



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

Διπλωματική Εργασία

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Βασιλική Ροντογιάννη

Επιβλέπων:

Γεράσιμος Λυμπεράτος

Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την εργασία μου υπό την επίβλεψη του ιδίου και της ερευνητικής του ομάδας και ιδιαίτερα για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος που βρίσκεται σε άμεση σχέση με την βιομηχανική πραγματικότητα της διαχείρισης αποβλήτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων την υποψήφια διδάκτορα Καλλιόπη Παπανικόλα για την καθοδήγηση και την αμέριστη συνεισφορά της στην πραγματοποίηση της εργασίας. Η ίδια αποτέλεσε αστείρευτη πηγή στήριξης και έμπνευσης για εμένα. Ευχαριστώ θερμά την ομάδα του εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου της εταιρείας Διαχείρισης Αποβλήτων Polyeco και ιδιαίτερα τον Θανάση Πετρόπουλο, την Χριστίνα-Αμαλία Δρόσου, την Νάνσυ Μολογούση, τον Αντώνη Μουρίκη για την πολύτιμη βοήθεια που κατέστησε εφικτή την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την στήριξη που μου παρείχαν σε κάθε στάδιο της φοίτησής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός, η ταξινόμηση ως στερεό εναλλακτικό καύσιμο και η μελέτη συμβατότητας οργανικών αποβλήτων που προέρχονται από διαφορετικές βιομηχανικές μονάδες και αποτελούν συνήθεις εισερχόμενες ροές στις βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων. Η μελέτη στηρίζεται στις διαδικασίες χαρακτηρισμού αποβλήτων που προορίζονται για την παραγωγή στερεού εναλλακτικού καυσίμου μέσω πιστοποιημένων αναλυτικών μεθόδων, την διακύμανση των βασικών παραμέτρων στο χρόνο, την διαδικασία αξιολόγησης ως προς την δυνατότητα αξιοποίησης για δευτερογενές καύσιμο σε μονάδες συναποτέφρωσης και την συμβατότητα για την εξασφάλιση της ασφαλέστερης διαχείρισης των αποβλήτων σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η συλλογή των δειγμάτων δέκα διαφορετικών αποβλήτων και καταγράφηκαν οι παραγωγικές διαδικασίες από τις οποίες προήλθαν. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους μέσω μεθόδων προσδιορισμού βασικών παραμέτρων στερεού εναλλακτικού καυσίμου και αξιολογήθηκε στατιστικά η καταλληλότητα της μεθόδου για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων. Μελετήθηκε η σταθερότητα των αποβλήτων στο χρόνο μέσω διαγραμμάτων διακύμανσης των βασικών παραμέτρων σε βάθος χρόνου πέντε ετών. Στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Moving towards Life Cycle Thinking by Integrating Advanced Waste Management Systems – [WASTE4THINK]», Horizon 2020, διερευνήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης του ζυμώσιμου κλάσματος οικιακών αποβλήτων (FORBI) ως εναλλακτικού καυσίμου για συναποτέφρωση στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας. Τα απόβλητα ταξινομήθηκαν ως στερεά εναλλακτικά καύσιμα σύμφωνα με το EN 15359. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προκαταρκτικού ελέγχου συμβατότητας που εκτελούνται πριν την επεξεργασία των αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα για την ποιοτική αξιολόγηση της επικινδυνότητας κατά τον χειρισμό τους. Διεξήχθησαν δοκιμές με τρεις ευρέως χρησιμοποιούμενους στην βιομηχανία διαλύτες και καταγράφηκαν οι παρατηρήσεις. Τέλος, επιλέχθηκε ένα είδος επικίνδυνου αποβλήτου με σταθερά μεγάλη εισερχόμενη ροή στις βιομηχανίες διαχείρισης για δοκιμή συμβατότητας με πριονίδι, το οποίο συστηματικά χρησιμοποιείται στην παραγωγή στερεού εναλλακτικού καυσίμου ως ρυθμιστικός παράγοντας για τις τελικές ιδιότητες βάσει των προδιαγραφών.

ABSTRACT

The purpose of this thesis is to characterize, classify and assess the compatibility of organic waste which originate in different industries and constitute a regular incoming flow in the waste management facilities. The study is based on the certified analytical methods for the characterization of waste intended for the production of alternative solid fuel, the variation of key parameters over time, the evaluation of waste suitability for its use as alternative fuel in co-incineration plants and the compatibility testing to ensure safety in all stages of treatment of waste.

Initially, samples of ten different wastes were collected and the production processes, from which they derived, were recorded. The samples were characterized and the suitability of the method for waste characterization was statistically evaluated. The stability of the waste consistency was studied through diagrams of the key parameters over a five year period. Under "Moving towards Life Cycle Thinking by Integrating Advanced Waste Management Systems - [WASTE4THINK]" (Horizon 2020) research programme, the feasibility of utilizing the fermentable household waste fraction (FORBI) as an alternative fuel for co-incineration in cement kilns was assessed. The ten types of waste were classified as solid recovered fuels in accordance with EN 15359. Subsequently, preliminary compatibility testing was performed, as a form of qualitative assessment prior to large-scale treatment, to ensure risk minimization during hazardous waste handling. Tests were conducted with three widely used industrial solvents and the observations were recorded. Finally, a type of hazardous incoming waste with high treatment rate was chosen for commingled compatibility testing with sawdust, which is regularly used in the production of solid alternative fuel as a regulatory factor of the final properties according to specifications.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Εικόνων.....	1
Κατάλογος Πινάκων.....	2
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	3
1 Εισαγωγή.....	5
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	8
2.1 Νομοθετικό Πλαίσιο.....	8
2.1.1 Κατηγοριοποίηση - Κατάλογος απόβλητων.....	10
2.1.2 Ιεράρχηση των αποβλήτων.....	12
2.2 Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων.....	18
2.2.1 Επεξεργασία Επικίνδυνων Αποβλήτων.....	19
2.2.2 Συμβατικές Τεχνικές Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων.....	22
2.2.3 Μετάβαση σε εναλλακτικές τεχνικές – Συνεπεξεργασία η' Συναποτέφρωση Αποβλήτων.....	24
2.2.4 Υφιστάμενη παραγωγή και διαχείριση ΕΑ.....	33
2.3 Μελέτη συμβατότητας.....	37
2.3.1 Προκαταρκτικός έλεγχος συμβατότητας.....	39
2.3.2 Δοκιμές συμβατότητας.....	41
2.4 Προέλευση αποβλήτων.....	47
3 Πειραματικό Μέρος.....	54
3.1 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	54
3.1.1 Προκατεργασία δειγμάτων.....	54
3.1.2 Προσδιορισμός υγρασίας με απόσταξη.....	57
3.1.3 Προσδιορισμός pH.....	57
3.1.4 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτική εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES).....	58
3.1.5 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα.....	58
3.1.6 Προσδιορισμός ανιόντων από καύση (F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻) οργανικών δειγμάτων.....	59
3.1.7 Τέφρα.....	60
3.1.8 Πτητικά.....	61

