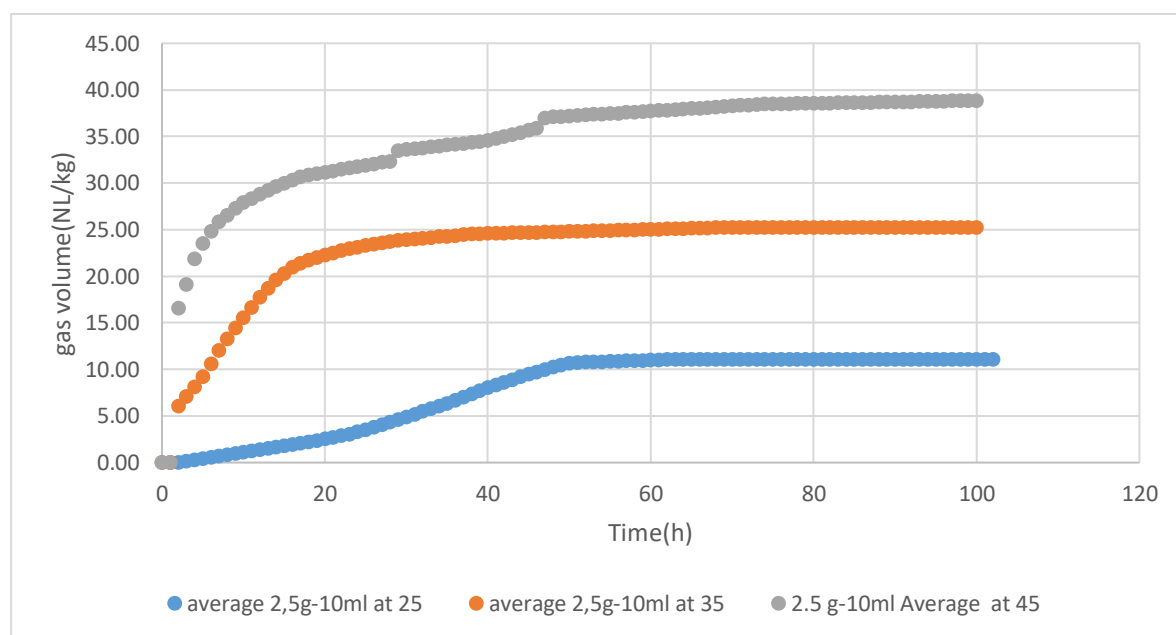
Πίνακας 11: Παράμετροι των πειραματικών δοκιμών

A/A τεστ	Θερμοκρασία (°C)	Μάζα δείγματος (g)	Μάζα νερού (ml)	Αναλογία δείγμα: νερό
1	25	2,5	10	1:4
2	25	5,0	5	1:1
3	25	5,0	10	1:2
4	25	5,0	20	1:4
5	35	2,5	10	1:4
6	35	5,0	5	1:1
7	35	5,0	10	1:2
8	35	5,0	20	1:4
9	45	2,5	10	1:4
10	45	5,0	5	1:1
11	45	5,0	10	1:2
12	45	5,0	20	1:4

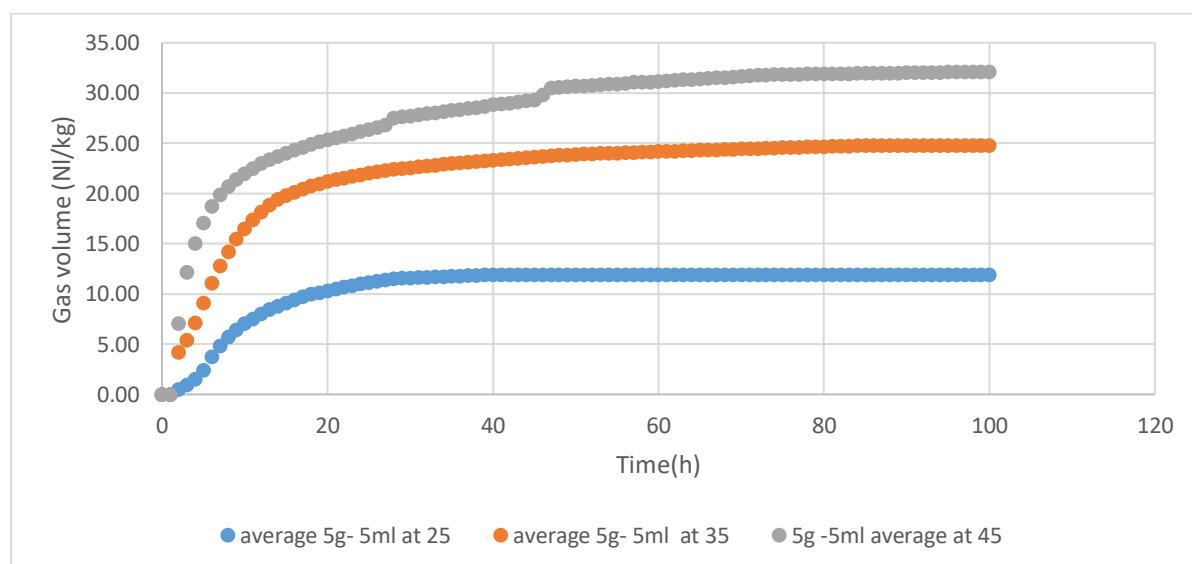
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων 2- 12 προκύπτουν από το μέσο όρο τριών επαναλήψεων για κάθε δείγμα εκτός του πειράματος 1 που έγιναν έξι επαναλήψεις .

### 4.3.1 Επίδραση θερμοκρασίας

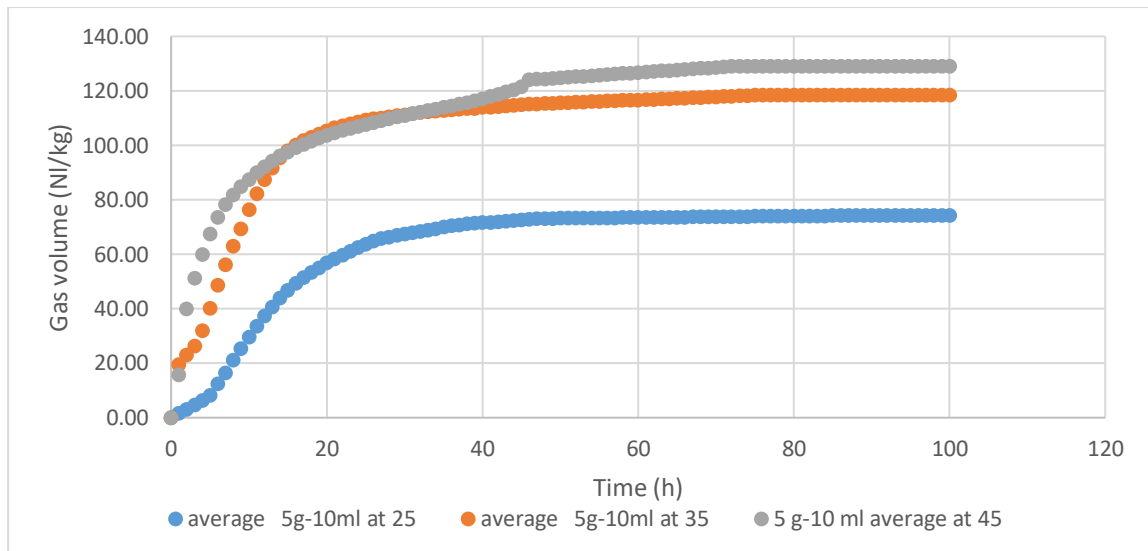
Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας για την σκωρία αλουμινίου στις διάφορες μάζες και αναλογίες. Η εξέλιξη της παραγωγής αερίου ανά κιλό δείγματος συναρτησει του χρόνου παρουσιάζεται στα επόμενα διαγράμματα.



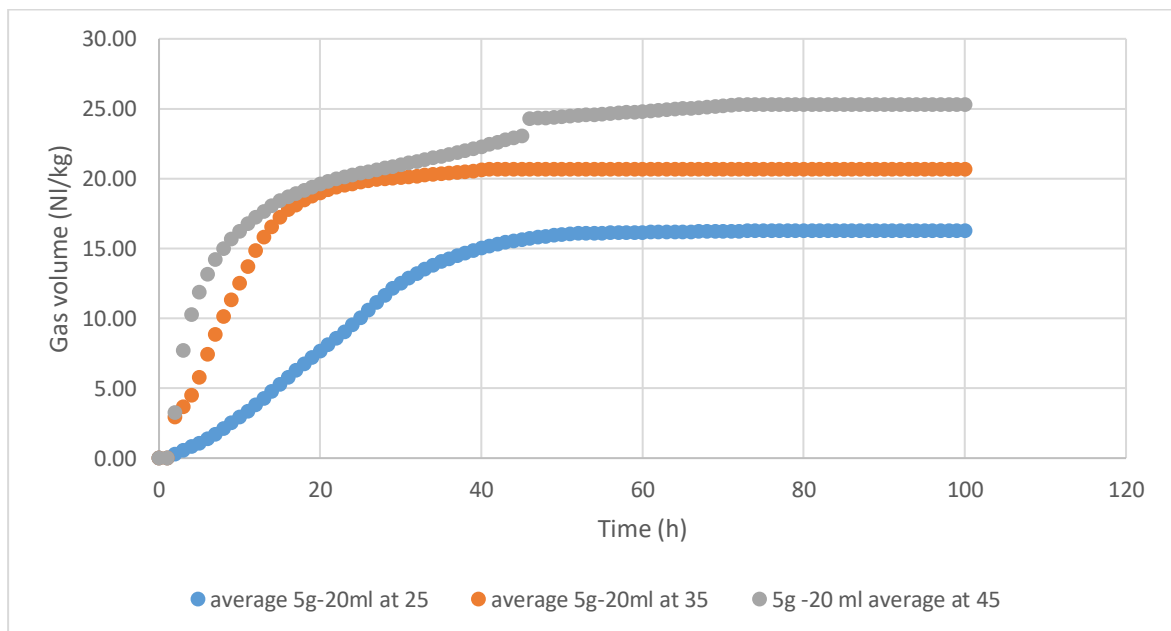
Διάγραμμα 37: Επίδραση θερμοκρασίας – 2,5 g σκωρίας 10 ml νερού



Διάγραμμα 38: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 5 ml νερού



Διάγραμμα 39: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 10 ml νερού



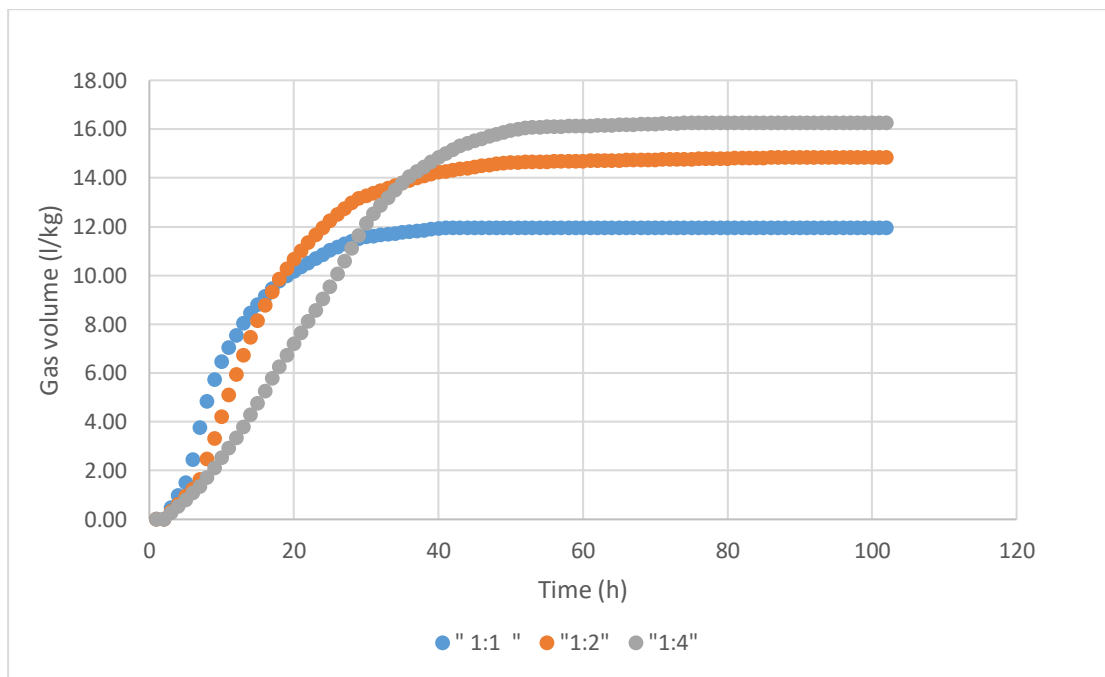
Διάγραμμα 40: Επίδραση θερμοκρασίας – 5 g σκωρίας 20 ml νερού

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του παραγόμενου όγκου του αερίου που απελευθερώνεται. Σε όλα τα πειράματα η μεγαλύτερη παραγωγή ανά μάζα εμφανίζεται στους 45°C. Συνεπώς, η θερμοκρασία είναι ένας πολύ καθοριστικός παράγοντας για την παραγωγή αερίου από τα απόβλητα.

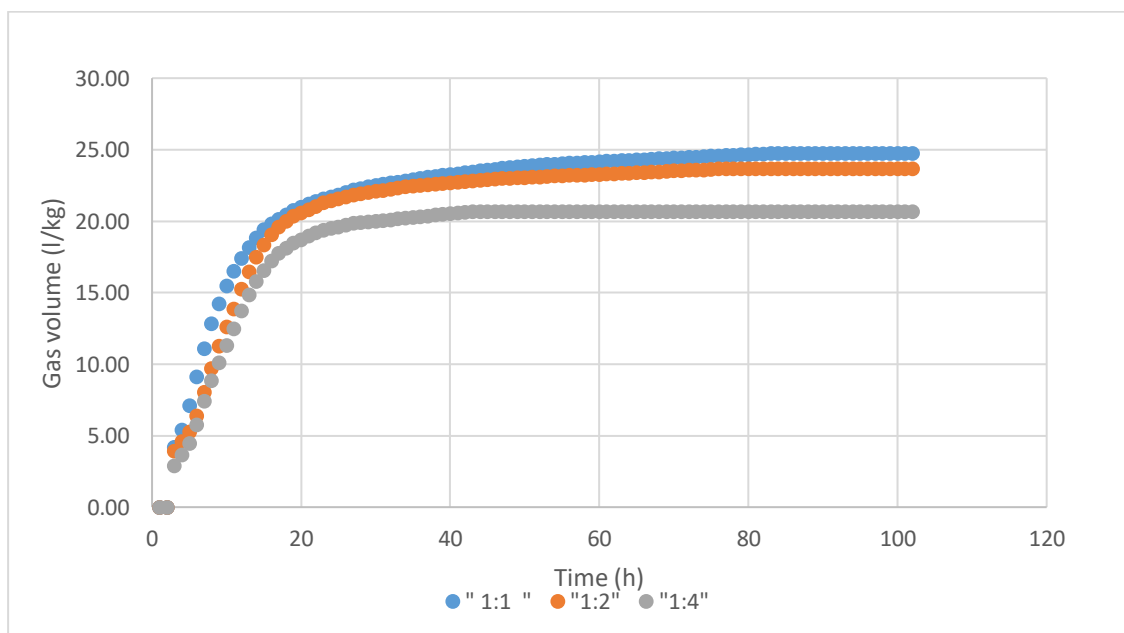
Από την αξιολόγηση των διαγραμμάτων 37-40 προκύπτει ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής αερίου ( κλίση των διαγραμμάτων) παρατηρείται σε λιγότερο από 7 ώρες από την έναρξη του πειράματος. Μετά τις πρώτες 20 ώρες η παραγωγή αερίου φθίνει σημαντικά και το φαινόμενο σταματά σε όλες τις περιπτώσεις μετά το πέρας 96 ωρών.