3.1.9 Ανώτερα και κατώτερα θερμογόνος δύναμη	61
3.1.10 Φαινόμενη πυκνότητα	62
3.1.11 Ανίχνευση Οργανικών Ουσιών με Αέριο Χρωματογράφο με Ανιχνευτή Μάζας (GC-MS).....	62
3.1.12 Σημείο ανάφλεξης	63
3.2 Μελέτη Συμβατότητας	63
4 Αποτελέσματα Μετρήσεων & Συζήτηση	66
4.1 Αναλύσεις χαρακτηρισμού	66
4.1.1 Αναλύσεις Στερεού Εναλλακτικού Καυσίμου	66
4.1.2 Χαρακτηρισμός FORBI	69
4.1.3 Διακύμανση Παραμέτρων	71
4.1.4 Ταξινόμηση αποβλήτων κατά EN 15359.....	85
4.2 Αποτελέσματα συμβατότητας	86
4.2.1 Δοκιμή με Διαλύτες	86
4.2.2 Δοκιμή Ανάμιξης Αποβλήτων	88
5 Συμπεράσματα.....	89
6 Προτάσεις	92
7 Βιβλιογραφία	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ιεράρχηση επιλογών για την διαχείριση στερεών αποβλήτων.....	13
Εικόνα 2. Η παραγωγή ενέργειας από απόβλητα στην ιεράρχηση	17
Εικόνα 3. Ελάττωση εκπομπών CO ₂ με χρήση εναλλακτικών καυσίμων	28
Εικόνα 4. Διάγραμμα ροής αποδοχής / απόρριψης AFR	32
Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής αξιολόγησης συμβατότητας	38
Εικόνα 6. Λήψη αποφάσεων για την επιτόπου αξιολόγηση δυαδικών αλληλεπιδράσεων	41
Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής λήψης αποφάσεων για τελική αποδοχή χύδην μεταφοράς.....	47
Εικόνα 8. Τετραμεριστήρες με σταθερά και μεταβλητά ανοίγματα	55
Εικόνα 9. Χειροκίνητος τετραμερισμός	56
Εικόνα 10. Shieve shaker AS 200	56
Εικόνα 11. Cutting mill SM 300.....	57
Εικόνα 12. Συσκευή σύντηξης Claisse Fluxer.....	58
Εικόνα 13. Κλίβανος αποτέφρωσης Model L/5/13/B180, Nabertherm	60
Εικόνα 14. Θερμιδόμετρο C6000 GlopP2/10, Ika-Werke	62

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Πρώτες ύλες από απόβλητα και οι πηγές τους.....	29
Πίνακας 2. Απόβλητα ακατάλληλα για συναποτέφρωση στην τσιμεντοβιομηχανία	31
Πίνακας 3. Πρότυπα ανάλυσης αποβλήτων.....	54
Πίνακας 4. Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας, πτητικών, θερμογόνου, pH, ιόντων	.67
Πίνακας 5. Προσδιορισμός μετάλλων (mg/Kg)	67
Πίνακας 6. Άμεση ανάλυση FORBI, SRF, RDF, coal, petroleum coke (*σε ξηρή βάση)	69
Πίνακας 7. Στοιχειακή ανάλυση, NCV, GCV - FORBI, SRF, RDF, Coal, Petroleum coke σε ξηρή βάση	70
Πίνακας 8. Προσδιορισμός μετάλλων σε ξηρή βάση	70
Πίνακας 9. Κριτήρια ταξινόμησης στερεού εναλλακτικού καυσίμου [79]	85
Πίνακας 10. Ταξινόμηση βιομηχανικών αποβλήτων κατά EN 15359	86
Πίνακας 11. Ιδιότητες διαλυτών (ακετόνη, τολουόλιο, νερό) [80]	87
Πίνακας 12. Συμβατότητα με διαλύτες	87
Πίνακας 13. Δεδομένα διαγραμμάτων διακύμανσης 1	100
Πίνακας 14. Δεδομένα διαγραμμάτων διακύμανσης 2	101

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Ποσοστά υποκατάστασης (2014) και εκτιμώμενη αύξηση ΕΕ.....	25
Διάγραμμα 2. Εκτιμώμενα οφέλη για μέση υποκατάσταση ΕΕ 60%	25
Διάγραμμα 3. Παραγωγή αποβλήτων ανά οικονομική δραστηριότητα (2014)	33
Διάγραμμα 4. Παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων, 2010,2014, ως % του συνόλου	34
Διάγραμμα 5. Επεξεργασία ΕΑ, κιλά ανά κάτοικο, 2014	35
Διάγραμμα 6. Εξέλιξη της επεξεργασίας αποβλήτων ΕΕ, 2004-2014	36
Διάγραμμα 7. Πειραματικό προφίλ βαθμονόμησης δοχείου Dewar	44
Διάγραμμα 8. Διακύμανση GCV/NCV - Φίλτρα θερμής έλασης	71
Διάγραμμα 9. Διακύμανση μετάλλων - Φίλτρα θερμής έλασης.....	72
Διάγραμμα 10. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Φίλτρα θερμής έλασης	72
Διάγραμμα 11. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Φίλτρα θερμής έλασης	72
Διάγραμμα 12. Διακύμανση GCV/NCV - Φίλτρα ψυχρής έλασης.....	73
Διάγραμμα 13. Διακύμανση μετάλλων - Φίλτρα ψυχρής έλασης	73
Διάγραμμα 14. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Φίλτρα ψυχρής έλασης.....	73
Διάγραμμα 15. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Φίλτρα ψυχρής έλασης.....	74
Διάγραμμα 16. Διακύμανση GCV/NCV - Απόβλητα φίλτρων.....	74
Διάγραμμα 17. Διακύμανση μετάλλων - Απόβλητα φίλτρων.....	75
Διάγραμμα 18. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Απόβλητα φίλτρων.....	75
Διάγραμμα 19. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Απόβλητα φίλτρων.....	75
Διάγραμμα 20. Διακύμανση GCV/NCV - Πολυουρεθάνη.....	76
Διάγραμμα 21. Διακύμανση μετάλλων - Πολυουρεθάνη	76
Διάγραμμα 22. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Πολυουρεθάνη.....	76
Διάγραμμα 23. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Πολυουρεθάνη.....	77
Διάγραμμα 24. Διακύμανση GCV/NCV - Σκόνη χρωμάτων I	77
Διάγραμμα 25. Διακύμανση μετάλλων - Σκόνη Χρωμάτων I	77
Διάγραμμα 26. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Σκόνη χρωμάτων I	78
Διάγραμμα 27. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Σκόνη χρωμάτων I	78
Διάγραμμα 28. Διακύμανση GCV/NCV - Λάσπες μελανιών	79
Διάγραμμα 29. Διακύμανση μετάλλων - Λάσπες μελανιών	79
Διάγραμμα 30. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Λάσπες μελανιών	79
Διάγραμμα 31. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Λάσπες μελανιών	79
Διάγραμμα 32. Διακύμανση GCV/NCV - Σκόνη χρωμάτων II	80
Διάγραμμα 33. Διακύμανση μετάλλων - Σκόνη χρωμάτων II	80
Διάγραμμα 34. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Σκόνη χρωμάτων II	80
Διάγραμμα 35. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Σκόνη χρωμάτων II	81
Διάγραμμα 36. Διακύμανση GCV/NCV - Σκόνη καπνού.....	81
Διάγραμμα 37. Διακύμανση μετάλλων - Σκόνη καπνού	81
Διάγραμμα 38. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Σκόνη καπνού.....	82
Διάγραμμα 39. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Σκόνη καπνού.....	82
Διάγραμμα 40. Διακύμανση GCV/NCV - Λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων.....	82

Διάγραμμα 41. Διακύμανση μετάλλων - Λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων	83
Διάγραμμα 42. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - Λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων.....	83
Διάγραμμα 43. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - Λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων.....	83
Διάγραμμα 44. Διακύμανση GCV/NCV - FORBI.....	84
Διάγραμμα 45. Διακύμανση μετάλλων - FORBI	84
Διάγραμμα 46. Διακύμανση Hg+Cd+Tl - FORBI.....	84
Διάγραμμα 47. Διακύμανση Τέφρα/Υγρασία/Πτητικά - FORBI	84

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διεθνή σχέδια δράσης για την αειφόρο ανάπτυξη αποσκοπούν στην ανάπτυξη και προαγωγή βιώσιμων προτύπων κατανάλωσης και παραγωγής στα πλαίσια μετάβασης σε μια περισσότερο κυκλική οικονομία. Προβλέπουν την ανάληψη δράσης σε όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος, από την παραγωγή μέχρι τη δημιουργία αγορών για δευτερογενείς πρώτες ύλες. Η διαχείριση αποβλήτων αποτελεί έναν από τους κύριους τομείς στους οποίους απαιτούνται και είναι εφικτές περαιτέρω βελτιώσεις τόσο ως προς την ενίσχυση της αποφυγής δημιουργίας αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση όσο και προς μη συμβατικές τεχνικές ανάκτησης ενέργειας και πρώτων υλών. Η βιώσιμη διαχείρισή τους εξαρτάται από την δυναμική ισορροπία μεταξύ διαθεσιμότητας πόρων, ενεργειακής κατανάλωσης, οικονομικής εφικτότητας, διαθέσιμης τεχνολογίας καθώς και ικανότητας αφομοίωσης του περιβάλλοντος χώρου. Οι κατευθυντήριες οδηγίες ευρωπαϊκών και διεθνών φορέων επικεντρώνονται στην βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων, αξιοποίηση των αποβλήτων ως ανακυκλώσιμους πόρους και την προστασία της ανθρώπινης υγείας και περιβάλλοντος. Επομένως, το επίκεντρο της διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων μετατοπίζεται από τις μεθόδους μείωσης, επεξεργασίας και τελικής διάθεσης προς την ανακύκλωση, την ανάκτηση ενέργειας και την βελτίωση της αποδοτικότητας των μεθόδων επεξεργασίας και διάθεσης. [1,2]

Σε βιομηχανίες με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η μέθοδος της συναποτέφρωσης περιλαμβάνει την χρήση αποβλήτων στις διεργασίες παραγωγής με σκοπό την ανάκτηση πόρων και ενέργειας, υποκαθιστώντας μέρος των απαιτήσεων σε συμβατικά καύσιμα και πρώτες ύλες. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα η επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων στους κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανίας. Επιτρέπει την ανάκτηση ενέργειας και πρώτης ύλης από το απόβλητο παράλληλα με την παραγωγή τσιμέντου. Η μέθοδος αυτή είναι σύμφωνη με την βιώσιμη ανάπτυξη, αποτελεί μία περιβαλλοντικά ορθή επιλογή ανάκτησης και βασίζεται στις αρχές της βιομηχανικής οικολογίας, στόχος της οποίας είναι τα απόβλητα μίας βιομηχανίας να αποτελέσουν πρώτη ύλη για την κάλυψη των αναγκών άλλης βιομηχανίας. [3]

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται μελέτες σχετικά με την καταλληλότητα όλο και περισσότερων διαφορετικών ροών αποβλήτων για την αξιοποίησή τους ως εναλλακτικά καύσιμα και πρώτες ύλες σε μονάδες συνεπεξεργασίας.

Οι εξουσιοδοτημένες μονάδες διαχείρισης αποβλήτων πραγματοποιούν τις απαραίτητες ενέργειες για την ασφαλή επεξεργασία, αποθήκευση, αξιοποίηση και τελική διάθεσή τους βάσει των περιβαλλοντικά καταλληλότερων ανά περίπτωση τεχνικών. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των περιεχόμενων συστατικών των

εισερχόμενων αποβλήτων σε καθημερινή βάση, της διαφορετικότητας της φύσης τους και της μεγάλης κλίμακας χύδην μεταφοράς σε όλα τα στάδια μεταφοράς, επεξεργασίας και παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων, οι βιομηχανίες αυτές εμφανίζουν επικινδυνότητα ως προς τις διαδικασίες που εφαρμόζονται καθ' όλη την διάρκεια της παραμονής των αποβλήτων στις εγκαταστάσεις τους τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για το περιβάλλον, παρουσιάζοντας επιβαρυντικές επιπτώσεις βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα.

Μια σειρά βιομηχανικών ατυχημάτων σε όλο τον κόσμο έχουν καταστήσει την ασφάλεια ως κυρίαρχο χαρακτηριστικό της δραστηριότητας των μονάδων αυτών. Τα καταγεγραμμένα ατυχήματα προκλήθηκαν κατά την ανάμιξη μη συμβατών αποβλήτων με αποτέλεσμα την πραγματοποίηση ανεπιθύμητης εξώθερμης αντίδρασης, την παραγωγή αερίου και θερμότητας. 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) πραγματοποιήθηκε 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. [10, 21]

Κρίνεται, λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη μελέτης της επικινδυνότητας αυτής σε όλα τα στάδια μεταφοράς και επεξεργασίας εντός της μονάδας διαχείρισης. Ο χαρακτηρισμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των εισερχόμενων φορτίων που τα καθιστούν επικίνδυνα καθίσταται απαραίτητος πριν την επεξεργασία, διάθεση και αξιοποίηση μέσω της παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων, όχι μόνο προς αποφυγήν ατυχήματος αλλά και για την τήρηση των απαιτούμενων προδιαγραφών του παραγόμενου δευτερογενούς καυσίμου ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση του. [4,5]

Για την εκτίμηση της συμβατότητας των αποβλήτων λαμβάνονται μια σειρά από μέτρα και δοκιμές επαλήθευσης με σκοπό να ανιχνευθούν οι ανεπιθύμητες και εν δυνάμει επικίνδυνες χημικές αντιδράσεις κατά την ανάμειξη αποβλήτων ή άλλων τεχνικών διαχείρισης (πολυμερισμός, έκλυση αερίων, εξώθερμες αντιδράσεις, αποσύνθεση, κρυστάλλωση, καταβύθιση κ.α.).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται η μελέτη επικίνδυνων και μη αποβλήτων που προέρχονται από διάφορες βιομηχανίες και αποτελούν συνήθεις εισερχόμενες ροές στις βιομηχανίες διαχείρισης και αξιοποίησης. Παρουσιάζονται οι αναλύσεις τους ως απόβλητα που προορίζονται για την παραγωγή δευτερογενών καυσίμων και πρώτων υλών για την βιομηχανία, ενώ παράλληλα μελετάται η αξιοποίηση του ζυμώσιμου κλάσματος αστικών αποβλήτων ως υποκατάστατο συμβατικών καυσίμων στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας. Για την διερεύνηση της συμβατότητας των διαφορετικών ρευμάτων αποβλήτων διεξάγονται ποιοτικές δοκιμές συμβατότητας σύμφωνα με διεθνή πρότυπα.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Στο επίπεδο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οδηγία 2008/98/ΕΚ αποτελεί το βασικό νομοθετικό πλαίσιο για τα απόβλητα. Για λόγους σαφήνειας, παρατίθενται σύμφωνα με την οδηγία, οι ορισμοί βασικών εννοιών που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια του αντικειμένου της παρούσας εργασίας.

Απόβλητα ονομάζονται οι ουσίες ή τα αντικείμενα τα οποία ο κάτοχός τους απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει.

Παραγωγός αποβλήτων ορίζεται κάθε πρόσωπο του οποίου οι δραστηριότητες παράγουν απόβλητα ή κάθε πρόσωπο που πραγματοποιεί εργασίες προεπεξεργασίας, ανάμειξης ή άλλες οι οποίες οδηγούν σε μεταβολή της φύσης ή της σύνθεσης των αποβλήτων αυτών.

Διαχείριση ορίζεται η συλλογή, μεταφορά, ανάκτηση και διάθεση αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης της εποπτείας των εργασιών αυτών, καθώς και της επίβλεψης των χώρων απόρριψης και των ενεργειών στις οποίες προβαίνουν οι επιχειρήσεις που εμπλέκονται σε κάθε στάδιο των εργασιών αυτών.

Επεξεργασία χαρακτηρίζεται το σύνολο των εργασιών ανάκτησης ή διάθεσης, στις οποίες περιλαμβάνεται η προετοιμασία πριν από την ανάκτηση ή τη διάθεση.

Επικίνδυνα χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που εμφανίζουν μια ή περισσότερες από τις ιδιότητες ΗΡ1-15 που περιγράφονται στη συνέχεια, βάση του κανονισμού 1357/2014 της Επιτροπής 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. [6]

ΗΡ1 Εκρηκτικό

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.