### 4.3.2 Επίδραση αναλογίας δείγμα: νερό (S/L)

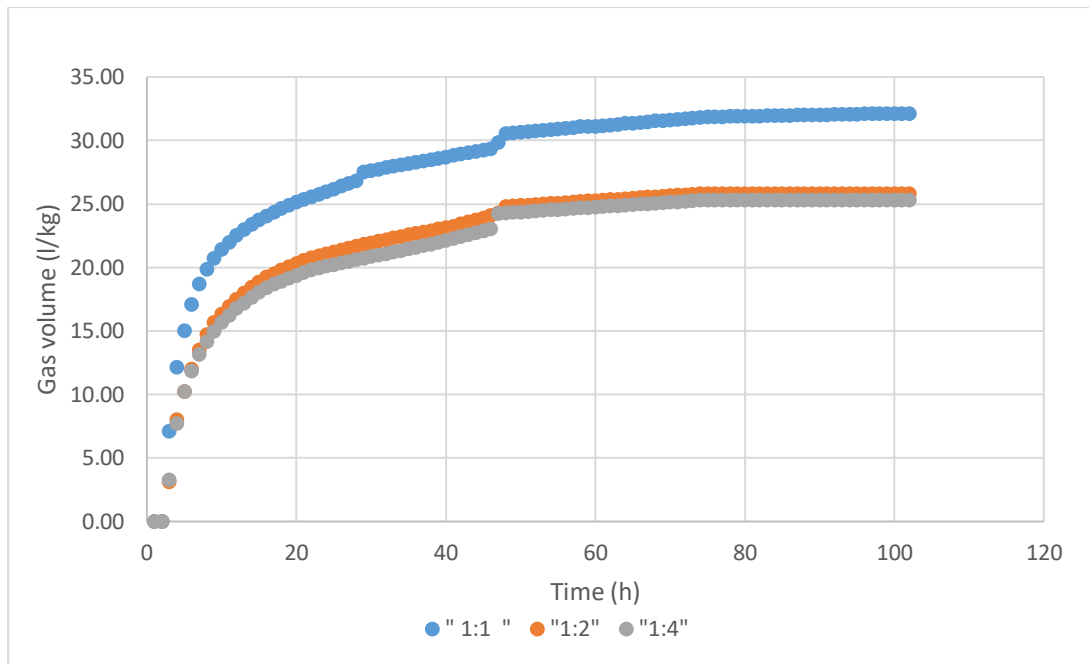
Εξετάζεται η επίδραση της αναλογίας ξαφρίσματος σκωρίας αλουμινίου προς νερό. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται πειράματα με ίδια μάζα δείγματος και θερμοκρασία. Παρατηρείται η εξέλιξη παραγωγής αερίου ανά κιλό δείγματος συναρτήσει του χρόνου για τρία δείγματα. Τα δείγματα περιέχουν ένα μέρος ξαφρίσματος σκωρίας αλουμινίου με ένα, δύο και τέσσερα μέρη νερού αντίστοιχα.



Διάγραμμα 41: Επίδραση αναλογίας στους 25°C



Διάγραμμα 42: Επίδραση αναλογίας στους 35°C

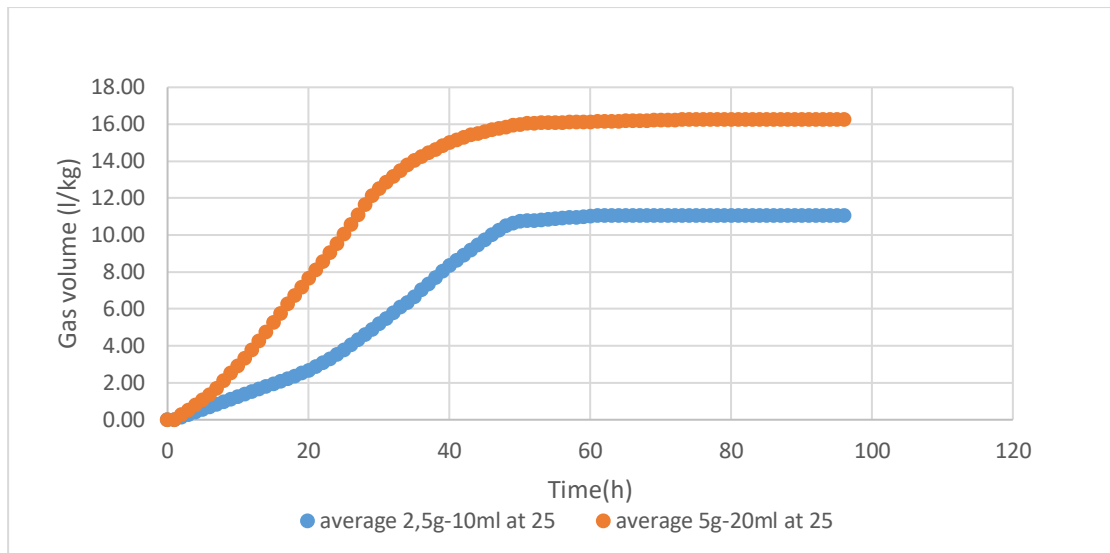


Διάγραμμα 43: Επίδραση αναλογίας στους 45°C

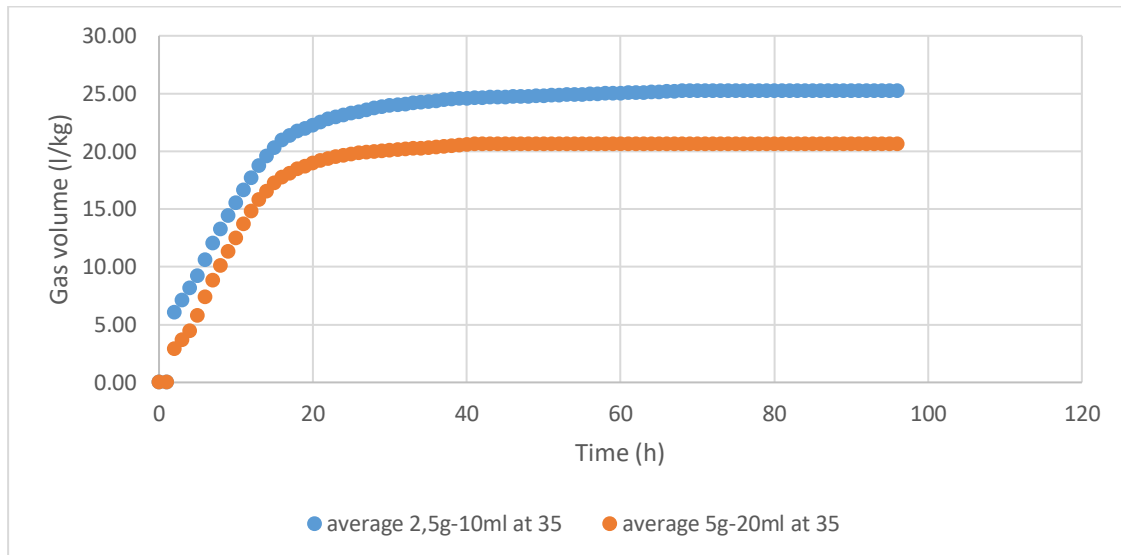
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε μεγάλη διαφορά στην επίδραση της αναλογίας νερού προς δείγμα. Στους 25°C η αναλογία ενός μέρους δείγματος προς τέσσερα νερό έχει την μεγαλύτερη απελευθέρωση όγκο αερίου ενώ στους 35°C και 45°C η αναλογία ένα προς ένα. Συνεπώς, δεν μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το παρόν πείραμα.

#### 4.3.3 Επίδραση μάζας δείγματος

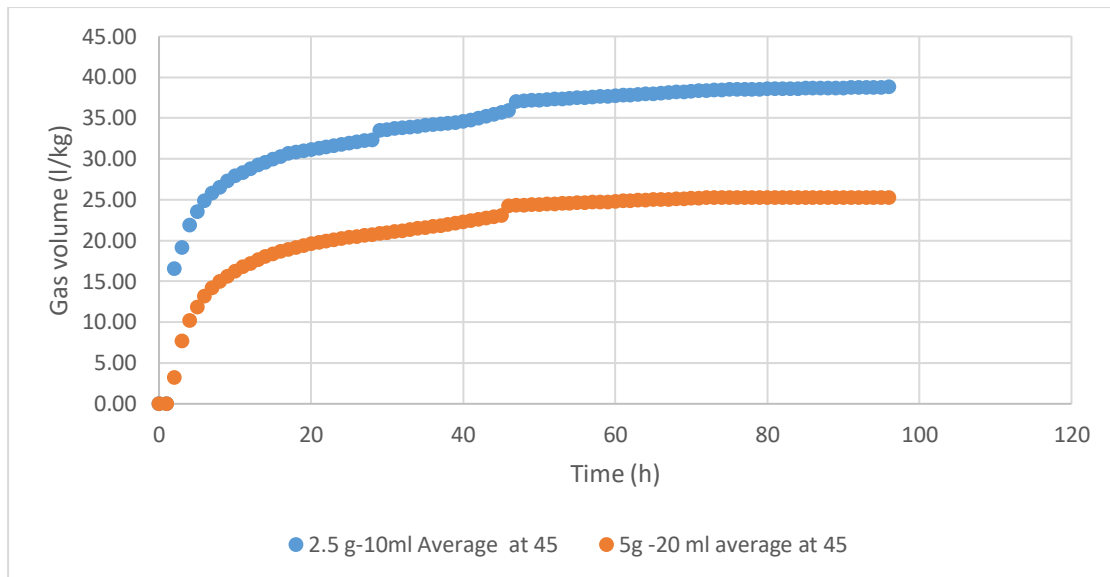
Κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία και την αναλογία δείγματος προς νερό μελετήθηκε η επίδραση της μάζας αποβλήτου. Η εξέλιξη της παραγωγής αερίου ανά κιλό δείγματος συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στα επόμενα διαγράμματα.



Διάγραμμα 44: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 25°C



Διάγραμμα 45: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 35°C

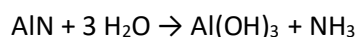


Διάγραμμα 46: Επίδραση μάζας στην αναλογία 1:4 στους 45°C

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι στους 25°C η μάζα των 5g απελευθερώνει μεγαλύτερο όγκο αερίου ενώ στους 35°C και 45°C συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή τα 2,5 g παράγουν μεγαλύτερο όγκο από τα 5 g. Το αναμενόμενο θα ήταν το φαινόμενο να ήταν εντονότερο για μεγαλύτερη μάζα. Ωστόσο, μια πιθανή ερμηνεία είναι η μη ικανοποιητική ανάδευση του πειράματος 8 και 12, άρα και η μη ικανοποιητική διαβροχή του δείγματος σκωρίας.

Συνεπώς, τα ξαφρίσματα σκωρίας αλουμινίου σε όλες τις θερμοκρασίες, 25°C, 35°C και 45°C, και στο σύνολο των διαφορετικών αναλογιών απελευθερώνουν αέριο όταν έρθουν σε επαφή με το νερό. Επιπλέον, στα ξαφρίσματα σκωριών αλουμινίου πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD όπου προσδιορίστηκαν νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), σπινέλιο (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και νιτρίδιο του οξειδίου του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>).

Μέσω βιβλιογραφικής αναζήτησης και της ανάλυσης XRD της σκωρίας που επιβεβαιώνει την παρουσία νιτρίδιου αλουμινίου, το παραγόμενο αέριο ταυτοποιείται ως αμμωνία. Το νιτρίδιο του αλουμινίου είναι ένωση που αντιδρά με το νερό και ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση [64]:



Η απόδοση του παραγόμενου αερίου σε αμμωνία επιβεβαιώθηκε και με την χρήση σωληναρίου απευθείας μέτρησης και ανάγνωσης (Drager gas detector tubes-ammonia NH<sub>3</sub>).

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, σύμφωνα με το πρότυπο UN N.5 το δείγμα προς εξέταση απαιτείται να έχει μάζα άνω των 25 γραμμαρίων, ενώ ο όγκος του νερού δεν προσδιορίζεται. Η μελέτη της επίδρασης σημαντικών παραμέτρων σε αυτή την εργασία αποδεικνύει την επίδραση της θερμοκρασίας, της μάζας και της αναλογίας δείγματος νερού στην απελευθέρωση αερίου. Το υπάρχον πρωτόκολλο για την ταξινόμηση ουσιών και ενώσεων σε σχέση με την ικανότητά τους να εκπέμπουν επικίνδυνες ποσότητες αερίων σε επαφή με το νερό δεν λαμβάνει υπόψη αυτές τις παραμέτρους, οι οποίες μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά τα τελικά δεδομένα που λαμβάνονται από τη χρήση του τεστ χωρίς



τροποποίηση. Είναι σημαντικό να οριστούν πειραματικές συνθήκες που δεν καθορίζονται στο πρωτόκολλο με εκτενέστερη μελέτη θερμοκρασιών, μάζας και ποσότητας νερού.

Τέλος, ακολουθώντας τις οδηγίες της δοκιμής A.12 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν δοκιμή στους 35 °C, με 10g ξαφρίσματος σκωρίας αλουμινίου σε 10 ml νερού, όπου υπολογίστηκε ο ρυθμός παραγωγής αερίου για συνολικό διάστημα 7 ωρών ανά μια ώρα. Την τέταρτη ώρα από την έναρξη του πειράματος παρουσιάστηκε ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής αερίου όπου είναι ίσος με 2,77 l kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Συνεπώς, το απόβλητο χαρακτηρίζεται ως ουσία που σε επαφή με το νερό παράγει αέριο μεγαλύτερο από 1 l kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

## 5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός, η ταξινόμηση και η διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων που προέρχονται, κυρίως, από διυλιστήρια και μονάδες επεξεργασίας αλουμινίου που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα και το εξωτερικό. Έγινε περαιτέρω μελέτη της επικινδυνότητας των βιομηχανικών αποβλήτων ως προς τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12. Αρχικά, σε όλα τα υπό εξέταση απόβλητα πραγματοποιήθηκε δοκιμή αυτοθέρμανσης και σε μέρος αυτών μελετήθηκε η έκλυση αερίων κατά την επαφή τους με νερό. Στόχος, της παρούσας εργασίας είναι σε πρώτο στάδιο η ταξινόμηση των ουσιών ως προς τις δύο αυτές επικίνδυνες ιδιότητες καθώς και η μελέτη τρόπων επεξεργασίας για την ασφαλέστερη διαχείρισή τους.

Πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων, είκοσι διαφορετικών αποβλήτων και καταγραφή των παραγωγικών διαδικασιών από τις οποίες προήλθαν. Ακολούθησε ανάλυσή τους προσδιορίζοντας παραμέτρους κρίσιμες τόσο για τον χαρακτηρισμό τους όσο και για την τελική αξιοποίησή τους. Τα απόβλητα χωρίστηκαν σε δυο βασικές κατηγορίες τα οργανικά και ανόργανα απόβλητα. Κριτήριο ταξινόμησης στις δυο κατηγορίες είναι η ύπαρξη θερμογόνου δύναμης. Η τελική αξιοποίηση των αποβλήτων των προαναφερθέντων κατηγοριών περιλαμβάνει την ανάκτηση ενέργειας και την ανάκτηση ανόργανων πρώτων υλών.

Το ποσοστό των αποβλήτων που εμφάνισε συμπεριφορά αυτοθέρμανσης ανέρχεται σε 26%, ποσοστό που κρίνεται ιδιαίτερα υψηλό. Από αυτά το 60% είναι απόβλητα που προέρχονται από διυλιστήρια και το υπόλοιπο 40% από βιομηχανίες επεξεργασίας αλουμινίου. Συνεπώς, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα απόβλητα των δύο αυτών παραγωγικών κλάδων είναι επιρρεπή σε φαινόμενα αυτοθέρμανσης.

Από τα απόβλητα με συμπεριφορά αυτοθέρμανσης τον μικρότερο χρόνο εμφάνισης του φαινομένου παρουσίασαν οι εξαντλημένοι καταλύτες I και II. Συνεπώς, τα δύο αυτά απόβλητα επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη με στόχο την διερεύνηση της επίδρασης παραγόντων όπως η θερμοκρασία, η κοκκομετρία, η παρουσία υγρασίας και τελικά η προσθήκη αδρανούς μίγματος για αδρανοποίηση του αποβλήτου.

Η θερμοκρασία όπως είναι αναμενόμενο επηρεάζει τον ρυθμό εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης, εμφανίζοντας τον μέγιστο ρυθμό και για τους δυο εξαντλημένους καταλύτες στους 140°C.

Η επίδραση της κοκκομετρίας στην εκδήλωση του φαινομένου μελετήθηκε στον εξαντλημένο καταλύτη II. Το μέγεθος των κόκκων του αποβλήτου στην φυσική του μορφή είναι  $1,18\text{mm} < d < 2,36\text{mm}$  και η αυτοθέρμανση σημειώθηκε μετά από 9 h (561 min) από την έναρξη του πειράματος, με μέγιστη θερμοκρασία τους 216 °C. Στο λειοτριβημένο υλικό ( $180\mu\text{m} < d < 600\mu\text{m}$ ) η αυτοθέρμανση συνέβη στις 6 h (373 min) από την έναρξη του πειράματος με μέγιστη θερμοκρασία στους 250 °C. Επομένως, η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το ρυθμό αυτοθέρμανσης.

Ως προς την επίδραση της περιεκτικότητας του αποβλήτου σε υγρασία παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ποσοστού της υγρασίας υπάρχει «καθυστερήση» στον χρόνο εμφάνισης της αυτοθέρμανσης, χωρίς ωστόσο να αποτρέπει το φαινόμενο. Η δράση της υγρασίας είναι ανασταλτική αλλά δεν εμποδίζει την εμφάνιση του φαινομένου καθώς σε όλες τις αναλογίες δείγματος-νερού τελικά, πραγματοποιείται αυτοθέρμανση. Από τα πειράματα που

διεξήχθησαν η σχέση που προκύπτει μεταξύ του χρόνου αυτοθέρμανσης και του ποσοστού υγρασίας είναι λογαριθμική.

Από τα πειράματα αδρανοποίησης του εξαντλημένου καταλύτη I, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη αδρανούς υλικού και ειδικότερα χώματος έχει κατασταλτικό ρόλο στο φαινόμενο της αυτοθέρμανσης. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη χώματος σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50%, η διαφορά θερμοκρασίας είναι μικρότερη των 60°C. Η πλήρης αδρανοποίηση του εξαντλημένου καταλύτη I επέρχεται όταν η προσθήκη χώματος είναι πάνω από 83%.

Από τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων παρατηρείται ότι στο 80% των αποβλήτων με συμπεριφορά αυτοθέρμανσης η περιεκτικότητα σε S είναι μεγαλύτερη από 4% και η παρουσία του Fe σημαντική. Επιπλέον, οι εξαντλημένοι καταλύτες I & II αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και διαπιστώθηκε η ύπαρξη ορυκτών σε αυτά τα δείγματα. Συγκεκριμένα, στον εξαντλημένο καταλύτη I ύπαρξη πυρροτίτη και τροϊλίτη και στον εξαντλημένο καταλύτη II ύπαρξη πυρροτίτη, κορούνδιου και ενώσεων αργιλίου με οξυγόνο. Ο πυρροτίτης και ο τροϊλίτης θεωρούνται αυτοθερμαινόμενες ουσίες.

Ως προς την παραγωγή αερίων κατά την επαφή των αποβλήτων με το νερό εξετάστηκαν στο σύνολο τέσσερα απόβλητα από τα είκοσι. Αέριο εκλύθηκε μόνο στην περίπτωση του ξαφρίσματος σκωρίας αλουμινίου. Για τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της μάζας του αποβλήτου καθώς και της αναλογίας υγρού/μάζα.

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του παραγόμενου όγκου του αερίου που απελευθερώνεται. Σε όλα τα πειράματα η μεγαλύτερη παραγωγή ανά μάζα εμφανίζεται στους 45°C. Συνεπώς, η θερμοκρασία είναι ένας πολύ καθοριστικός παράγοντας για την παραγωγή αερίου από τα απόβλητα

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει η επίδραση της μάζας στην έκλυση αερίου στην ίδια αναλογία στερεού προς υγρό (S/L=1:4) δεν είναι σταθερή. Παρατηρούμε ότι στους 25°C η μάζα των 5g απελευθερώνει μεγαλύτερο όγκο αερίου ενώ στους 35°C και 45°C συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή τα 2,5 g παράγουν μεγαλύτερο όγκο από τα 5 g. Το αναμενόμενο θα ήταν το φαινόμενο να ήταν εντονότερο για μεγαλύτερη μάζα. Ωστόσο, μια πιθανή ερμηνεία είναι η μη ικανοποιητική ανάδευση του πειράματος 8 και 12, άρα και η μη ικανοποιητική διαβροχή του δείγματος σκωρίας.

Επίσης, τα αποτελέσματα για την επίδραση της αναλογίας στερεό προς υγρό μεταβάλλονται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στους 35°C και 45°C η αναλογία στερεό προς υγρό 1: 1 δίνει υψηλότερο παραγόμενο όγκο από τις αναλογίες 1:2 & 1:4, κάτι που δεν επιβεβαιώνεται όταν το πείραμα εκτελείται στους 25°C.

Από την στοιχειακή ανάλυση του ξαφρίσματος σκωρίων αλουμινίου προκύπτει πολύ υψηλή περιεκτικότητα αλουμινίου εκφρασμένη σε οξείδιο του αργιλίου. Με ανάλυση XRD διαπιστώθηκε η ύπαρξη νιτριδίου του αλουμινίου (water reactive substance) για αυτό το απόβλητο. Το παραγόμενο αέριο από τα ξαφρίσματα σκωρίων αλουμινίου ταυτοποιήθηκε ως αμμωνία, με χρήση σωληναρίου απευθείας μέτρησης και ανάγνωσης (Drager gas detector tubes-ammonia NH<sub>3</sub>). Ταυτοποίηση που τεκμηριώνεται και βιβλιογραφικά. Τα συμπεράσματα για την ένταση της απελευθέρωσης αερίου είναι ότι αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά και με αύξηση του ποσοστού νερού λόγω καλύτερης διαβροχής στους 25°C σε αντίθεση με τα μη αναμενόμενα αποτελέσματα για την επίδραση της αναλογίας υγρού- στερεού στους 35°C και 45°C. Μη αναμενόμενο, επίσης, είναι το

αποτέλεσμα που προκύπτει με αύξηση της μάζας, καθώς στις υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται ο παραγόμενος όγκος του αερίου. Πιθανόν τα αποτελέσματα αυτά να οφείλονται σε μη ικανοποιητική ανάδευση των δειγμάτων. Τέλος, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο υπόστρωμα δεν κρίνεται κατάλληλη λόγω μη ικανοποιητικής επαναληψιμότητας. Ο λόγος που οδήγησε σε αυτή την αστοχία είναι η χρησιμοποιούμενη μάζα σε συνδυασμό με τον όγκο του νερού και τον όγκο του δοχείου που έλαβε χώρα η αντίδραση. Αλλαγή στην μάζα του δείγματος και τον όγκο του νερού δημιούργησαν πρόβλημα στο μηχάνημα BMP.

Ωστόσο, εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα ως προς την αξιολόγηση του Τεστ N.5 «Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που σε επαφή με το νερό εκπέμπουν εύφλεκτα αέρια». Σύμφωνα με το πρότυπο UN N.5 το δείγμα προς εξέταση έχει κατώτατο όριο μάζας, θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ο όγκος του νερού δεν προσδιορίζεται. Η παρούσα μελέτη αποδεικνύει την επίδραση της θερμοκρασίας, της μάζας και της αναλογίας δείγματος νερού στην απελευθέρωση αερίου. Το υπάρχον πρωτόκολλο δεν λαμβάνει υπόψη αυτές τις παραμέτρους, οι οποίες μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά τα τελικά δεδομένα που λαμβάνονται από τη χρήση του τεστ χωρίς τροποποίηση. Είναι σημαντικό να οριστούν πειραματικές συνθήκες με εκτενέστερη μελέτη θερμοκρασιών, μάζας και ποσότητας νερού.

## 6.Προτάσεις για το μέλλον

Η παρούσα διπλωματική έχει στόχο μέσω του χαρακτηρισμού και της ταξιμόνησης βιομηχανικών αποβλήτων, να παρουσιάσει την νομοθεσία που τα καθιστά επικίνδυνα και να προτείνει τρόπους για αποτελεσματικό έλεγχο και κατ' έπεκταση την ορθή διαχείρισή τους.

Η διαδικασία εξέτασης των αποβλήτων για το φαινόμενο της αυτοθέρμανσης είναι ικανοποιητική μέσω της συσκευής Self-heating Test και παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την επικινδυνότητα που μπορεί να παρουσιάσουν απόβλητα που προέρχονται από συγκεκριμένες βιομηχανίες. Επίσης, μελετώντας την επίδραση του διαφόρων παραγόντων ερευνηθήκαν πιθανοί τρόποι αδρανοποίησης. Θα ήταν σημαντικό σε μια επόμενη μελέτη να ερευνηθούν άλλα υλικά που θα οδηγήσουν σε ίδια ή και καλύτερα αποτελέσματα εξουδετέρωσης του φαινομένου από το χώμα.

Η μελέτη ως προς την παραγωγή εύφλεκτων και τοξικών αερίων αν και έδωσε σημαντικά στοιχεία για ένα από τα απόβλητα που μελετήθηκαν δεν είναι η ενδεδειγμένη μέθοδος για τον έλεγχο μεγάλου αριθμού ειδών αποβλήτων. Επιπλέον, υπήρξε μη ικανοποιητική διαβροχή λόγω μικρής ποσότητας δείγματος στις φιάλες του οργάνου που δεν επέτρεπε την συνεχή ανάδευση. Συνεπώς, θα πρέπει να βρεθεί ένας πιο αποτελεσματικός τρόπος για την μέτρηση του αερίου που απελευθερώνεται.

## 7.Βιβλιογραφία

- [1] Environment Agency (2013), «Review of Incidents at Hazardous Waste Management Facilities», Version 2.7
- [2] William Hogland, Marcia Marques (2003), «Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel», Resources, Conservation and Recycling Vol. 40, pages 53–69.
- [3] Stéphanie Somot , James A. Finch, Possible role of hydrogen sulphide gas in self-heating of pyrrhotite-rich materials, McGill University, Mining and Materials Engineering Department, Montreal, QC, Canada, p. 104-110
- [4]European Parliament (2008), « Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste», Official Journal of the European Union, p. 3–30
- [5] Eurostat (2014), «Generation of waste by waste category, hazardousness and NACE Rev. 2 activity»
- [6] European Commission (2014), «Commission Regulation No 1357/2014 of 18 December 2014 replacing Annex III to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on waste», Official Journal of the European Union, p. 89–96
- [7] European Council (2017), «Council Regulation 2017/997 of 8 June 2017 amending Annex III to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council as regards the hazardous property HP 14 ‘Ecotoxic’», Official Journal of the European Union, p. 1-4
- [8] Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας (2016), «Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων», Ελληνική Δημοκρατία
- [9] Frank Woodard (2001), «Industrial Waste Treatment Handbook», Butterworth-Heinemann, p.1-2,17-18
- [10] European Commission (2010), «Commission Regulation No 849/2010 of 27 September 2010 amending Regulation (EC) No 2150/2002 of the European Parliament and of the Council on waste statistics» ,Official Journal of the European Union, p. 2–41
- [11] Carras, J. N., Young, B. C. (1994), «Self-heating of coal and related materials: Models, application and test methods.», Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 20, pages 1–15.
- [12] Good B. H. (1977), «The oxidation of sulfide minerals in the Sullivan Mine.», 2012, American Chemical Society (ACS), p. 83-88.
- [13] Yang, F., Wu C. (2011), «Investigation of the propensity of sulfide concentrates to spontaneous combustion in storage», Journal of Loss Prevention in the Process Industries, p. 131-137.
- [14] Somot St. ,Finch J., «Possible role of hydrogen sulphide gas in self-heating of pyrrhotite-rich materials», McGill University, Mining and Materials Engineering Department, Montreal, QC, Canada, p. 104-110

- [15] Raminéz A., García-Toorent J. etc (2010), «Experimental determination of self-heating and self-ignition risks associated with the dusts of agricultural materials commonly stored in silos», *Journal of Hazardous Materials*, p.920-927
- [16] United Nations (2009), «Transportation of Dangerous Goods,. Manual of Tests and Criteria, Part III, Section 33.3.1.6 - Test N.4 - Test Method for self-heating substances», p.364-366
- [17] OSHA (2016), «Hazard communication, Hazard classification Guidance for Manufactures, Importers and Employers», U.S. Department of Labor, p.338-343
- [18] United Nations (2009), «Transportation of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, Part III, Section 33.4.1.4 - Test N.5 - Test Method for substances which in contact with water emit flammable gases», p.367-368
- [19] European Economic Community (1992), «EEC Directive 92/69, Annex V, Part A, Methods for the determination of physico-chemical properties, A.12 Flammability (Contact with Water)», EEC Publication
- [20] Rosenberg M. Etc (2014) , «Validation of the UN test method N.5», *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, No.30, p. 282-286
- [21] Janes A.(2016), «Testing of gas flow measurement methods to characterize substances which emit flammable or toxic gases in contact with water», *Process Safety and Environmental Protection*, No 100, p.232-241
- [22] Bioprocess Control (2016), «AMPTS II & AMPTS II Light Automatic Methane Potential Test System, Operation and Maintenance Manual»
- [23] Janès A. Etc.(2012), «Towards the improvement of UN N.5 test method for the characterization of substances which in contact with water emit flammable gases», *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, No.25, p. 524-534
- [24] Yliopisto O.(2003), « Deactivation Correlations of pd/rh Three-way catalysts designed for euro Iv emission limits effect of ageing atmosphere, temperature and time», OULU
- [25] Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S., Gokat DT., Bhargave S.(2016), «Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries» *Procedia Environmental Sciences* 35, 610 – 617
- [26] Furimsky E. (1996), « Review. Spent refinery catalyst: environment, safety and utilization», *Catalysis Today* , Vol.30, p.223-286
- [27] Dufresne P. (2007), «Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling.», *Appl. Catal. A: Gen.*322 , p.67-75
- [28] Μπεζεργιαννη Σ.(2009), «Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων»
- [29] Δ.Ζαννίκος, Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος (2011), «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», Εκδόσεις ΕΜΠ
- [30] Marafi M., « Spent catalyst waste minimization and utilization », *Petroleum Research and Studies Center Kuwait Institute for Scientific Research – Kuwait*

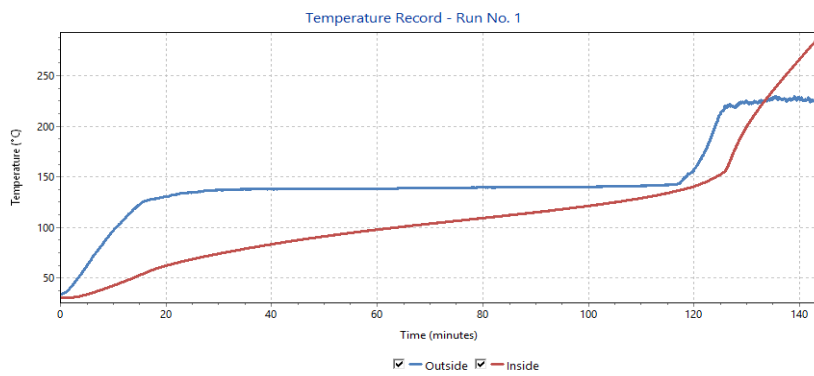
- [31] Σχολή Χημικών Μηχανικών, «Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων», Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο
- [32] Metal Packaging Manufacturers Associaton, “ How a two-piece drawn and wall-ironed drinks can is made”
- [33] Θεοχάρη Σ., «Μελάνια και επικαλυπτικά», Τμήμα Γραφιστικής/Κατεύθυνση Τεχνολογίας Γραφικών Τεχνών,
- [34] European Dioxin Inventory-Results, «Secondary aluminium production»
- [35] Βλυσίδης Α.(2015), «Βιομηχανική Ρύπανση - Αέρια Ρύπανση, Τεχνικές Απομάκρυνσης Σωματιδίων», ΕΜΠ
- [36] Cotell C.M., Sprague J.A., Smidt F.A. , « ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering», J.r. editors, p. 784-804
- [37] Koren H., Bisesi M.(2017), «Handbook of environmental health, «Pollutant Interaction in Air, Water and Soil», Volume II, CRC Press
- [38] Walker R., Steele A.D., Morgan T.D.B. (1987), « The formation of pyrophoric iron sulphide from rust», Surface and Coating Technology, Vol.31, p.183-197
- [39] Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A., Allen S.J., Ahmad M.N.(2003), «The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth», J Environ Manage, p.229-238
- [40] European Commission (2008), « Treating old railway sleepers as hazardous waste», Science for Environment Policy
- [41] European Commision(2011), «Commission Directive 2011/71/EU of 26 July 2011 amending Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council to include creosote as an active substance», Official Journal of the European Union, p.287-292
- [42] Rominiyi O.L., Adaramola B.A., Ikumapayi O.M., Oginni O.T., Akinola S.A.(2018), “Potential Utilization of Sawdust in Energy, Manufacturing and Agricultural Indusdtry, Waste to Wealth” ,Word Journal of Engineering and Technology, Vol.5, p. 526-539
- [43] Pomberger R., Sarc R.(2014), « Solid alternative fuels-legal, technological and economical developments in Austria», ZKG International, p.55-64
- [44] BS EN 14899:2005, «Characterization of waste. Sampling of waste materials. Framework for the preparation and application of a sampling plan»
- [45] LAGA PN 98 (2002) , «Guideline for procedures for physical, chemical and biological testing in connection with the recovery/disposal of waste», Erich Schmidt Verlag
- [46] BS EN 15443: 2011, «Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the laboratory sample»
- [47] ASTM D95 - 13(2018) , «Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation»
- [48] APHA 2540 B, «Total Solids Dried at 103-105°C »
- [49] EPA Method 9045D (2004), «Soil and waste pH»