ΗΡ2 Οξειδωτικό

Απόβλητα που είναι ικανά, γενικά με την παροχή οξυγόνου, να προκαλέσουν ή να συμβάλουν στην καύση άλλων υλικών.

HP3 *Εύφλεκτο*

—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 > 55 °C και ≤ 75 °C

— εύφλεκτο πυροφορικό υγρό και στερεά απόβλητα: στερεά ή υγρά απόβλητα που, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να αναφλεγούν εντός πέντε λεπτών 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 υπεροξειδία και εύφλεκτα αυτοαντιδρώντα απόβλητα.

HP4 *Ερεθιστικό — ερεθισμός του δέρματος και οφθαλμική βλάβη*

Απόβλητα, η εφαρμογή των οποίων μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος ή οφθαλμική βλάβη.

HP5 *Ειδική τοξικότητα στα όργανα-στόχους (ΕΤΟΣ)/Τοξικότητα από αναρρόφηση*

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

HP6 *Οξεία τοξικότητας*

Απόβλητα που μπορούν να προκαλέσουν οξείες τοξικές επιδράσεις μέσω πρόσληψης από το στόμα ή το δέρμα, ή διά της εισπνοής.

HP7 *Καρκινογόνο*

Απόβλητα που προκαλούν καρκίνο ή αυξάνουν τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου.

HP8 Διαβρωτικό

Απόβλητα, η εφαρμογή των οποίων μπορεί να προκαλέσει διάβρωση του δέρματος.

HP9 Μολυσματικό

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.

HP10 Τοξικό για την αναπαραγωγή

Απόβλητα που έχουν δυσμενείς επιδράσεις για τη σεξουαλική λειτουργία και τη γονιμότητα σε ενήλικους άνδρες και γυναίκες, καθώς και τοξικότητα στην ανάπτυξη των απογόνων.

HP11 Μεταλλαξιγόνο

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

HP12 Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας

Απόβλητα που εκλύουν αέρια οξείας τοξικότητας (Οξεία Τοξ. 1, 2 ή 3) σε επαφή με το νερό ή με ένα οξύ.

HP13 Ευαισθητοποιητικό

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

HP14 Οικοτοξικό

Απόβλητα που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος.

HP15 Απόβλητο ικανό να επιδείξει μια επικίνδυνη ιδιότητα που αναφέρεται ανωτέρω, που δεν είναι άμεσα εμφανής στο αρχικό απόβλητο

[6, 7, 8]

2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ - ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα υλικά που μπορεί να προκύψουν από κάποια παραγωγική διαδικασία και θεωρούνται απόβλητα συμπεριλαμβάνονται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων – ΕΚΑ. Ο ΕΚΑ περιλαμβάνει επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση και τη σύνθεση των αποβλήτων. Είναι δεσμευτικός όσον

αφορά τον προσδιορισμό των αποβλήτων που πρέπει να θεωρούνται επικίνδυνα απόβλητα. Κάποια απόβλητα μπορεί να θεωρηθούν ως επικίνδυνα, ακόμη κι αν δεν περιλαμβάνονται ως τέτοια στον κατάλογο αποβλήτων, εφόσον εμφανίζουν μία ή περισσότερες από τις ιδιότητες που να χαρακτηρίζουν την επικινδυνότητά του. [9]

Ο ΕΚΑ χωρίζεται σε 20 κεφάλαια, τα οποία αντιστοιχούν σε 20 μεγάλες κατηγορίες δραστηριοτήτων. Κάθε κατηγορία είναι χωρισμένη σε υποομάδες, στις οποίες γίνεται περαιτέρω κατηγοριοποίηση συγκεκριμένων παραγωγικών δραστηριοτήτων. Στις υποομάδες αυτές κατονομάζονται συγκεκριμένα απόβλητα.

Οι κατηγορίες δραστηριοτήτων είναι οι παρακάτω:

01. Απόβλητα που προκύπτουν, από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών
02. Απόβλητα από γεωργία, κηπευτική, υδατοκαλλιέργεια, δασοκομία, θήρα και αλιεία, προετοιμασία και επεξεργασία τροφίμων
03. Απόβλητα από την κατεργασία ξύλου και την παραγωγή ταμπλάδων και επίπλων, καθώς και πολτού χαρτιών και χαρτονιών
04. Απόβλητα από τις βιομηχανίες δέρματος, γούνας και υφαντουργίας
05. Απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα
06. Απόβλητα από ανόργανες χημικές διεργασίες
07. Απόβλητα από οργανικές χημικές διεργασίες
08. Απόβλητα από την παραγωγή, διαμόρφωση, προμήθεια και χρήση επικαλύψεων (χρώματα, βερνίκια και σμάλτο υάλου), κολλών, στεγανωτικών και τυπογραφικών μελανών
09. 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

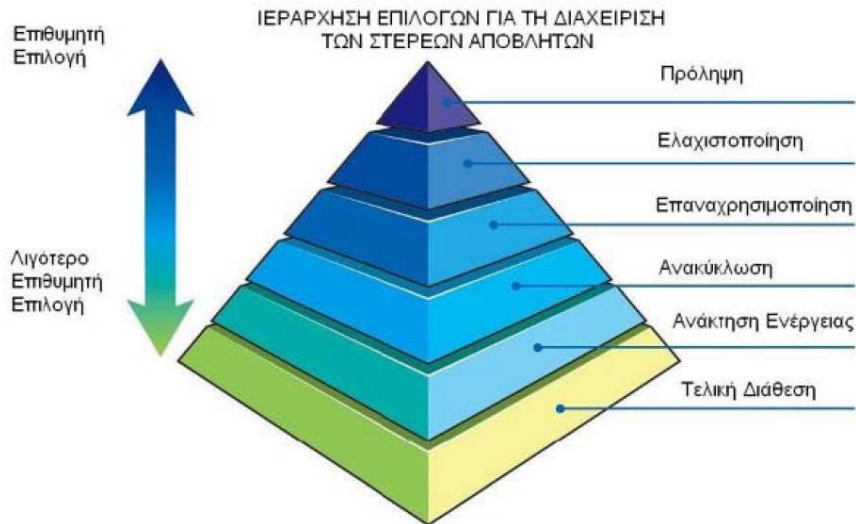
14. Απόβλητα από οργανικούς διαλύτες, ψυκτικές ουσίες και προωθητικά
15. Απόβλητα από συσκευασίες, απορροφητικά υλικά, υφάσματα σκουπίσματος, υλικά φίλτρων και προστατευτικό ρουχισμό
16. Απόβλητα μη προδιαγραφόμενα στον κατάλογο
17. Απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (περιλαμβάνεται χώμα εκσκαφής 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 προοριζομένου 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 συλλεγμένων.

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. [6]

2.1.2 ΙΕΡΑΡΧΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η κατευθυντήρια αρχή για την διασφάλιση ενός συστήματος βιώσιμης διαχείρισης αποβλήτων είναι η ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης. Βασικός της στόχος είναι να καθοριστεί μία σειρά προτεραιότητας η οποία θα περιορίζει στο ελάχιστο τις περιβαλλοντικές συνέπειες και θα βελτιστοποιεί την αποδοτικότητα των πόρων στην πρόληψη και διαχείριση των αποβλήτων. [14]

Η λογική αυτή θέτει σε κυρίαρχη θέση την πρόληψη και την αποφυγή δημιουργίας αποβλήτων. Στις περιπτώσεις όπου η πρόληψη δεν είναι εφικτή, η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των αποβλήτων είναι οι μέθοδοι που προτιμώνται έναντι των τεχνικών που δεν οδηγούν σε ανάκτηση ενέργειας ή υλικών όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1.



ΕΙΚΟΝΑ 1. ΙΕΡΑΡΧΗΣΗ ΕΠΙΛΟΓΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Πρόληψη/Ελαχιστοποίηση

Περιλαμβάνει τα μέτρα τα οποία λαμβάνονται πριν μία ουσία, υλικό ή προϊόν καταστούν απόβλητα. Τα μέτρα αυτά αποσκοπούν στην μείωση της ποσότητας των αποβλήτων, μέσω επαναχρησιμοποίησης, δηλαδή χρησιμοποίηση προϊόντων ή συστατικών στοιχείων που δεν είναι απόβλητα εκ νέου για τον ίδιο σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκαν, ή παράτασης της διάρκειας ζωής των προϊόντων, τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων των παραγόμενων αποβλήτων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία ή την μείωση της περιεκτικότητας των υλικών και προϊόντων σε επικίνδυνες ουσίες. Στο στάδιο αυτό συμπεριλαμβάνεται η διαμόρφωση πολιτικής οικολογικού σχεδιασμού προϊόντων που αντιμετωπίζει την παραγωγή αποβλήτων και την παρουσία επικίνδυνων ουσιών στα απόβλητα, με στόχο την ανάπτυξη τεχνολογιών που θα εστιάζουν σε ανθεκτικά, επαναχρησιμοποιήσιμα και ανακυκλώσιμα προϊόντα.

Προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση

Κάθε εργασία ανάκτησης που συνιστά έλεγχο, καθαρισμό ή επισκευή, με την οποία απόβλητα προϊόντα ή απόβλητα συστατικά προϊόντων που αποτελούν πλέον απόβλητα προετοιμάζονται για επαναχρησιμοποίηση με ίδια ή διαφορετική λειτουργία χωρίς άλλη προεπεξεργασία.

Ανακύκλωση

Ως ανακύκλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε εργασία ανάκτησης με την οποία τα απόβλητα μετατρέπονται εκ νέου σε υλικά, ουσίες ή προϊόντα που προορίζονται να

εξυπηρετήσουν είτε τον αρχικό τους σκοπό είτε άλλους σκοπούς. Στις εργασίες ανακύκλωσης περιλαμβάνεται η επανεπεξεργασία οργανικών υλικών χωρίς την ανάκτηση ενέργειας και υλικών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή σε εργασίες επίχωσης. Για υψηλή ποιότητα ανακύκλωσης επιδιώκεται χωριστή συλλογή αποβλήτων τουλάχιστον για το χαρτί, μέταλλο, πλαστικό και γυαλί, όπου αυτό είναι εφικτό και ενδεδειγμένο για να επιτευχθούν τα αναγκαία ποιοτικά πρότυπα στους αντίστοιχους τομείς ανακύκλωσης.

Ανάκτηση

Οι εργασίες ανάκτησης έχουν ως αποτέλεσμα τα απόβλητα να αντικαθιστούν άλλα υλικά τα οποία, υπό άλλες συνθήκες θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένη λειτουργία, ή να υφίστανται προετοιμασία για την πραγματοποίηση αυτής της λειτουργίας. Για την διευκόλυνση ή την βελτίωση της ανάκτησης τα απόβλητα συλλέγονται χωριστά και, αν είναι εφικτό από τεχνικής, περιβαλλοντικής και οικονομικής άποψης, δεν αναμιγνύονται με άλλα απόβλητα ή με υλικά διαφορετικών ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εργασιών ανάκτησης αποτελούν τα στερεά εναλλακτικά καύσιμα.

Διάθεση

Οποιαδήποτε εργασία δεν συνιστά ανάκτηση, ακόμη κι αν έχει σαν δευτερογενή συνέπεια την ανάκτηση ουσιών ή ενέργειας αποτελεί τεχνική διάθεσης αποβλήτων. Προϋπόθεση ορθής και ασφαλούς διάθεσης αποτελεί η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Ειδικότερα, η διασφάλιση του παράγοντα αυτού συνεπάγεται την λήψη αναγκαίων μέτρων προκειμένου να μην δημιουργείται κίνδυνος για το νερό, τον αέρα, το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα, να μην προκαλείται όχληση από θόρυβο ή οσμές και να μην επηρεάζεται δυσμενώς το φυσικό τοπίο οι τοποθεσίες ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. [11,12]

Οι εργασίες ανάκτησης και διάθεσης αποβλήτων ταξινομούνται στις μη εξαντλητικές κατηγορίες που αναφέρονται στη συνέχεια.

ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ

- R 1** Χρήση κυρίως ως καύσιμο ή ως άλλο μέσο παραγωγής ενέργειας
- R 2** Ανάκτηση/αποκατάσταση διαλυτών

- R 3** Ανακύκλωση/ανάκτηση οργανικών ουσιών που δεν χρησιμοποιούνται ως διαλύτες (συμπεριλαμβανομένης της κομποστοποίησης και άλλων διαδικασιών βιολογικού μετασχηματισμού)
- R 4** Ανακύκλωση/ανάκτηση μετάλλων και μεταλλικών ενώσεων
- R 5** Ανακύκλωση/ανάκτηση άλλων ανόργανων υλικών
- R 6** Αναγέννηση οξέων ή βάσεων
- R 7** Ανάκτηση προϊόντων που χρησιμεύουν για τη δέσμευση των ρύπων
- R 8** Ανάκτηση προϊόντων από καταλύτες
- R 9** Αναδιύλιση πετρελαίου ή άλλες επαναχρησιμοποιήσεις πετρελαίου
- R 10** Επεξεργασία σε χερσαίο χώρο από την οποία προκύπτει όφελος για τη γεωργία ή οικολογικές βελτιώσεις
- R 11** Χρήση αποβλήτων που προκύπτουν από τις εργασίες R 1 ως R 10
- R 12** Ανταλλαγή αποβλήτων για να υποβληθούν σε κάποια από τις εργασίες R 1 ως R 11
- R 13** Αποθήκευση αποβλήτων εν αναμονή υποβολής σε κάποια από τις εργασίες R 1 ως R 12 (εκτός από προσωρινή αποθήκευση, εν αναμονή συλλογής, στον τόπο παραγωγής των αποβλήτων)

ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ

- D 1** Εναπόθεση εντός ή επί του εδάφους (π.χ. χώρος υγειονομικής ταφής, κλπ.)
- D 2** Επεξεργασία σε χερσαίο χώρο (π.χ. βιοαποδόμηση υγρών αποβλήτων ή απόρριψη ιλύος στο έδαφος κλπ.)
- D 3** Έγχυση σε βάθος (π.χ. έγχυση αντλήσιμων αποβλήτων σε φρέατα, σε θόλους άλατος, ή σε φυσικά γεωλογικά ρήγματα κλπ.)
- D 4** Τελμάτωση (π.χ. έγχυση υγρών αποβλήτων ή ιλύων σε φρέατα, μικρές λίμνες ή λεκάνες κλπ.)

D 5 Ειδικά διευθετημένοι χώροι υγειονομικής ταφής (π.χ. τοποθέτηση σε χωριστές στεγανές κυψελοειδείς κατασκευές, επικαλυμμένες και στεγανοποιημένες τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με το περιβάλλον κλπ.)

D 6 Απόρριψη σε υδάτινο σώμα εκτός από θάλασσα/ωκεανό

D 7 Απόρριψη σε θάλασσα/ωκεανό συμπεριλαμβανομένης της ταφής στο θαλάσσιο βυθό

D 8 Βιολογική επεξεργασία που δεν προσδιορίζεται σε άλλη διαδικασία, από την οποία προκύπτουν τελικές ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12

D 9 Φυσικοχημική επεξεργασία που δεν προσδιορίζεται σε άλλο σημείο του παρόντος Παραρτήματος, από την οποία προκύπτουν ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12 (π.χ. εξάτμιση, ξήρανση, αποτέφρωση κλπ.)

D 10 Αποτέφρωση στην ξηρά

D 11 Αποτέφρωση στη θάλασσα

D 12 Μόνιμη αποθήκευση (π.χ. τοποθέτηση κιβωτίων σε ορυχείο κλπ.)