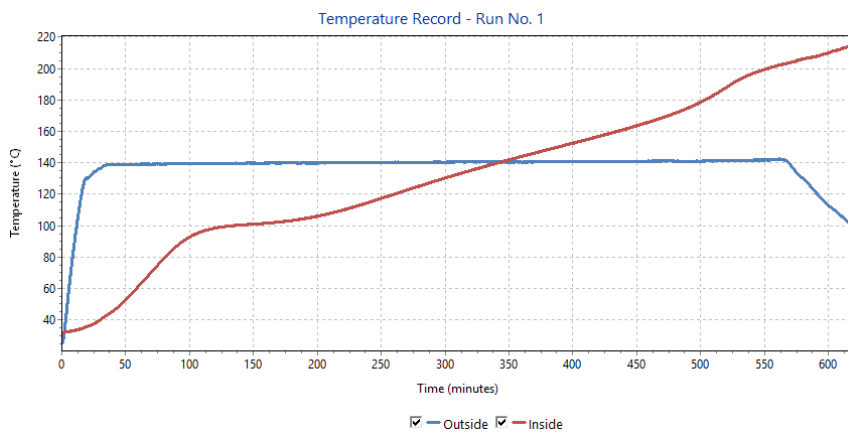
- [50] Method 200.7, Revision 4.4 (1994), «Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry»
- [51] Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου (2012), «Φασματομετρικές Μέθοδοι , Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Γ΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, σελ.181-200
- [52] BS EN 13137: 2001, «Characterisation of waste. Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments»
- [53] EPA Method 9056A, (2007), «Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography»
- [54] BS EN 196-8:2010, «Methods of testing cement. Heat of hydration. Solution method»
- [55] BS EN 15403:2011, «Solid recovered fuels. Determination of ash content»
- [56] BS EN 15402:2011, «Solid recovered fuels. Determination of the content of volatile matter»
- [57] BS EN 196-8:2010, «Methods of testing cement. Heat of hydration. Solution method»
- [58] PD CEN/TS 16023:2013, «Characterization of waste. Determination of gross calorific value and calculation of net calorific value»
- [59] DD CEN/TS 15401:2010, «Solid recovered fuels. Determination of bulk density»
- [60] « Self-Heating Test Apparatus - User Manual»
- [61] European Council (2008), «Regulation No 440/2008 of 30 May 2008 laying down test methods pursuant to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)», Official Journal of the European Union, p. 1–739
- [62] Janes A., Marlair G., Carson D., Chaineaux J.(2012), “Towards the improvement of UN N.5 test methpd for the characterization of substances which in contavt with water emit flammable gases”, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 25, p. 524-534
- [63] Hennebert p., Samaali I., Molina P.(2016), «A proposal for a test method for assessment of hazard property HP12(‘Release of an acute toxic gas’) in hazardous waste classification- Experience of 49 waste», Waste Management, p.25-33
- [64] Bowen, P., Highfield, J. G., Mocellin, A., & Ring, T. A.(1990), Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environmet, Journal of the American Ceramic Society, p. 724–728

## 8. Παράρτημα

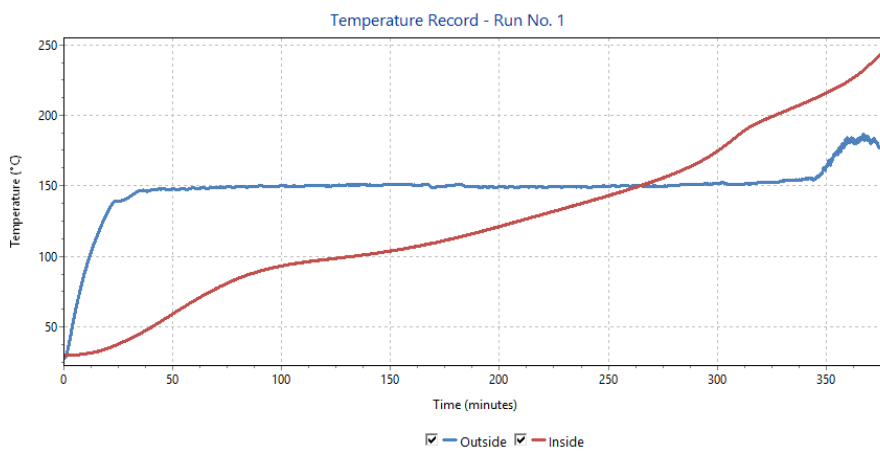
### Πρωτογενή αποτελέσματα *self-heating test*



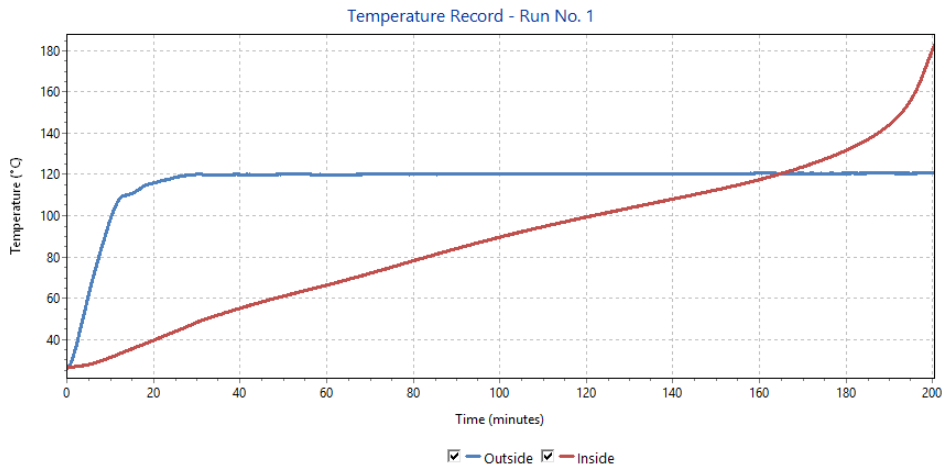
Διάγραμμα: Καταλύτης I



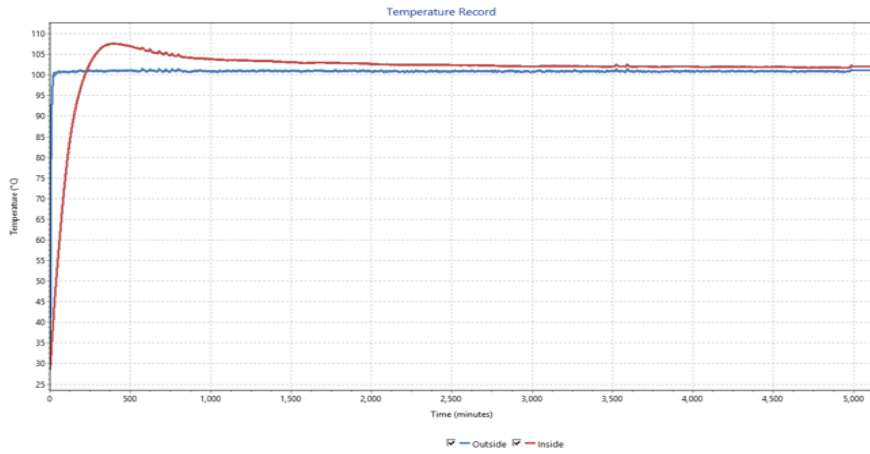
Διάγραμμα: Καταλύτης II πριν τη λειοτρίβηση



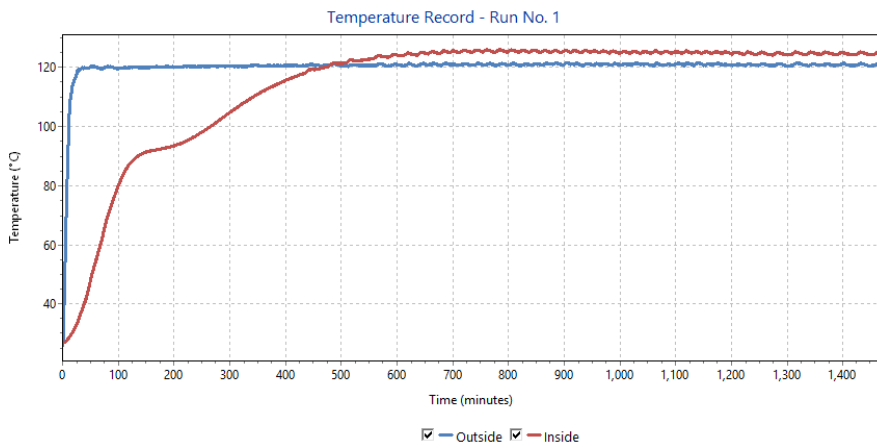
Διάγραμμα: Καταλύτης II λειοτριβημένος



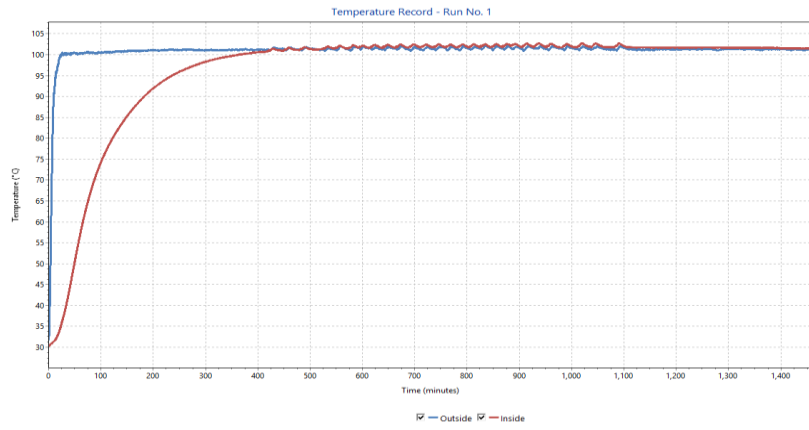
Διάγραμμα: Καταλύτης I στους 120° C.



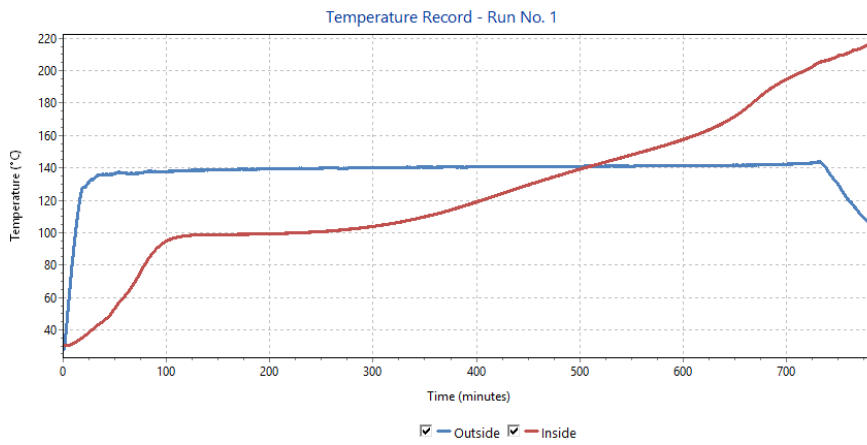
Διάγραμμα: Καταλύτης I στους 100° C.



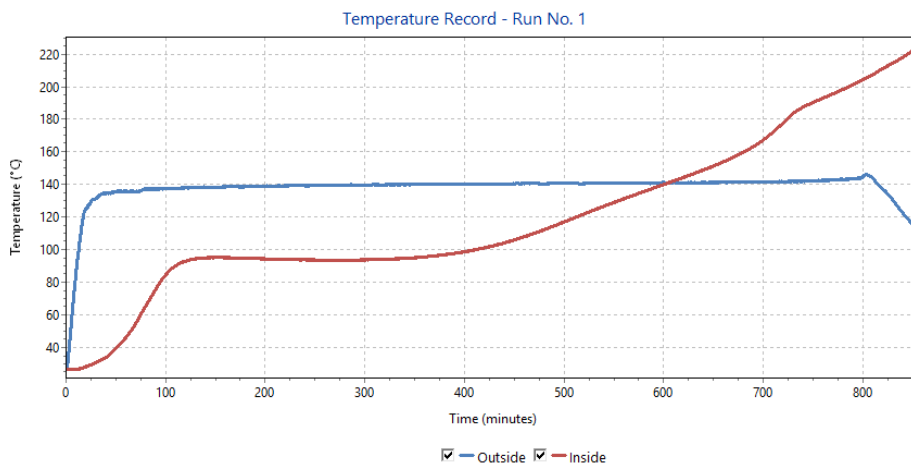
Διάγραμμα: Καταλύτης II στους 120° C.



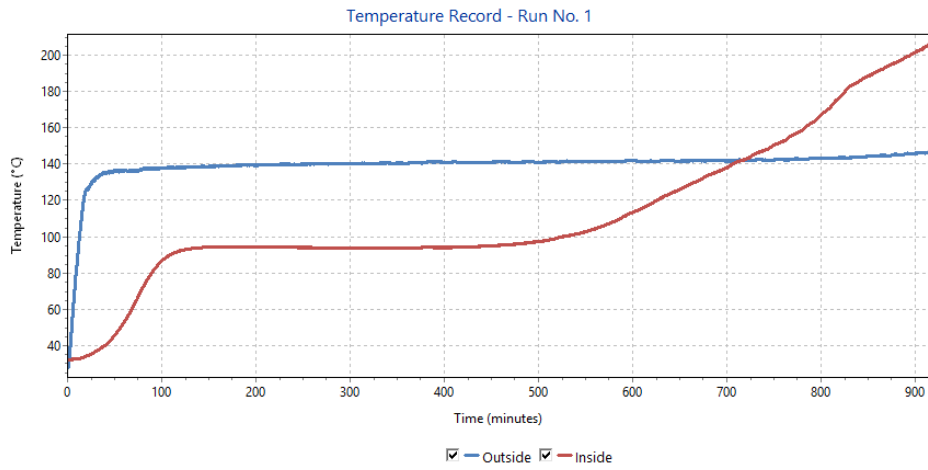
Διάγραμμα: Καταλύτης II στους 100° C.



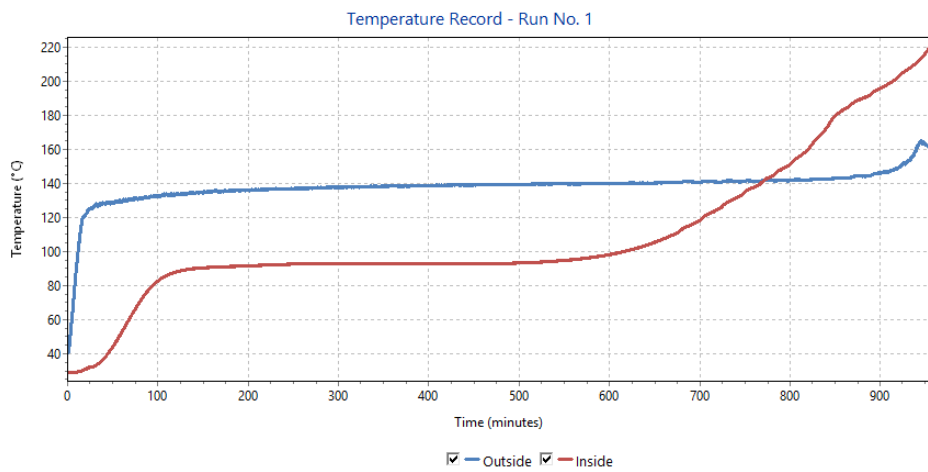
Διάγραμμα: Καταλύτης II με υγρασία 5% κ.β.



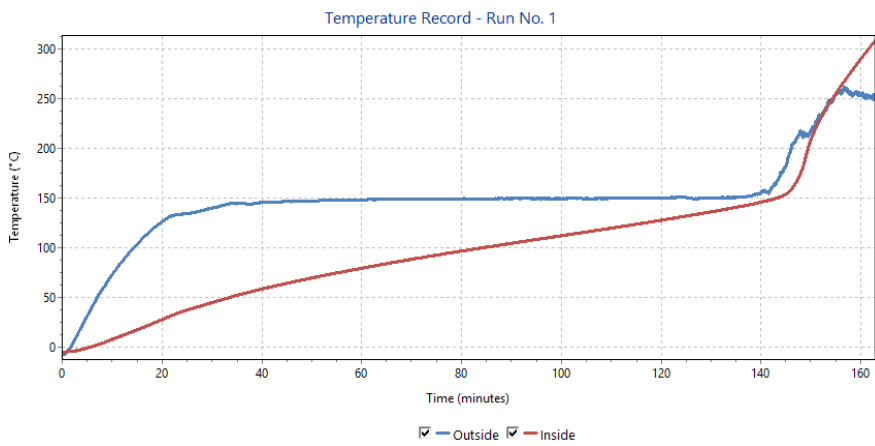
Διάγραμμα: Καταλύτης II με υγρασία 7,5% κ.β.



Διάγραμμα: Καταλύτης II με υγρασία 10% κ.β.

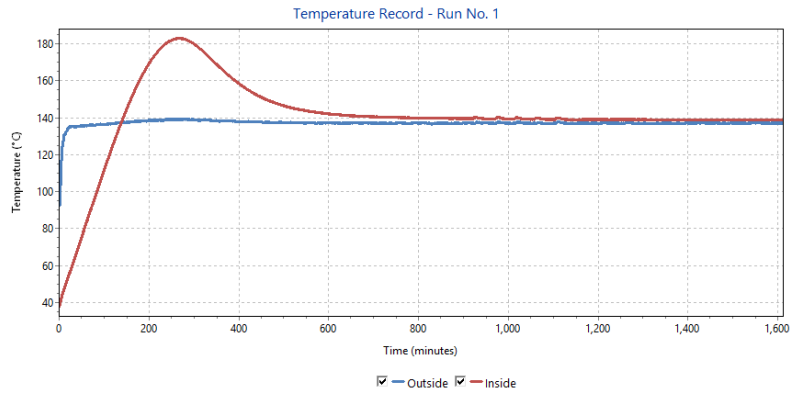


Διάγραμμα: Καταλύτης II με υγρασία 20% κ.β.

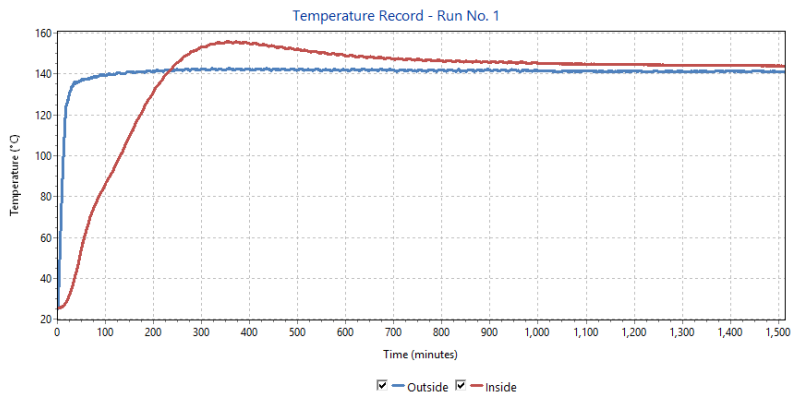


Καταλύτης I με χώμα 50% κ.β στους 140° C.

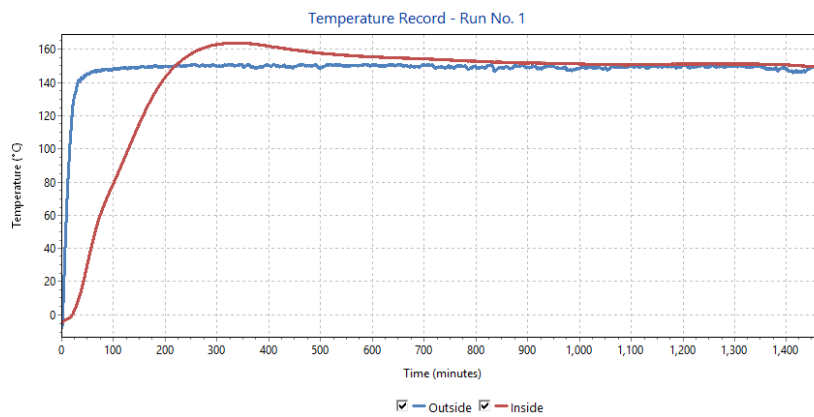
Διάγραμμα:



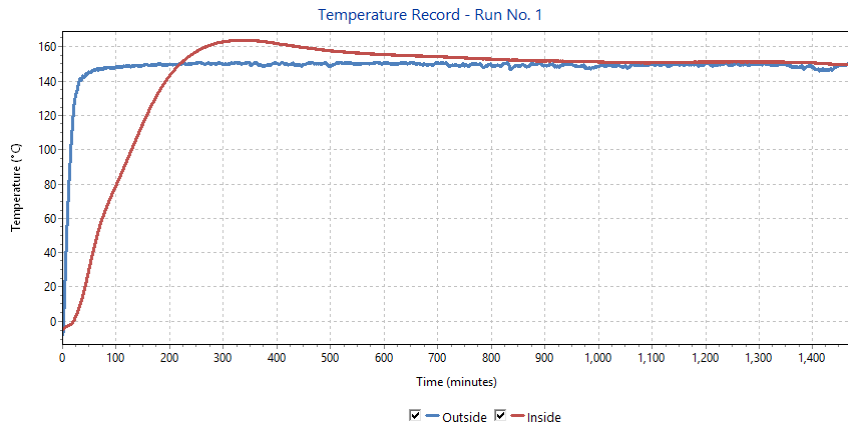
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χώμα 67% κ.β. στους 140° C.



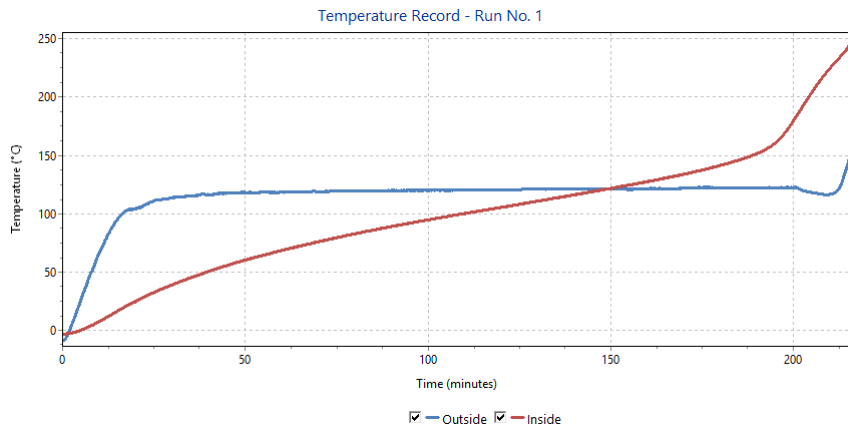
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χώμα 75% κ.β. στους 140° C.



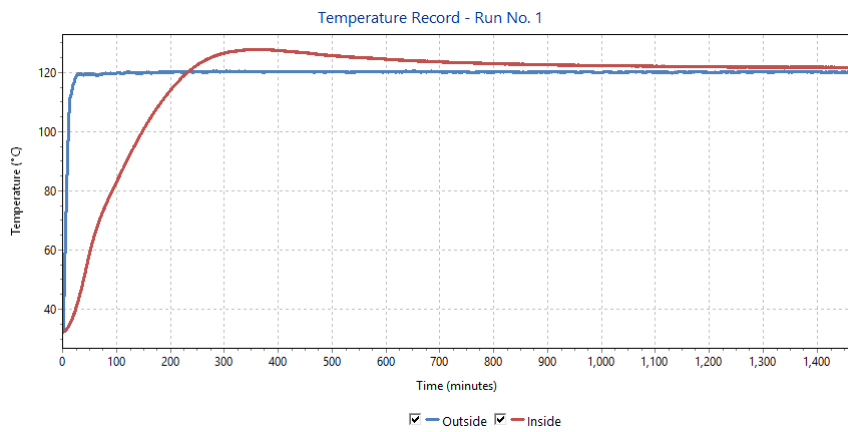
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χώμα 83% κ.β. στους 140° C.



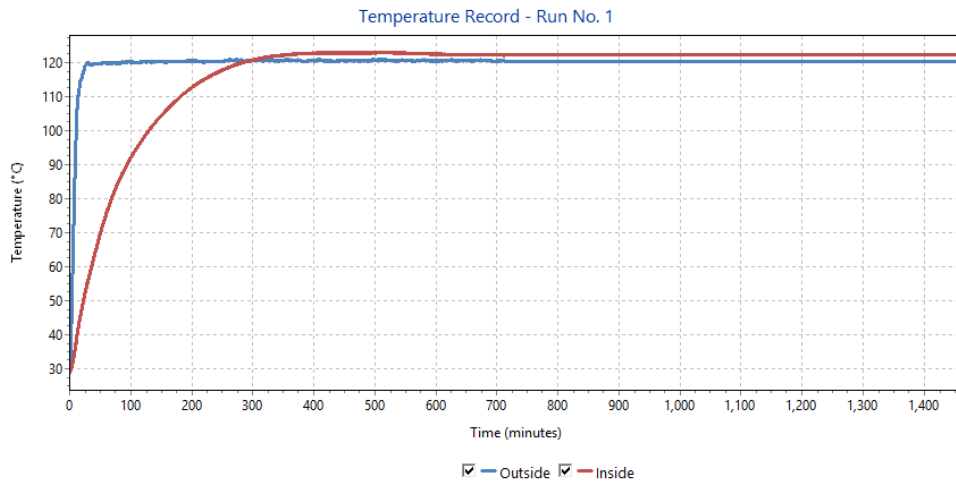
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 91% κ.β. στους 140° C.



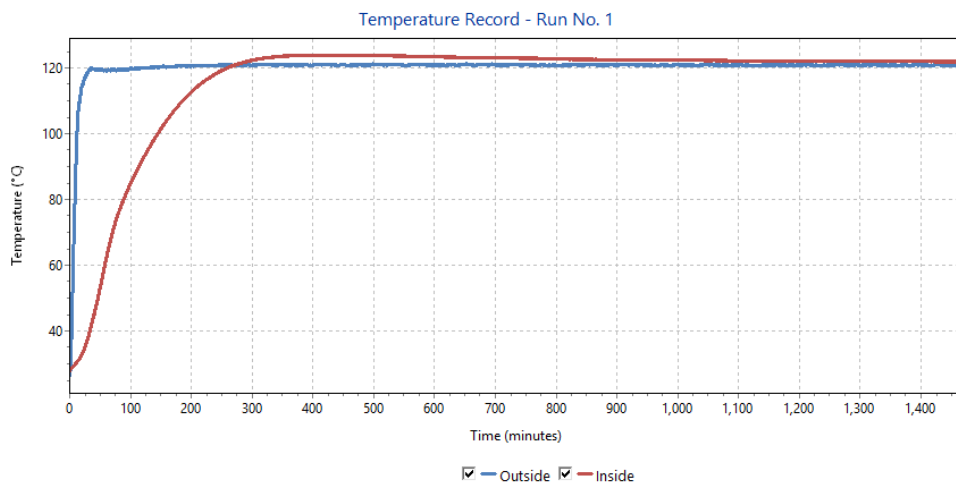
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 50% κ.β στους 120° C.



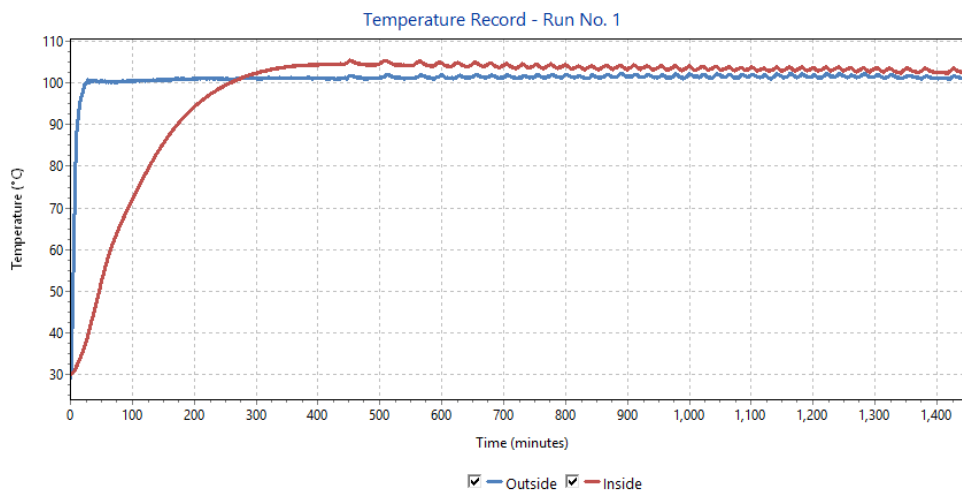
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 67% κ.β στους 120° C.



Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 75% κ.β στους 120° C.

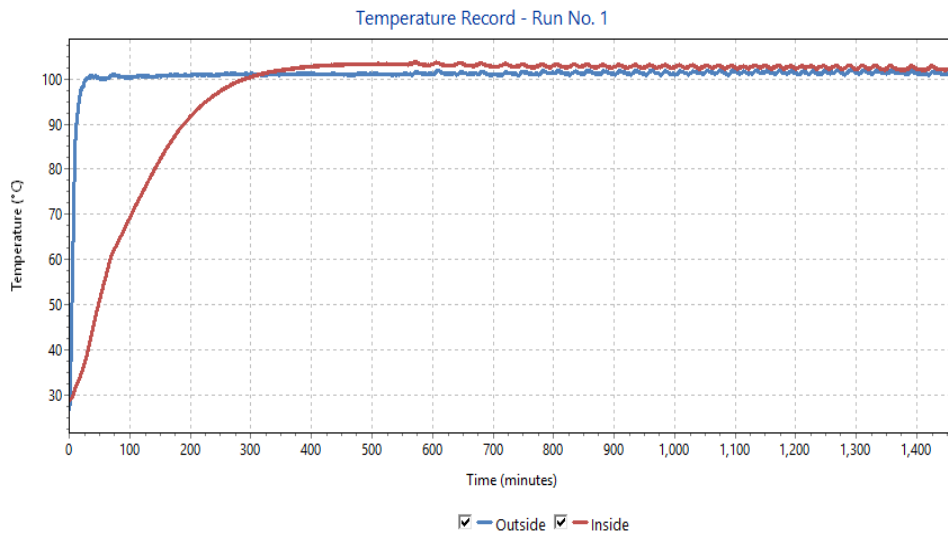


Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 81% κ.β στους 120° C.

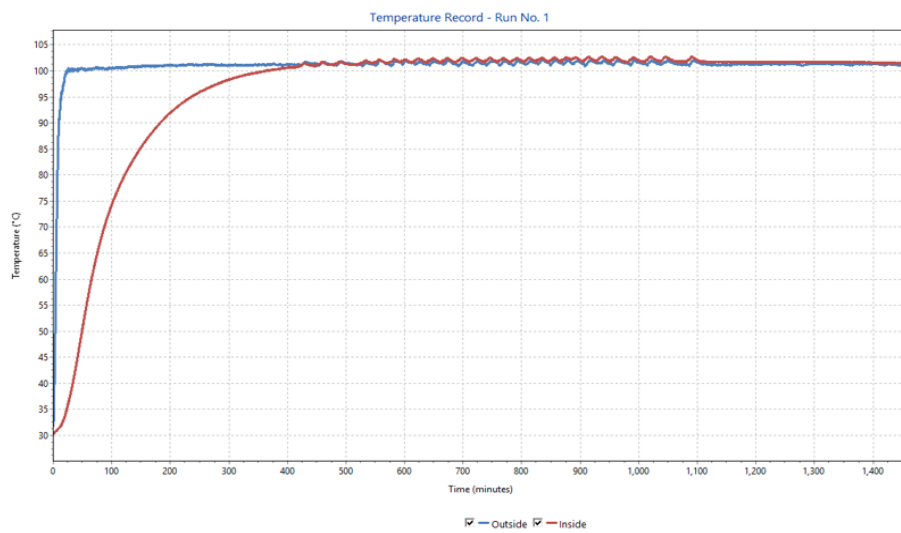


Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 50% κ.β στους 100° C.

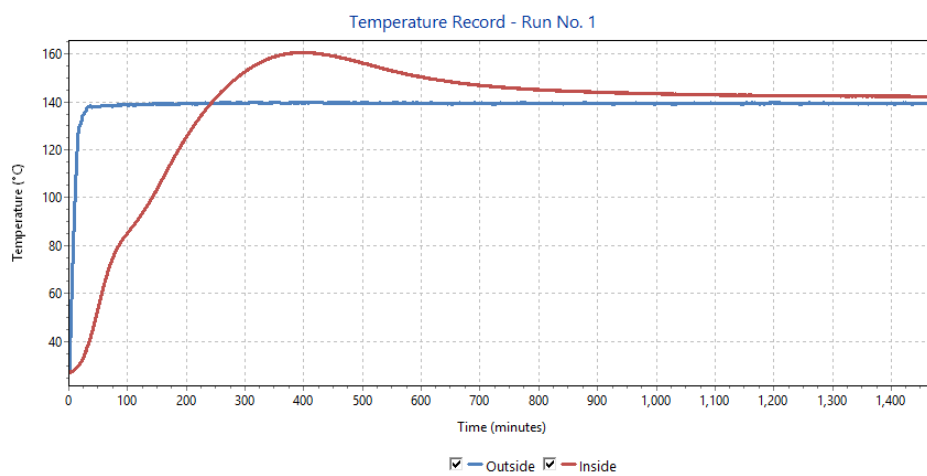




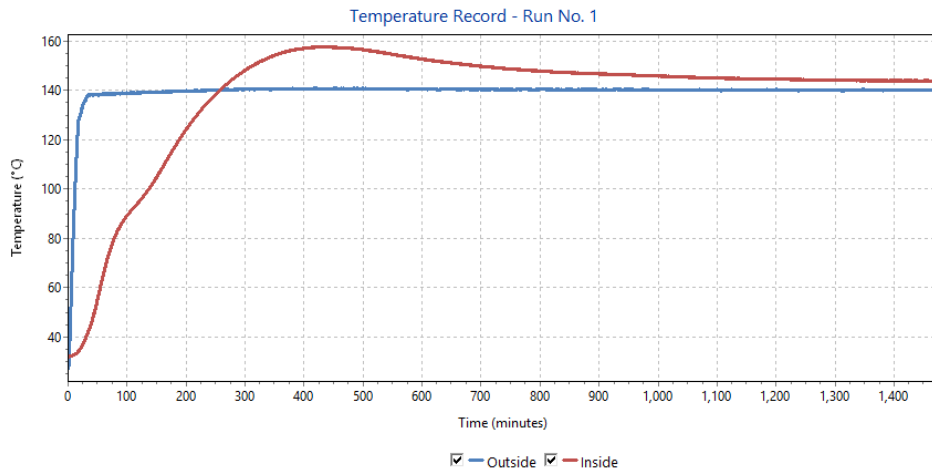
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 63% κ.β στους 100° C.