D 13 Ανάδευση ή ανάμιξη πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12

D 14 Ανασυσκευασία πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 13

D 15 Αποθήκευση εν αναμονή υποβολής σε μια από τις εργασίες D 1 ως D 14 (εκτός από προσωρινή αποθήκευση, εν αναμονή συλλογής, στον τόπο παραγωγής των αποβλήτων)

[13]

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Η **παραγωγή ενέργειας από απόβλητα** είναι ένας ευρύς όρος που περιλαμβάνει διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας (παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, θερμότητας, καυσίμων) με διαφορετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και διαφορετικό δυναμικό στο πλαίσιο της κυκλικής

οικονομίας. Στις βασικές διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα περιλαμβάνονται η αποτέφρωση σε ειδικές εγκαταστάσεις, η αναερόβια ζύμωση βιοαποδομίσιμων αποβλήτων, η παραγωγή στερεών, υγρών και αέριων καυσίμων και η συναποτέφρωση αποβλήτων σε μονάδες καύσης. Οι διεργασίες αυτές συνεπάγονται διαφορετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο και κατέχουν διαφορετική θέση στην σειρά προτίμησης τεχνικής διαχείρισης (ιεράρχηση) (Βλ. 2.1.2).

Ουσιαστικά, οι διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα περιλαμβάνουν πολύ διαφορετικές εργασίες επεξεργασίας αποβλήτων, από τη «διάθεση» και την «ανάκτηση» μέχρι την «ανακύκλωση». Για παράδειγμα, διαδικασίες όπως η αναερόβια ζύμωση, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή βιοαερίου και προϊόντων ζύμωσης, θεωρούνται εργασίες ανακύκλωσης. Αντιθέτως, η αποτέφρωση αποβλήτων με περιορισμένη ανάκτηση ενέργειας θεωρείται διάθεση.



ΕΙΚΟΝΑ 2. Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΣΤΗΝ ΙΕΡΑΡΧΗΣΗ

Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι η ιεράρχηση των αποβλήτων αντιπροσωπεύει σε γενικές γραμμές την προτιμώμενη περιβαλλοντική επιλογή δεδομένων των ειδικών συνθηκών κατά περίπτωση: η διάθεση, σε χώρους υγειονομικής ταφής ή μέσω αποτέφρωσης με μικρή ή μηδενική ανάκτηση ενέργειας, είναι συνήθως η λιγότερο ευνοϊκή επιλογή για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Αντιθέτως, η αποφυγή της δημιουργίας αποβλήτων, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση έχουν τις περισσότερες δυνατότητες μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πιθανό η διάθεση ή η ανάκτηση ενέργειας να είναι προτιμότερη από την ανακύκλωση. Συνεπώς, για ορισμένες ειδικές ροές αποβλήτων, η επίτευξη του βέλτιστου περιβαλλοντικού

αποτελέσματος, οικονομικής βιωσιμότητας και τεχνικής εφικτότητας μπορεί να συνεπάγονται παρέκκλιση από τη σειρά προτεραιότητας της ιεράρχησης. [14]

Για παράδειγμα, σε γενικές γραμμές επιβεβαιώνεται η ανακύκλωση χαρτιού και χαρτονιού ως η καταλληλότερη περιβαλλοντικά επιλογή τόσο για την εξοικονόμηση πρώτων υλών ή ορυκτών καυσίμων που απαιτεί η παραγωγή νέου χαρτιού όσο και λόγω εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, σε σχέση με το όφελος από την αποτέφρωση για παραγωγή ενέργειας. Σε περιπτώσεις όμως που το χαρτί είναι ρυπασμένο με λιπαρές ουσίες (από τρόφιμα), τότε κρίνεται λιγότερο κατάλληλη η ανακύκλωση και προτιμάται η ανάκτηση ενέργειας. Επιπλέον, όταν τα πλαστικά αποτελούν παράγωγα πετρελαίου οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από την ανάκτηση ενέργειας είναι πολύ υψηλότερες από οποιαδήποτε άλλη τεχνική διαχείρισης. Ωστόσο αν ληφθούν υπόψη όλα τα στάδια της ανακύκλωσης που είναι επιβαρυντικά για το περιβάλλον (διαδικασία και απόβλητα πλύσης, απορρυπαντικά, κατανάλωση νερού, διαλυτών) τότε ίσως η αποτέφρωση να παρουσιάζει μεγαλύτερο όφελος στον συνολικό κύκλο ζωής των πλαστικών. Ένα ακόμη παράδειγμα αποτελεί η απόβλητη ξυλεία. Τα απορρίμματα ξύλου περιλαμβάνουν πριονίδι, παλέτες, δοκούς και σανίδες, έπιπλα, κλπ. Τα καθαρά απορρίμματα ξύλου μπορούν να ανακυκλωθούν σε διάφορα τελικά προϊόντα με συνολικό περιβαλλοντικό όφελος. Για τα ρυπασμένα με βαφή, συντηρητικά ή άλλα χημικά, κλάσματα μειώνεται το φάσμα εφικτών εφαρμογών ανακύκλωσης, συχνά ταξινομούνται ως επικίνδυνα απόβλητα και διαχειρίζονται ανάλογα με τις αντίστοιχες οδηγίες για αποτέφρωση. Υπάρχουν εργαλεία που μπορούν να ποσοτικοποιήσουν την περιβαλλοντική επιβάρυνση και λειτουργούν συμπληρωματικά στην ιεράρχηση των τεχνικών διαχείρισης, όπως είναι η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής (Lifecycle Assessment). Έτσι, διαρκώς πραγματοποιούνται μελέτες προκειμένου κάποια στιγμή να υπάρχει με βεβαιότητα σε τέτοιες ροές αποβλήτων η προτιμότερη επιλογή διαχείρισης. [15]

Οι οδηγίες της ΕΕ αποσκοπούν 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 προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, συμπεριλαμβανομένης δράσης που να διασφαλίζει την ιχνηλασιμότητα από την παραγωγή έως τον τελικό προορισμό και τον έλεγχο των επικίνδυνων αποβλήτων, προκειμένου να τηρείται η εφαρμογή, οι κυρώσεις και η διατήρηση αρχείων. [7]

2.2 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η αναγκαιότητα ορθής διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων έγκειται στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο του κλάσματος των επικίνδυνων αποβλήτων. Η έκθεση σε

επικίνδυνα υλικά μπορεί να επιφέρει βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα, το έδαφος και την ατμόσφαιρα καθώς και βιοσυσσώρευση επικίνδυνων ή τοξικών ενώσεων που μπορεί να επηρεάσει την βιωσιμότητα του οικοσυστήματος.

2.2.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Σκοπός της ορθής διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων είναι η μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του αποβλήτου προκειμένου να καταστεί κατάλληλο για ασφαλή περαιτέρω επεξεργασία, αξιοποίηση ή τελική διάθεση. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας που εφαρμόζονται αποσκοπούν στην μετατροπή του αποβλήτου σε μία λιγότερο επιβλαβή μορφή, την αδρανοποίηση τοξικών συστατικών ή την μείωση του όγκου που καταλαμβάνει, και χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να επεξεργάζονται συγκεκριμένα είδη αποβλήτων, τον παράγοντα παραγωγής υπολειμματικού αποβλήτου, το κόστος και την επικινδυνότητα που συνεπάγεται η εφαρμογή τους.

Μετά την πραγματοποίηση των απαραίτητων διεργασιών για τη μείωση των ΕΑ στην πηγή προτεραιότητα έχει η επεξεργασία τους, προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν ή αξιοποιηθούν με ανάκτηση, ανακύκλωση, ή οποιαδήποτε άλλη διαδικασία που έχει ως στόχο την παραγωγή δευτερογενών πρώτων υλών ή ενέργειας. Στην περίπτωση που δεν είναι εφικτή η αξιοποίηση των ΕΑ, αυτά υπόκεινται σε επεξεργασία προκειμένου να είναι ασφαλής η τελική τους διάθεση.

Η επεξεργασία των ΕΑ, πρέπει να γίνεται κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό και να βασίζεται στις παρακάτω αρχές:

- Εξάλειψη ή μείωση της επικινδυνότητας των αποβλήτων με τη μετατροπή των εμπεριεχόμενων επικίνδυνων συστατικών σε μη επικίνδυνα.
- Μετατροπή των επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων σε άλλες ουσίες οι οποίες αν και είναι επικίνδυνες, μπορούν να υποστούν ευκολότερα περαιτέρω επεξεργασία.
- Μετατροπή των ΕΑ σε μορφές τέτοιες, ώστε να εμποδίζεται ή να ελαχιστοποιείται η απελευθέρωση ρύπων στο περιβάλλον, σε περίπτωση που τα απόβλητα αυτά οδηγηθούν σε τελική διάθεση.
- Επιλεκτική κατακράτηση επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από τα απόβλητα.
- Διαχωρισμός επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων με βάση κάποια φυσική ιδιότητα τους.

- Καταστροφή των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στα απόβλητα και συνεπαγόμενη μείωση του όγκου τους, με παράλληλη παραγωγή αερίων.[16]

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων εφαρμόζεται συνδυασμός μεθόδων. Οι μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Φυσικές / χημικές μέθοδοι

Οι φυσικές / χημικές μέθοδοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε επιμέρους ομάδες μεθόδων οι οποίες βασίζονται στις ίδιες αρχές.

Οι **φυσικομηχανικές** μέθοδοι, ως επί το πλείστον, επιτυγχάνουν το διαχωρισμό ενός μέρους του ρεύματος των αποβλήτων και συνήθως αποτελούν προγενέστερο ή/και μεταγενέστερο στάδιο άλλης μεθόδου επεξεργασίας. Ο διαχωρισμός στηρίζεται σε μία φυσική ιδιότητα του αποβλήτου όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η σχετική πυκνότητα κ.α. και επιτυγχάνει να μειώσει την ποσότητα ή την επικινδυνότητα των παραγόμενων καταλοίπων προς τελική διάθεση. Οι κύριες φυσικομηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας αναφέρονται στη συνέχεια:

Μείωση μεγέθους σωματιδίων, μαγνητικός/ηλεκτρομαγνητικός διαχωρισμός, ειδική φυσική διαλογή, ηλεκτροστατική κατακρήμνιση, κοσκίνιση, απορρόφηση, καθίζηση, εξάτμιση, φυγοκέντριση, απόσταξη, αεροδιαχωρισμός, κρυστάλλωση, βαλλιστικός διαχωρισμός, διήθηση, επίπλευση, έκπλυση, κυκλώνες - φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες, ξήρανση, υδροκυκλώνες.

Χημικές χαρακτηρίζονται οι μέθοδοι επεξεργασίας κατά τις οποίες το απόβλητο υπόκειται σε χημικές αντιδράσεις με την προσθήκη κατάλληλων χημικών μέσων, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μεταβολή της σύστασής του. Η μεταβολή της σύστασης του αποβλήτου συνεπάγεται τη μετατροπή των επικινδύνων συστατικών του είτε σε λιγότερο επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα είτε σε μορφή η οποία επιδέχεται περαιτέρω επεξεργασία με ευκολότερο τρόπο. Οι κύριες χημικές μέθοδοι επεξεργασίας για επικίνδυνα υγρά απόβλητα είναι οι ακόλουθες:

Χημική οξείδωση – αναγωγή, χημική εξουδετέρωση, χημική κατακρήμνιση, χημική αποχλωρίωση, υδρόλυση, ηλεκτρόλυση και ηλεκτροχημική καταστροφή, συσσωμάτωση και πήξη.

Οι **φυσικοχημικές** μέθοδοι επεξεργασίας στηρίζονται σε φυσικές και χημικές ιδιότητες των αποβλήτων και αποτελούν μία υβριδική μορφή των δύο προηγούμενων κατηγοριών. Ως κύριες μέθοδοι αναφέρονται οι εξής:

Εκχύλιση διαλυτών, εκχύλιση μέσω μεμβράνης, απαέρωση / προσρόφηση, τεχνολογίες μεμβράνης (αντίστροφη ώσμωση / ηλεκτροδιάλυση / υπερδιήθηση),

υπερατμοποίηση, έκπλυση, έκπλυση αερίων / υγρών με επαφή με υγρό / υδαρείς λάσπες, UV ακτινοβολία / οζονόλυση, ιοντοεναλλαγή.

2. Στερεοποίηση - Σταθεροποίηση

Κατά τις μεθόδους στερεοποίησης - σταθεροποίησης, τα απόβλητα αναμιγνύονται με πρόσθετα υλικά που συντελούν στη δημιουργία στερεάς δομής, με παράλληλη κατακράτηση των επικινδύνων συστατικών μέσα στη δομή αυτή. Η στερεοποίηση - σταθεροποίηση δύναται να είναι φυσική ή/και χημική ενώ σημειώνεται πως η τροποποιημένη δομή των επεξεργασμένων αποβλήτων με τη μέθοδο αυτή, ελαττώνει σημαντικά την εκπλυσιμότητα/εκχυλιστικότητα των επικινδύνων συστατικών, με ελάττωση της ευκινησίας αυτών, καθώς και της εκτιθέμενης επιφάνειάς τους. Στις κύριες τεχνικές στερεοποίησης - σταθεροποίησης περιλαμβάνονται:

- στερεοποίηση - σταθεροποίηση με προσθήκη τσιμέντου.
- στερεοποίηση - σταθεροποίηση με προσθήκη τσιμέντου και ποζολανικών υλικών.
- ενσωμάτωση αποβλήτων σε θερμοπλαστικά υλικά, όπως άσφαλτος, παραφίνη ή πολυαιθυλένιο.
- μικροέγκλειση με θερμοσκήρυνση.
- μακροέγκλειση των αποβλήτων σε αδρανές επικάλυμα.
- επεξεργασία των αποβλήτων για παραγωγή στερεού, που προσομοιάζει με το τσιμέντο, με την προσθήκη διαφόρων υλικών.
- δημιουργία υαλώδους μορφής υλικού, με σύντηξη αποβλήτων - χαλαζία.

3. Βιολογικές μέθοδοι

Στόχος των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας είναι η αποδόμηση των οργανικών συστατικών από μικροοργανισμούς με παράλληλη αξιοποίηση από αυτούς της εσωτερικής ενέργειας των προς αποδόμηση ενώσεων. Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων εξαρτάται από την επιλογή του κατάλληλου μικροβιακού υποστρώματος για τις προς αποδόμηση ουσίες καθώς και από τις συνθήκες εφαρμογής της κάθε μεθόδου (θρεπτικά συστατικά, τιμές pH και θερμοκρασίας κλπ.). Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Αερόβιες και αναερόβιες. Στις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας περιλαμβάνονται η μέθοδος ενεργού ιλύος, η βιοσταθεροποίηση, τα βιολογικά φίλτρα, οι αεριζόμενοι τάφροι και μικρές λίμνες σταθεροποίησης, τα χαλικοδιυλιστήρια, ενώ στις αναερόβιες η

αναερόβια χώνευση, η αναερόβια επεξεργασία ιλύος με ανοδική ροή, τα αναερόβια φίλτρα, οι αντιδραστήρες καθοδικής ροής.