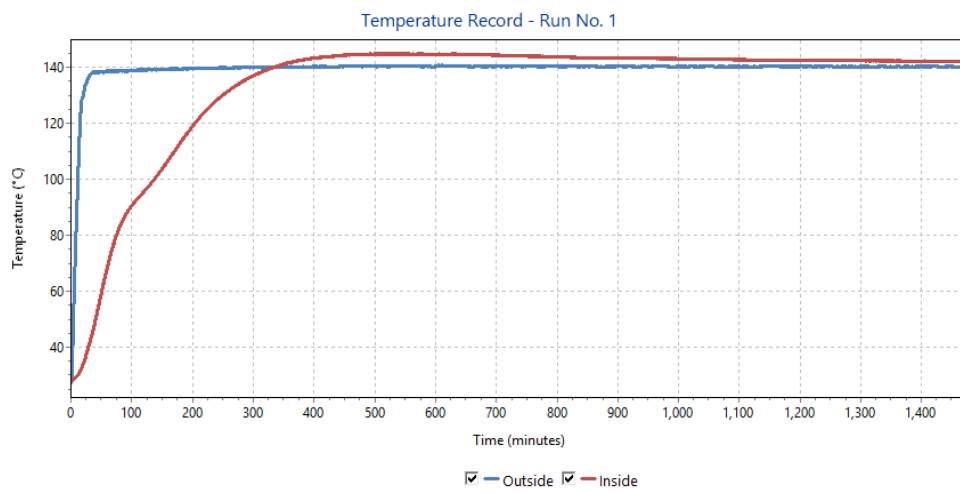
Διάγραμμα: Καταλύτης Ι με χρώμα 75% κ.β στους 100° C.



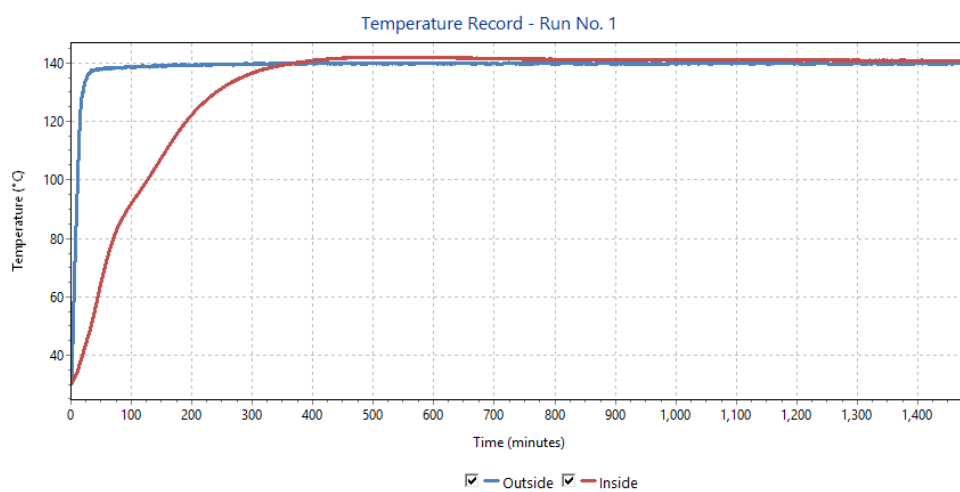
Διάγραμμα: Καταλύτης ΙΙ με χρώμα 50% κ.β στους 140° C



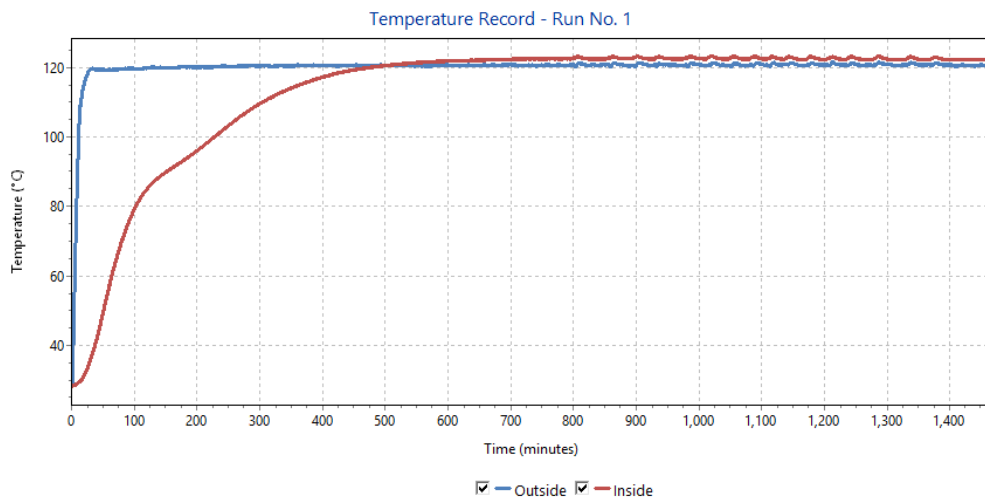
Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 63% κ.β στους 140° C.



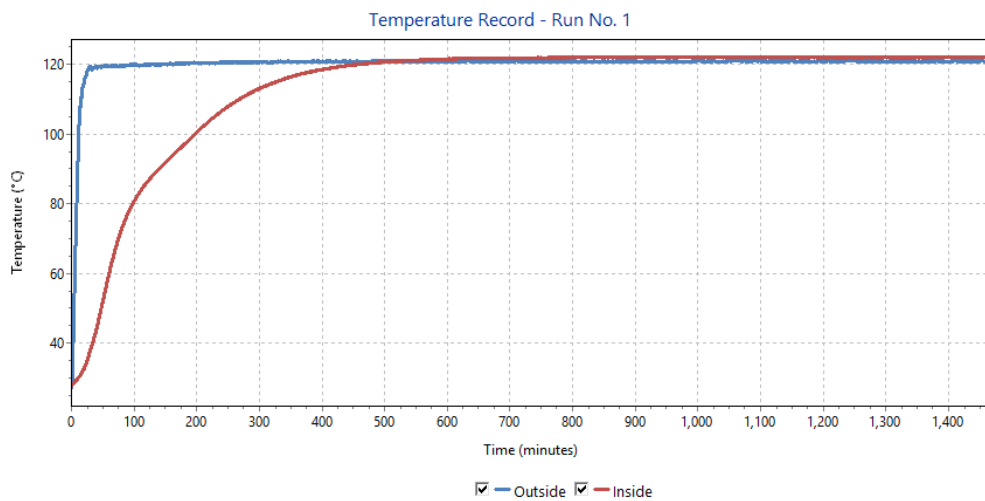
Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 75% κ.β στους 140° C.



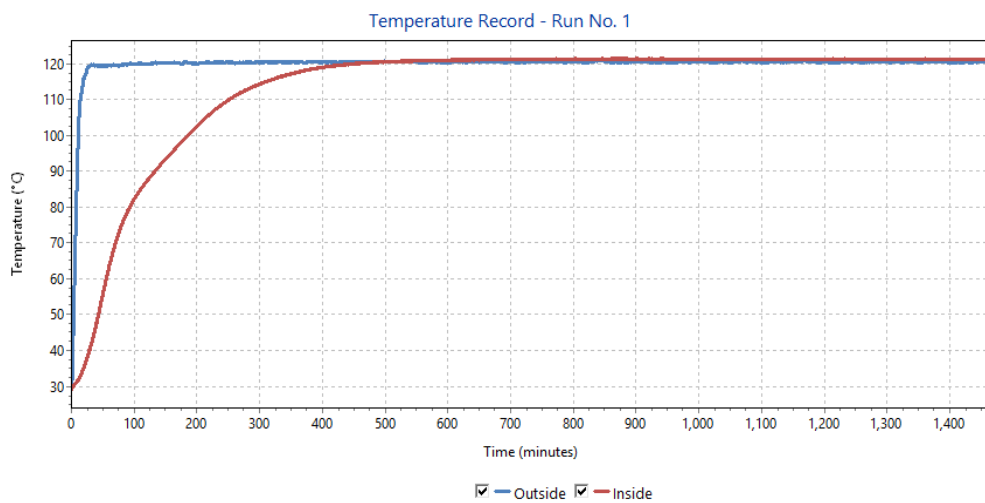
Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 83% κ.β στους 140° C.



Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 50% κ.β στους 120° C.



Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 63% κ.β στους 120° C.



Διάγραμμα: Καταλύτης II με χρώμα 75% κ.β στους 120° C.

# Πρωτογενή αποτελέσματα BMP test

## Πίνακας : Όγκος αερίου στους 25°C

Hour	2,5g- 10 ml		2,5g- 10 ml 3o		2,5g- 10 ml 2o		2,5 g- 10 ml 3o		5g- 5ml		5g-5ml 2o		5 g-5ml 3o		5g- 5ml		5g-5ml 2o		5 g-5ml 3o		
	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	sd	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	sd	
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,40	0,30	0,20	0,30	0,50	0,40	0,40	0,35	0,10	3,20	2,20	2,60	2,20	2,30	2,10	2,43	0,41	2,43	0,41	2,43	0,41
2,00	0,70	0,70	0,50	0,60	0,90	0,80	0,70	0,70	0,14	6,40	4,30	5,20	4,50	4,70	4,20	4,88	0,82	4,88	0,82	4,88	0,82
3,00	1,10	1,00	0,70	0,80	1,40	1,20	1,03	0,26	11,00	6,50	7,80	6,70	7,00	6,40	7,57	1,76	7,57	1,76	7,57	1,76	
4,00	1,50	1,30	1,00	1,10	1,90	1,60	1,40	0,33	16,80	9,30	12,90	12,10	12,30	10,00	12,23	2,64	12,23	2,64	12,23	2,64	
5,00	1,80	1,70	1,20	1,40	2,40	2,00	1,75	0,43	22,00	13,70	17,30	20,70	20,10	18,70	18,75	2,96	18,75	2,96	18,75	2,96	
6,00	2,20	2,00	1,40	1,70	2,80	2,40	2,08	0,50	25,80	17,50	20,20	28,10	27,40	26,10	24,18	4,30	24,18	4,30	24,18	4,30	
7,00	2,50	2,30	1,70	1,90	3,30	2,80	2,42	0,59	28,90	20,50	23,20	33,90	33,30	32,30	28,68	5,63	28,68	5,63	28,68	5,63	
8,00	2,90	2,70	1,90	2,20	3,80	3,20	2,78	0,69	31,90	23,60	25,40	38,50	37,70	36,70	32,30	6,49	32,30	6,49	32,30	6,49	
9,00	3,30	3,00	2,10	2,50	4,20	3,60	3,12	0,76	34,20	26,10	27,30	41,70	41,40	40,80	35,25	7,19	35,25	7,19	35,25	7,19	
10,00	3,60	3,30	2,40	2,80	4,70	4,00	3,47	0,83	36,50	28,40	29,20	44,50	44,20	43,60	37,73	7,53	37,73	7,53	37,73	7,53	
11,00	4,00	3,70	2,60	3,00	5,20	4,50	3,83	0,96	38,90	30,80	31,00	47,30	47,00	46,50	40,25	7,89	40,25	7,89	40,25	7,89	
12,00	4,40	4,00	2,90	3,30	5,60	4,90	4,18	1,00	41,00	33,00	32,80	48,90	49,10	48,80	42,27	7,88	42,27	7,88	42,27	7,88	
13,00	4,70	4,30	3,10	3,60	6,10	5,30	4,52	1,10	43,00	35,10	34,40	50,40	50,50	50,20	43,93	7,67	43,93	7,67	43,93	7,67	
14,00	5,10	4,70	3,30	3,90	6,60	5,70	4,88	1,20	45,00	37,20	36,00	51,90	52,00	51,70	45,63	7,50	45,63	7,50	45,63	7,50	
15,00	5,40	5,00	3,60	4,10	7,10	6,10	5,22	1,29	47,00	39,20	37,60	53,50	53,40	53,10	47,30	7,34	47,30	7,34	47,30	7,34	
16,00	5,80	5,30	3,80	4,40	7,50	6,50	5,55	1,36	48,10	40,80	39,30	55,00	54,90	54,60	48,78	7,27	48,78	7,27	48,78	7,27	
17,00	6,20	5,70	4,00	4,70	8,00	6,90	5,92	1,46	49,10	41,80	40,50	55,80	56,30	56,00	49,92	7,32	49,92	7,32	49,92	7,32	
18,00	6,50	6,00	4,30	5,00	8,40	7,30	6,32	1,62	50,10	42,90	41,50	56,40	57,10	56,90	50,82	7,18	50,82	7,18	50,82	7,18	
19,00	6,90	6,30	4,50	5,20	9,70	7,70	6,72	1,86	51,10	44,00	42,40	57,10	57,80	57,70	51,68	7,05	51,68	7,05	51,68	7,05	
20,00	7,30	6,70	4,80	5,50	10,50	8,30	7,18	2,05	52,00	45,10	43,30	57,80	58,50	58,60	52,55	6,94	52,55	6,94	52,55	6,94	
21,00	7,60	7,00	5,00	5,80	11,30	9,40	7,68	2,33	53,00	46,20	44,20	58,40	59,20	59,40	53,40	6,80	53,40	6,80	53,40	6,80	
22,00	8,10	7,30	5,20	6,10	12,20	10,50	8,23	2,67	54,00	47,30	45,10	59,10	60,00	60,20	54,28	6,69	54,28	6,69	54,28	6,69	
23,00	8,90	7,70	5,50	6,40	13,00	11,60	8,85	2,94	55,00	48,30	46,00	59,70	60,70	61,00	55,12	6,58	55,12	6,58	55,12	6,58	
24,00	9,80	8,00	5,70	6,60	13,90	12,70	9,45	3,31	55,50	48,80	46,90	60,40	61,40	61,90	55,82	6,60	55,82	6,60	55,82	6,60	
25,00	10,60	8,90	5,90	6,90	14,70	13,90	10,15	3,61	56,00	49,30	47,80	61,10	62,10	62,70	56,50	6,61	56,50	6,61	56,50	6,61	
26,00	11,40	9,70	6,20	7,20	15,60	15,00	10,85	3,91	56,50	49,80	47,80	61,70	62,90	63,50	57,03	6,87	57,03	6,87	57,03	6,87	
27,00	12,20	10,60	6,40	7,50	16,40	16,10	11,53	4,21	57,00	50,30	47,80	62,40	63,60	64,20	57,55	7,10	57,55	7,10	57,55	7,10	
28,00	13,10	11,40	6,70	7,70	17,30	17,30	12,25	4,56	57,50	50,90	47,80	63,00	64,30	64,20	57,95	7,18	57,95	7,18	57,95	7,18	
29,00	13,90	12,30	6,90	8,20	18,10	18,40	12,97	4,83	57,90	51,40	47,80	63,00	64,30	64,20	58,10	7,08	58,10	7,08	58,10	7,08	
30,00	14,70	13,10	7,10	8,80	19,00	19,60	13,72	5,13	58,40	51,90	47,80	63,00	64,30	64,20	58,27	6,99	58,27	6,99	58,27	6,99	
31,00	15,60	14,00	7,40	9,50	19,80	20,80	14,52	5,38	58,90	52,40	47,80	63,00	64,30	64,20	58,43	6,90	58,43	6,90	58,43	6,90	
32,00	16,10	14,80	7,60	10,10	20,70	22,00	15,22	5,68	59,40	52,90	47,80	63,00	64,30	64,20	58,60	6,83	58,60	6,83	58,60	6,83	
33,00	16,60	15,70	7,80	10,70	21,50	23,10	15,90	5,94	59,80	53,50	47,80	63,00	64,30	64,20	58,77	6,74	58,77	6,74	58,77	6,74	
34,00	17,00	16,40	8,40	11,30	22,40	24,50	16,67	6,19	60,30	54,00	47,80	63,00	64,30	64,20	58,93	6,68	58,93	6,68	58,93	6,68	
35,00	17,50	16,90	9,40	12,00	23,30	26,30	17,57	6,44	60,80	54,50	47,80	63,00	64,30	64,20	59,10	6,63	59,10	6,63	59,10	6,63	
36,00	17,90	17,50	10,40	12,60	24,10	28,00	18,42	6,68	61,30	55,00	47,80	63,00	64,30	64,20	59,27	6,59	59,27	6,59	59,27	6,59	
37,00	18,40	18,00	11,50	13,20	24,70	29,80	19,27	6,93	61,70	55,50	47,80	63,00	64,30	64,20	59,42	6,56	59,42	6,56	59,42	6,56	
38,00	18,80	18,60	12,50	13,80	25,30	31,60	20,10	7,22	62,20	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,60	6,53	59,60	6,53	59,60	6,53	
39,00	19,30	19,20	13,50	14,50	26,00	32,70	20,87	7,30	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
40,00	19,70	19,70	14,50	15,10	26,60	33,70	21,55	7,37	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
41,00	20,20	20,30	15,50	15,70	27,20	34,70	22,27	7,43	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
42,00	20,60	20,80	16,20	16,70	27,90	35,70	22,98	7,51	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
43,00	21,10	21,40	16,60	17,70	28,50	36,70	23,67	7,62	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
44,00	21,50	21,90	17,10	18,70	29,10	37,70	24,33	7,74	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
45,00	22,00	22,50	17,50	19,70	29,80	38,70	25,03	7,88	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
46,00	22,40	23,10	17,90	20,70	30,40	39,70	25,70	8,02	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
47,00	22,90	23,60	18,40	21,70	31,10	39,70	26,23	7,81	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
48,00	23,30	23,60	18,80	22,70	31,70	39,70	26,63	7,66	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
49,00	23,30	23,60	19,20	23,60	31,70	39,70	26,85	7,50	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
50,00	23,30	23,60	19,70	23,60	31,70	39,70	26,93	7,40	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
51,00	23,30	23,60	20,10	23,60	31,70	39,70	27,00	7,32	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
52,00	23,30	23,60	20,50	23,60	31,70	39,70	27,07	7,24	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
53,00	23,30	23,60	21,00	23,60	31,70	39,70	27,15	7,16	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
54,00	23,30	23,60	21,40	23,60	31,70	39,70	27,22	7,09	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
55,00	23,30	23,60	21,80	23,60	31,70	39,70	27,28	7,02	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
56,00	23,30	23,60	22,30	23,60	31,70	39,70	27,37	6,95	62,70	56,10	47,80	63,00	64,30	64,20	59,68	6,57	59,68	6,57	59,68	6,57	
57,00	23,3																				

5g-10ml		5g-10ml 2o		5g-10ml 3o		5g-10ml 2o		5g-10ml 3o		5g-20ml		5g-20ml 2o		5g-20ml 3o		5g-20ml 2o		5g-20ml 3o		5g-20ml 2o		5g-20ml 3o	
Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	sd	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,70	1,60	1,60	1,20	1,70	1,50	1,55	0,19	1,30	0,90	1,20	1,50	1,70	1,30	1,32	0,27								
3,40	3,30	3,20	2,30	3,40	3,00	3,10	0,42	2,70	1,80	2,50	3,00	3,40	2,60	2,67	0,54								
5,10	4,90	4,90	3,50	5,10	4,60	4,68	0,61	4,00	2,70	3,70	4,60	5,10	3,90	4,00	0,82								
6,80	6,50	6,50	4,60	6,80	6,10	6,22	0,83	5,40	3,60	4,90	6,10	6,90	5,20	5,35	1,12								
9,20	8,30	8,20	5,80	10,10	7,60	8,20	1,47	6,70	4,50	6,10	7,60	9,00	6,60	6,75	1,50								
13,00	12,20	11,70	7,00	17,80	12,20	12,32	3,44	8,00	5,40	7,40	10,20	12,10	7,90	8,50	2,34								
16,60	16,00	15,20	8,90	24,90	17,60	16,53	5,13	10,10	6,40	8,80	13,20	15,10	9,80	10,57	3,12								
19,70	19,60	18,20	13,80	32,50	22,60	21,07	6,29	12,10	7,30	10,30	16,20	17,90	11,90	12,62	3,88								
22,80	23,10	21,00	18,60	39,30	27,80	25,43	7,44	14,20	8,40	11,90	18,70	20,40	13,90	14,58	4,40								
26,20	26,80	23,90	23,40	44,70	32,80	29,63	8,11	16,30	10,40	13,40	21,10	23,00	16,00	16,70	4,70								
29,60	30,50	27,10	27,90	49,40	36,90	33,57	8,50	19,10	12,40	15,00	23,50	25,60	18,20	18,97	4,98								
33,10	34,20	30,40	32,30	53,00	40,70	37,28	8,46	21,90	14,40	16,90	26,10	28,30	20,50	21,35	5,29								
36,60	37,90	33,60	36,30	56,50	43,60	40,75	8,40	24,80	16,40	19,20	28,60	31,00	22,70	23,78	5,53								
39,90	41,40	36,90	40,20	58,50	46,40	43,88	7,80	27,80	18,80	21,60	31,20	33,50	25,00	26,32	5,62								
42,60	44,60	40,20	43,40	60,40	48,70	46,65	7,29	30,90	21,20	24,00	33,70	35,90	27,50	28,87	5,68								
45,40	47,80	42,90	46,60	62,40	50,20	49,22	6,90	33,70	23,60	26,10	36,10	38,40	29,90	31,30	5,79								
47,80	49,90	45,60	49,00	64,30	51,80	51,40	6,65	36,30	25,70	28,30	38,60	40,70	32,30	33,65	5,91								
49,50	52,00	48,20	51,30	65,50	53,30	53,30	6,24	39,00	27,70	30,40	40,90	43,00	34,70	35,95	6,07								
51,10	54,10	50,10	53,50	66,70	54,90	55,07	5,99	41,60	29,70	32,60	43,20	45,30	37,20	38,27	6,19								
52,80	56,10	52,00	55,50	67,80	56,30	56,75	5,70	44,10	31,70	34,70	45,40	47,60	39,60	40,52	6,31								
54,50	57,60	53,90	57,10	69,00	57,50	58,27	5,49	46,70	33,80	36,80	47,60	49,90	42,10	42,82	6,42								
56,00	59,10	55,80	58,70	70,20	58,70	59,75	5,32	49,30	36,10	38,90	50,00	52,20	44,60	45,18	6,51								
57,50	60,60	57,30	60,30	71,30	59,80	61,13	5,18	52,10	38,30	41,40	52,50	54,40	47,20	47,65	6,57								
58,90	62,10	58,80	61,90	72,40	61,00	62,52	5,05	55,00	40,60	44,30	54,90	56,70	49,90	50,23	6,55								
60,40	63,60	60,20	63,20	72,90	62,10	63,73	4,70	57,60	43,50	47,10	57,50	59,10	52,60	52,90	6,38								
61,90	64,60	61,70	63,90	73,50	63,30	64,82	4,40	60,00	46,30	50,00	60,10	61,40	55,40	55,53	6,18								
63,10	65,40	63,10	64,50	74,00	64,20	65,72	4,15	62,50	49,20	53,10	62,70	63,70	58,10	58,22	5,93								
63,40	66,10	64,10	65,10	74,60	64,60	66,32	4,16	64,60	52,20	56,00	65,00	65,20	60,80	60,63	5,45								
63,80	66,90	64,50	65,80	75,10	65,00	66,85	4,18	65,80	55,10	58,00	66,50	66,50	63,60	62,58	4,88								
64,20	67,60	64,80	66,40	75,70	65,40	67,35	4,26	66,90	57,30	60,10	68,00	67,80	65,60	64,28	4,50								
64,60	68,40	65,20	67,00	76,30	65,80	67,88	4,34	68,00	59,00	62,10	69,50	69,00	67,50	65,85	4,28								
65,00	69,10	65,50	67,70	76,80	66,20	68,38	4,39	69,20	60,70	64,00	71,00	70,30	69,40	67,43	4,12								
65,30	69,90	65,90	68,30	77,40	66,60	68,90	4,49	70,30	62,40	65,40	72,50	71,60	71,30	68,92	4,06								
65,70	70,60	66,30	68,90	77,90	67,00	69,40	4,54	71,40	64,10	66,80	73,50	72,50	72,80	70,18	3,82								
66,10	71,40	66,60	69,60	78,50	67,40	69,93	4,64	72,50	65,20	68,10	74,40	73,20	74,20	71,27	3,76								
66,50	72,10	67,00	70,20	79,00	67,80	70,43	4,70	73,00	66,20	69,50	75,40	73,80	75,60	72,25	3,70								
66,80	72,30	67,30	70,80	79,60	68,20	70,83	4,79	73,50	67,30	70,80	76,30	74,40	77,00	73,22	3,64								
67,20	72,50	67,70	70,80	80,10	68,60	71,15	4,82	74,00	68,30	72,00	77,20	75,10	78,40	74,17	3,66								
67,60	72,60	68,10	70,80	80,10	68,90	71,35	4,67	74,50	69,40	72,60	78,20	75,70	79,80	75,03	3,77								
68,00	72,80	68,40	70,80	80,10	69,30	71,57	4,53	75,00	70,50	73,20	79,10	76,30	80,60	75,78	3,73								
68,40	72,90	68,80	70,80	80,10	69,70	71,78	4,38	75,40	71,50	73,80	80,10	77,00	81,30	76,52	3,73								
68,70	73,10	69,10	70,80	80,10	70,10	71,98	4,27	75,90	72,30	74,40	80,10	77,60	82,10	77,07	3,63								
69,10	73,30	69,50	70,80	80,10	70,50	72,22	4,13	76,40	72,50	75,10	80,10	78,30	82,90	77,55	3,70								
69,50	73,40	69,90	70,80	80,10	70,90	72,43	3,99	76,90	72,80	75,70	80,10	78,90	83,70	78,02	3,77								
69,90	73,60	70,20	70,80	80,10	71,30	72,65	3,88	77,40	73,00	76,30	80,10	79,50	84,40	78,45	3,86								
70,30	73,70	70,60	70,80	80,10	71,70	72,87	3,75	77,90	73,30	76,90	80,10	80,20	85,20	78,93	3,98								
70,60	73,90	70,90	70,80	80,10	71,70	73,00	3,69	78,40	73,50	77,50	80,10	80,20	86,00	79,28	4,10								
70,60	74,00	71,30	70,80	80,10	71,70	73,08	3,65	78,90	73,80	78,20	80,10	80,20	86,80	79,67	4,21								
70,60	74,20	71,70	70,80	80,10	71,70	73,18	3,62	79,40	74,00	78,80	80,10	80,20	87,50	80,00	4,34								
70,60	74,30	71,90	70,80	80,10	71,70	73,23	3,61	79,90	74,30	79,40	80,10	80,20	87,50	80,23	4,22								
70,60	74,50	71,90	70,80	80,10	71,70	73,27	3,63	80,30	74,50	79,40	80,10	80,20	87,50	80,33	4,16								
70,60	74,70	71,90	70,80	80,10	71,70	73,30	3,64	80,30	74,80	79,40	80,10	80,20	87,50	80,38	4,07								
70,60	74,80	71,90	70,80	80,10	71,70	73,32	3,65	80,30	75,00	79,40	80,10	80,20	87,50	80,42	4,02								
70,60	75,00	71,90	70,80	80,10	71,70	73,35	3,67	80,30	75,30	79,40	80,10	80,20	87,50	80,47	3,94								
70,60	75,10	71,90	70,80	80,10	71,70	73,37	3,67	80,30	75,50	79,40	80,10	80,20	87,50	80,50	3,89								
70,60	75,30	71,90	70,80	80,10	71,70	73,40	3,69	80,30	75,80	79,40	80,10	80,20	87,50	80,55	3,81								
70,60	75,40	71,90	70,80	80,10	71,70	73,42	3,70	80,30	76,00	79,40	80,10	80,20	87,50	80,58	3,76								
70,60	75,60	71,90	70,80	80,10	71,70	73,45	3,73	80,30	76,30	79,40	80,10	80,20	87,50	80,63	3,69								
70,60	75,80	71,90	70,80	80,10	71,70	73,48	3,75	80,30	76,50	79,40	80,10	80,20	87,50	80,67	3,64								
70,60	75,90	71,90	70,80	80,10	71,70	73,50	3,76	80,30	76,80	79,40	80,10	80,20	87,50	80,72	3,58								
70,60	76,10	71,90	70,80																				

### Πίνακας : Όγκος αερίου στους 35°C

Ώρα	10g-10ml		10g-10ml		2,5g-10 ml		2,5g -10 ml		2,5 g-10 ml		5g- 5ml		5g-5ml 2o		5 g-5ml 3o		aver	std
	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	std	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	std	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	aver	std			
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	25,50	15,40	22,40	21,10	5,17	9,60	17,10	18,90	15,20	4,93	19,00	19,10	24,80	20,97	3,32			
2,00	43,40	32,00	30,10	35,17	7,19	11,80	19,20	22,40	17,80	5,44	23,00	24,30	33,80	27,03	5,90			
3,00	71,10	58,60	44,90	58,20	13,10	14,10	21,40	25,60	20,37	5,82	28,00	33,60	45,30	35,63	8,83			
4,00	100,30	90,10	67,30	85,90	16,90	16,70	23,60	28,70	23,00	6,02	34,40	44,20	58,00	45,53	11,86			
5,00	123,10	114,70	91,40	109,73	16,42	20,30	27,40	31,80	26,50	5,80	43,20	54,80	68,30	55,43	12,56			
6,00	140,60	132,80	114,60	129,33	13,34	23,80	31,40	35,20	30,13	5,80	52,70	63,90	75,80	64,13	11,55			
7,00	153,00	146,20	135,00	144,73	9,09	26,80	34,20	38,60	33,20	5,96	60,30	71,10	81,80	71,07	10,75			
8,00	163,10	156,70	152,60	157,47	5,29	29,90	36,80	41,50	36,07	5,83	67,50	77,70	87,30	77,50	9,90			
9,00	171,20	164,90	167,40	167,83	3,17	32,70	39,40	44,30	38,80	5,82	73,70	82,70	91,20	82,53	8,75			
10,00	177,60	171,60	178,80	176,00	3,86	35,30	42,40	47,00	41,57	5,89	79,20	87,10	95,00	87,10	7,90			
11,00	183,00	177,50	187,70	182,73	5,11	37,90	45,40	49,60	44,30	5,93	84,10	90,70	97,60	90,80	6,75			
12,00	187,70	182,70	195,30	188,57	6,34	40,30	48,10	52,10	46,83	6,00	88,40	94,30	100,20	94,30	5,90			
13,00	191,70	186,60	200,80	193,03	7,19	42,60	49,70	54,60	48,97	6,03	92,30	96,60	102,70	97,20	5,23			
14,00	195,30	190,30	205,40	197,00	7,69	44,80	51,40	56,10	50,77	5,68	94,80	98,30	104,20	99,10	4,75			
15,00	198,20	193,30	210,10	200,53	8,64	46,90	53,10	57,10	52,37	5,14	96,50	100,00	105,50	100,67	4,54			
16,00	200,30	196,20	214,00	203,50	9,32	47,50	54,70	58,00	53,40	5,37	98,30	101,60	106,70	102,20	4,23			
17,00	202,40	198,60	216,30	205,77	9,32	48,20	55,70	59,00	54,30	5,53	100,00	103,30	107,90	103,73	3,97			
18,00	204,50	200,30	218,70	207,83	9,64	48,80	56,10	60,00	54,97	5,69	101,60	104,20	109,10	104,97	3,81			
19,00	206,00	202,10	221,00	209,70	9,98	49,40	56,50	61,00	55,63	5,85	102,70	105,00	110,30	106,00	3,90			
20,00	207,50	203,80	222,80	211,37	10,07	50,00	56,90	62,00	56,30	6,02	103,80	105,70	111,40	106,97	3,96			
21,00	209,00	205,60	224,60	213,07	10,13	50,60	57,20	63,00	56,93	6,20	104,90	106,50	111,90	107,77	3,67			
22,00	210,40	206,80	226,40	214,53	10,43	51,20	57,60	63,40	57,40	6,10	105,90	107,30	112,40	108,53	3,42			
23,00	211,90	208,00	228,10	216,00	10,66	51,80	58,00	63,60	57,80	5,90	107,00	108,00	112,90	109,30	3,16			
24,00	213,10	209,20	229,70	217,33	10,89	52,50	58,40	63,80	58,23	5,65	108,10	108,80	113,50	110,13	2,94			
25,00	214,10	210,40	231,10	218,53	11,04	53,10	58,70	63,90	58,57	5,40	109,10	109,60	114,00	110,90	2,70			
26,00	215,10	211,60	232,50	219,73	11,19	53,70	59,10	64,10	58,97	5,20	109,60	110,30	114,50	111,47	2,65			
27,00	216,10	212,80	233,90	220,93	11,35	54,30	59,50	64,30	59,37	5,00	110,00	111,10	115,00	112,03	2,63			
28,00	217,20	213,80	235,30	222,10	11,56	54,70	59,90	64,40	59,67	4,85	110,40	111,70	115,50	112,53	2,65			
29,00	218,20	214,40	236,70	223,10	11,93	54,70	60,30	64,60	59,87	4,96	110,70	112,00	116,00	112,90	2,76			
30,00	219,20	215,00	237,50	223,90	11,96	54,70	60,60	64,80	60,03	5,07	111,10	112,40	116,50	113,33	2,82			
31,00	220,00	215,60	238,20	224,60	11,98	54,70	61,00	64,90	60,20	5,15	111,50	112,70	117,00	113,73	2,89			
32,00	220,40	216,30	238,90	225,20	12,04	54,70	61,40	65,10	60,40	5,27	111,80	113,10	117,60	114,17	3,04			
33,00	220,80	216,90	239,60	225,77	12,14	54,70	61,80	65,30	60,60	5,40	112,20	113,50	118,10	114,60	3,10			
34,00	221,20	217,50	240,20	226,30	12,18	54,70	62,10	65,40	60,73	5,48	112,60	113,80	118,60	115,00	3,17			
35,00	221,60	218,10	240,90	226,87	12,28	54,70	62,50	65,60	60,93	5,62	113,00	114,20	119,10	115,43	3,23			
36,00	222,00	218,70	241,60	227,43	12,38	54,70	62,90	65,80	61,13	5,76	113,30	114,50	119,40	115,73	3,23			
37,00	222,40	219,30	242,30	228,00	12,48	54,70	63,30	65,90	61,30	5,86	113,70	114,90	119,60	116,07	3,12			
38,00	222,70	219,90	242,90	228,50	12,55	54,70	63,40	66,10	61,40	5,96	114,10	115,20	119,80	116,37	3,02			
39,00	223,10	220,50	243,60	229,07	12,65	54,70	63,40	66,30	61,47	6,04	114,40	115,60	120,00	116,67	2,95			
40,00	223,50	221,10	244,30	229,63	12,76	54,70	63,40	66,50	61,53	6,12	114,80	116,00	120,10	116,97	2,78			
41,00	223,90	221,60	244,90	230,13	12,84	54,70	63,40	66,60	61,57	6,16	115,20	116,30	120,30	117,27	2,68			
42,00	224,30	221,90	245,20	230,47	12,82	54,70	63,40	66,80	61,63	6,24	115,60	116,70	120,50	117,60	2,57			
43,00	224,70	222,10	245,50	230,77	12,83	54,70	63,40	67,00	61,70	6,32	115,90	117,00	120,70	117,87	2,51			
44,00	225,10	222,40	245,80	231,10	12,80	54,70	63,40	67,10	61,73	6,37	116,30	117,40	120,90	118,20	2,40			
45,00	225,50	222,70	246,10	231,43	12,78	54,70	63,40	67,30	61,80	6,45	116,70	117,70	121,10	118,50	2,31			
46,00	225,90	223,00	246,40	231,77	12,76	54,70	63,40	67,50	61,87	6,54	117,00	118,10	121,30	118,80	2,23			
47,00	226,30	223,20	246,60	232,03	12,71	54,70	63,40	67,60	61,90	6,58	117,10	118,50	121,50	119,03	2,25			
48,00	226,70	223,50	246,90	232,37	12,69	54,70	63,40	67,80	61,97	6,67	117,33	118,80	121,70	119,28	2,22			
49,00	227,00	223,80	247,20	232,67	12,69	54,70	63,40	68,00	62,03	6,75	117,53	119,20	121,90	119,54	2,20			
50,00	227,40	224,10	247,50	233,00	12,67	54,70	63,40	68,10	62,07	6,80	117,73	119,40	122,10	119,74	2,20			
51,00	227,40	224,40	247,80	233,20	12,73	54,70	63,40	68,30	62,13	6,89	117,93	119,40	122,30	119,88	2,22			
52,00	227,40	224,60	248,10	233,37	12,84	54,70	63,40	68,50	62,20	6,98	118,13	119,40	122,50	120,01	2,25			
53,00	227,40	224,90	248,40	233,57	12,91	54,70	63,40	68,60	62,23	7,02	118,33	119,40	122,70	120,14	2,28			
54,00	227,40	225,20	248,70	233,77	12,98	54,70	63,40	68,80	62,30	7,11	118,53	119,40	122,90	120,28	2,31			
55,00	227,40	225,50	248,90	233,93	13,00	54,70	63,40	69,00	62,37	7,21	118,73	119,40	123,10	120,41	2,35			
56,00	227,40	225,70	249,20	234,10	13,10	54,70	63,40	69,10	62,40	7,25	118,93	119,40	123,30	120,54	2,40			
57,00	227,40	226,00	249,50	234,30	13,18	54,70	63,40	69,30	62,47	7,34	119,13	119,40	123,50	120,68	2,45			
58,00	227,40	226,30	249,80	234,50	13,26	54,70	63,40	69,50	62,53	7,44	119,33	119,40	123,70	120,81	2,50			
59,00	227,40	226,60	250,10	234,70	13,34	54,70	63,40	69,60	62,57	7,48	119,53	119,40	123,90	120,94	2,56			
60,00	227,40	226,80	250,40	234,87	13,46	54,70	63,40	69,80	62,63	7,58	119,73	119,40	124,10	121,08	2,62			
61,00	227,40	227,10	250,70	235,07	13,54	54,70	63,40	70,00	62,70	7,67	119,93	119,40	124,30	121,21	2,69			
62,00	227,40	227,40	250,90	235,23	13,57	54,70	63,40	70,10	62,73	7,72	120,13	119,40	124,50	121,34	2,76			
63,00	227,40	227,70	251,20	235,43	13,66	54,70	63,40	70,30	62,80	7,82	120,33	119,40	124,70	121,48	2,83			
64,00	227,40	228,00	251,50	235,63	13,74	54,70	63,40	70,50	62,87	7,91	120,53	119,40	124,80	121,58	2,85			
65,00	227,40	228,20	251,80	235,80	13,86	54,70	63,40	70,60	62,90	7,96	120,73	119,40	125,00	121,71	2,93			





Πίνακας : Όγκος αερίου στους 45°C

Hour	2,5 g -10ml	2,5g -10 ml	2,5g -10 ml	average	std	5g-5ml 1o Volume		5g -5ml 2o		5g -5ml 3o		average	std
	1o Volume [Nml]	2o Volume [Nml]	3o Volume [Nml]			[Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]				
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	51,20	44,20	29,00	41,47	4,95	42,40	41,10	23,00	35,50	0,92	0,14	0,14	0,14
2	56,10	50,60	36,80	47,83	3,89	66,50	66,30	49,50	60,77	0,14	0,14	0,14	0,14
3	63,20	57,20	43,50	54,63	4,24	80,10	80,30	65,10	75,17	0,14	0,14	0,14	0,14
4	66,60	61,30	48,40	58,77	3,75	90,30	91,20	75,20	85,57	0,64	0,64	0,64	0,64
5	69,90	64,40	52,00	62,10	3,89	98,40	99,30	83,00	93,57	0,64	0,64	0,64	0,64
6	72,50	66,40	54,90	64,60	4,31	104,00	105,70	88,30	99,33	1,20	1,20	1,20	1,20
7	74,60	68,40	56,10	66,37	4,38	107,70	110,70	92,50	103,63	2,12	2,12	2,12	2,12
8	76,80	70,40	57,30	68,17	4,53	111,40	114,40	95,40	107,07	2,12	2,12	2,12	2,12
9	78,90	71,90	58,40	69,73	4,95	114,20	118,00	97,80	110,00	2,69	2,69	2,69	2,69
10	80,00	73,00	59,60	70,87	4,95	117,00	120,70	100,20	112,63	2,62	2,62	2,62	2,62
11	81,10	74,00	60,80	71,97	5,02	119,60	123,10	102,30	115,00	2,47	2,47	2,47	2,47
12	82,20	75,10	62,00	73,10	5,02	121,20	125,40	104,10	116,90	2,97	2,97	2,97	2,97
13	83,20	76,20	62,70	74,03	4,95	122,80	127,40	105,90	118,70	3,25	3,25	3,25	3,25
14	84,30	77,30	63,20	74,93	4,95	124,30	128,80	107,70	120,27	3,18	3,18	3,18	3,18
15	85,40	78,30	63,70	75,80	5,02	125,90	130,20	109,30	121,80	3,04	3,04	3,04	3,04
16	86,40	79,30	64,20	76,63	5,02	127,40	131,60	110,40	123,13	2,97	2,97	2,97	2,97
17	87,10	79,60	64,70	77,13	5,30	128,50	133,00	112,20	124,57	3,18	3,18	3,18	3,18
18	87,40	79,90	65,20	77,50	5,30	129,60	134,40	113,20	125,73	3,39	3,39	3,39	3,39
19	87,60	80,30	65,70	77,87	5,16	130,70	135,50	114,30	126,83	3,39	3,39	3,39	3,39
20	87,90	80,60	66,20	78,23	5,16	131,70	136,30	115,30	127,77	3,25	3,25	3,25	3,25
21	88,20	81,00	66,80	78,67	5,09	132,80	137,10	116,40	128,77	3,04	3,04	3,04	3,04
22	88,50	81,30	67,30	79,03	5,09	133,90	137,90	117,60	129,80	2,83	2,83	2,83	2,83
23	88,70	81,60	67,80	79,37	5,02	134,90	138,70	119,10	130,90	2,69	2,69	2,69	2,69
24	89,00	82,00	68,30	79,77	4,95	135,80	139,50	120,70	132,00	2,62	2,62	2,62	2,62
25	89,30	82,30	68,80	80,13	4,95	136,50	140,30	122,30	133,03	2,69	2,69	2,69	2,69
26	89,60	82,70	69,30	80,53	4,88	137,20	141,10	123,80	134,03	2,76	2,76	2,76	2,76
27	89,80	83,00	69,80	80,87	4,81	138,00	142,00	125,00	135,57	2,83	2,83	2,83	2,83
28	90,10	83,30	70,90	83,77	4,81	138,70	142,80	126,10	137,20	2,90	2,90	2,90	2,90
29	90,40	83,70	71,00	84,03	4,74	139,50	143,30	127,30	138,73	2,69	2,69	2,69	2,69
30	90,70	84,00	71,10	84,27	4,74	140,20	143,80	128,40	139,27	2,55	2,55	2,55	2,55
31	90,90	84,30	71,20	84,47	4,67	140,90	144,30	129,50	140,77	2,40	2,40	2,40	2,40
32	91,20	84,70	71,30	84,73	4,60	141,70	144,80	130,60	142,30	2,19	2,19	2,19	2,19
33	91,50	85,00	71,40	84,97	4,60	142,40	145,30	131,70	143,80	2,05	2,05	2,05	2,05
34	91,80	85,40	71,50	85,23	4,53	143,20	145,80	132,80	145,37	1,84	1,84	1,84	1,84
35	92,00	85,70	71,60	85,43	4,45	143,90	146,30	133,90	146,87	1,70	1,70	1,70	1,70
36	92,30	86,00	71,70	85,67	4,45	144,60	146,80	135,00	148,40	1,56	1,56	1,56	1,56
37	92,60	86,40	71,80	85,93	4,38	145,30	147,30	136,10	149,90	1,41	1,41	1,41	1,41
38	92,90	86,70	71,90	86,17	4,38	146,00	147,70	137,20	151,40	1,20	1,20	1,20	1,20
39	93,10	87,10	72,00	86,40	4,24	146,70	148,20	138,30	152,90	1,06	1,06	1,06	1,06
40	93,40	87,50	72,10	86,60	3,68	147,40	148,70	139,40	154,40	0,92	0,92	0,92	0,92
41	93,70	87,90	72,20	86,80	2,90	148,10	149,20	140,50	155,90	0,78	0,78	0,78	0,78
42	94,00	88,30	72,30	87,07	2,19	148,80	149,70	141,60	157,40	0,64	0,64	0,64	0,64
43	94,20	88,70	72,40	87,30	1,41	149,50	150,20	142,70	158,90	0,49	0,49	0,49	0,49
44	94,50	89,10	72,50	87,53	0,71	150,20	150,70	143,80	160,40	0,35	0,35	0,35	0,35
45	94,80	89,50	72,60	87,73	0,00	150,90	151,20	144,90	161,90	0,21	0,21	0,21	0,21
46	102,90	95,00	79,70	92,53	5,59	159,20	159,10	139,70	152,67	0,07	0,07	0,07	0,07
47	103,20	95,00	80,00	92,73	5,80	159,50	159,30	140,00	153,93	0,14	0,14	0,14	0,14
48	103,50	95,00	80,10	92,87	6,01	159,80	159,60	140,20	155,20	0,14	0,14	0,14	0,14
49	103,80	95,00	80,20	93,00	6,22	160,10	159,90	140,50	156,50	0,14	0,14	0,14	0,14
50	104,10	95,00	80,30	93,13	6,43	160,40	160,20	140,80	157,73	0,14	0,14	0,14	0,14
51	104,40	95,00	80,40	93,27	6,65	160,70	160,50	141,10	159,00	0,14	0,14	0,14	0,14
52	104,70	95,00	80,60	93,43	6,86	160,90	160,80	141,40	160,23	0,07	0,07	0,07	0,07
53	105,00	95,00	80,70	93,57	7,07	161,20	161,10	141,70	161,47	0,07	0,07	0,07	0,07
54	105,20	95,00	80,80	93,67	7,21	161,50	161,40	142,00	162,70	0,07	0,07	0,07	0,07
55	105,50	95,00	80,60	93,70	7,42	161,80	161,70	142,30	163,93	0,07	0,07	0,07	0,07
56	105,80	95,00	81,00	93,93	7,64	162,10	162,00	142,50	165,17	0,07	0,07	0,07	0,07
57	106,10	95,00	81,10	94,07	7,85	162,40	162,20	142,80	166,40	0,14	0,14	0,14	0,14
58	106,40	95,00	81,20	94,20	8,06	162,70	162,50	143,10	167,63	0,14	0,14	0,14	0,14
59	106,70	95,00	81,30	94,33	8,27	163,00	162,80	143,40	168,87	0,14	0,14	0,14	0,14
60	107,00	95,00	81,40	94,47	8,49	163,30	163,10	143,70	170,10	0,14	0,14	0,14	0,14
61	107,30	95,00	81,50	94,60	8,70	163,60	163,40	144,00	171,33	0,14	0,14	0,14	0,14
62	107,60	95,00	81,60	94,73	8,91	163,90	163,70	144,30	172,57	0,14	0,14	0,14	0,14
63	107,80	95,00	81,70	94,83	9,05	164,10	164,00	144,60	173,80	0,07	0,07	0,07	0,07
64	108,10	95,00	81,80	94,97	9,26	164,40	164,30	144,90	175,03	0,07	0,07	0,07	0,07
65	108,40	95,00	81,90	95,10	9,48	164,70	164,60	145,20	176,27	0,07	0,07	0,07	0,07
66	108,70	95,00	82,10	95,27	9,69	165,00	164,90	145,50	177,50	0,07	0,07	0,07	0,07
67	109,00	95,00	82,30	95,43	9,90	165,30	165,10	145,80	178,73	0,14	0,14	0,14	0,14
68	109,30	95,00	82,40	95,57	10,11	165,60	165,40	146,10	180,00	0,14	0,14	0,14	0,14
69	109,60	95,00	82,50	95,70	10,32	165,90	165,70	146,40	181,23	0,14	0,14	0,14	0,14
70	109,90	95,00	82,60	95,83	10,54	166,20	166,00	146,70	182,47	0,14	0,14	0,14	0,14
71	110,10	95,00	82,70	95,93	10,68	166,50	166,30	147,00	183,70	0,14	0,14	0,14	0,14
72	110,40	95,00	82,80	96,07	10,89	166,80	166,60	147,30	184,93	0,14	0,14	0,14	0,14
73	110,60	95,00	82,90	96,17	11,03	166,90	166,70	147,60	186,17	0,14	0,14	0,14	0,14
74	110,60	95,00	83,00	96,20	11,03	166,90	166,70	147,60	187,40	0,14	0,14	0,14	0,14
75	110,60	95,00	83,10	96,23	11,03	166,90	166,70	147,60	188,63	0,14	0,14	0,14	0,14
76	110,60	95,00	83,20	96,27	11,03	166,90	166,70	147,60	189,87	0,14	0,14	0,14	0,14
77	110,60	95,00	83,40	96,33	11,03	166,90	166,70	147,60	191,10	0,14	0,14	0,14	0,14
78	110,60	95,00	83,50	96,37	11,03	166,90	166,70	147,60	192,33	0,14	0,14	0,14	0,14
79	110,60	95,00	83,60	96,40	11,03	166,90	166,70	147,60	193,57	0,14	0,14	0,14	0,14
80	110,60	95,00	83,70	96,43	11,03	166,90	166,70	147,60	194,80	0,14	0,14	0,14	0,14
81	110,60	95,00	83,80	96,47	11,03	166,90	166,70	147,60	196,03	0,14	0,14	0,14	0,14
82	110,60	95,00	84,00	96,53	11,03	166,90	166,70	147,60	197,27	0,14	0,14	0,14	0,14
83	110,60	95,00	84,10	96,57	11,03	166,90	166,70	147,60	198,50	0,14	0,14	0,14	0,14
84	110,60	95,00	84,20	96,60	11,03	166,90	166,70	147,60	199,73	0,14	0,14	0,14	0,14
85	110,60	95,00	84,30	96,63	11,03								