4. Θερμικές μέθοδοι

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας πραγματοποιούνται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, στις οποίες τα ΕΑ μετατρέπονται σε αέρια ή / και στερεά κατάλοιπα. Είναι οι πλέον κατάλληλες επεξεργασίες κυρίως για ρεύματα αποβλήτων τα οποία περιέχουν συστατικά που είναι ανθεκτικά σε βιοαποδόμηση, είναι πτητικά, δεν μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια σε ΧΥΤΕΑ ή να υποστούν αποτελεσματική επεξεργασία με άλλες μεθόδους. Κατά τις θερμικές επεξεργασίες, εκτός από την καταστροφή των επικινδύνων συστατικών, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου των αποβλήτων και είναι δυνατή η εκμετάλλευση της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας (θέρμανση, παραγωγή ατμού κ.α.). Στις τεχνολογίες αυτές ανήκουν η αποτέφρωση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η τεχνική πλάσματος, η συναποτέφρωση με συμβατικά καύσιμα. [16,17]

2.2.2 ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι συνήθεις συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων είναι η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση. Ακόμη και οι πιο προηγμένες εγκαταστάσεις όπου εφαρμόζονται συμβατικές τεχνικές διαχείρισης αποβλήτων οδηγούν σε εκπομπές αερίων, υδάτινη ρύπανση ή υπολειμματικά προϊόντα τα οποία δεν μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω διαχείριση.[2] Ακολουθεί η περιγραφή των δυο αυτών βασικών συμβατικών τεχνικών.

ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ

Ορίζεται ως η μέθοδος ελεγχόμενης και οργανωμένης διάθεσης αποβλήτων στο έδαφος σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ). ΧΥΤΑ χαρακτηρίζεται κάθε χώρος διάθεσης για την απόθεση των αποβλήτων επί ή εντός του εδάφους ή υπογείως, εξαιρουμένων των εγκαταστάσεων στις οποίες εκφορτώνονται τα απόβλητα με σκοπό την προετοιμασία τους για ανάκτηση χρήσιμων υλών, επεξεργασία ή διάθεση αλλού και της εναποθήκευσης αποβλήτων πριν από την διάθεση για διάστημα μικρότερο του ενός έτους. [18] Τα απόβλητα τοποθετούνται σε στρώσεις, συμπιέζονται και ενσωματώνονται στον χώρο ταφής. Όταν ο χώρος διάθεσης φθάσει στην τελική του χωρητικότητα, τοποθετείται τελική στρώση αδρανούς υλικού και στρώμα χύματος κατάλληλο για δενδροφύτευση – αποκατάσταση τοπίου (επίχωση). Τα υγρά απόβλητα και οι υδαρείς λάσπες πιθανόν να μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στον χώρο ταφής κατά περίπτωση. Οι χώροι υγειονομικής ταφής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: επικίνδυνων αποβλήτων, μη

επικίνδυνων αποβλήτων και αδρανών, δηλαδή αποβλήτων που υφίστανται καμία σημαντική φυσική, χημική ή βιολογική μετατροπή και η οικοτοξικότητα των στραγγισμάτων τους είναι αμελητέα. Οι εγκεκριμένοι χώροι υγειονομικής ταφής είναι κατάλληλα σχεδιασμένοι ώστε να επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση των δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Σε μία εγκεκριμένη εγκατάσταση κατάλληλη για απόθεση όλων των ειδών αποβλήτων, περιλαμβανομένων των υγρών και των στερεών επικίνδυνων αποβλήτων, θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι δεν θα υπάρξει διαφυγή αυτών των υλικών ή των παραπροϊόντων τους σε αξιοποιήσιμο έδαφος ή σε επιφανειακά ύδατα μέσω έκπλυσης. Κατά κύριο λόγο, τα επικίνδυνα συστατικά θα πρέπει να απομονώνονται από το γύρω περιβάλλον. Ανάλογα με την φύση του αποβλήτου χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη υγειονομικής ταφής. Στις ανοιχτές στην ατμόσφαιρα τοποθεσίες, τοποθετούνται μεταλλικά δοχεία και γυάλινα μπουκάλια. Οι ελεγχόμενοι χώροι ταφής χρησιμοποιούνται για αμυδρά τοξικά ή πιθανά τοξικά απόβλητα, όπως είναι η τέφρα από αποτέφρωση αποβλήτων ή ιλύς καθαρισμού λυμάτων. Το βασικό πρόβλημα που προκύπτει από την εγκατάσταση ελεγχόμενης ταφής είναι η μόλυνση των υπόγειων υδάτων λόγω διείσδυσης των εκπλυμάτων επιβλαβών ουσιών. Οι απομονωμένοι κλειστοί χώροι ταφής προορίζονται για απόβλητα μεγάλης τοξικότητας, όπως είναι τα μολυσμένα στερεά απόβλητα με πολυχλωριωμένες διφαινυλικές ενώσεις ή υδράργυρο, ώστε η επαφή των περιεχόμενων αποβλήτων με το γύρω περιβάλλον να αποτρέπεται μέσω τοιχωμάτων κατασκευασμένων από τσιμέντο και η διαφυγή εκπλύματος να είναι μηδαμινή εφόσον τα όμβρια ύδατα είναι αδύνατο να εισχωρήσουν. [17]

ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ

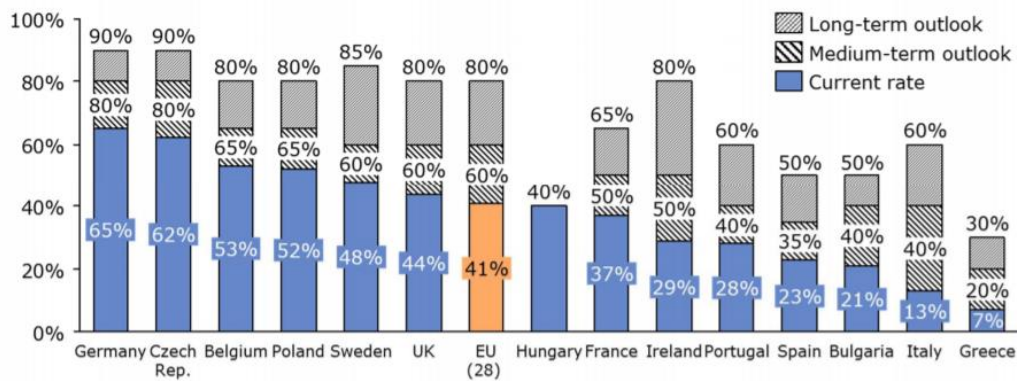
Η αποτέφρωση είναι μία ελεγχόμενη διεργασία οξειδωτικής μετατροπής καύσιμης στερεής ύλης σε λιγότερο ογκώδη, τοξική και επιβλαβή μορφή (τέφρα), νερό και αέρια προϊόντα περιλαμβανομένης ή όχι της ανάκτησης της θερμότητας που παράγεται. Οι τεχνικές απαιτήσεις για τον σχεδιασμό, λειτουργία και επίβλεψη εγκαταστάσεων αποτέφρωσης είναι υψηλές. Αποτελεί ολοκληρωμένη μέθοδο καθώς περιλαμβάνει την προετοιμασία, την εισαγωγή και τον έλεγχο του ρεύματος τροφοδοσίας, καθεαυτό το στάδιο καύσης, την διαχείριση των αέριων και στερεών προϊόντων της καύσης. Κατά την αποτέφρωση διασπάται η πλειονότητα των περιεχόμενων οργανικών επιβλαβών συστατικών και μειώνεται κατά πολύ ο όγκος που καταλαμβάνει το απόβλητο με την μορφή αδρανούς υπολειμματικού στερεού. Το ενεργειακό περιεχόμενο του αποβλήτου είναι καθοριστικό για τον σχεδιασμό και την λειτουργία συστήματος αποτέφρωσης. Για αποτελεσματική καύση, απαιτείται επαρκής ποσότητα αέρα και επειδή δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί τέλεια ανάμιξη, παρέχεται περίσσεια αέρα προκειμένου να εξασφαλιστούν οι απαιτούμενες συνθήκες. Η παροχή αέρα όμως, αποτελώντας παράγοντα ψύξης του περιεχόμενου

του αποτεφρωτήρα, αποτελεί παράμετρο που απαιτεί προσεκτική ρύθμιση. Η έκλυση αέριων εκπομπών και σωματιδίων ρυθμίζεται σύμφωνα με την αντίστοιχη περιβαλλοντική νομοθεσία και η διαχείριση της τέφρας αντίστοιχα. [19,20]

2.2.3 ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΣΕ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ – ΣΥΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ Η΄ ΣΥΝΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

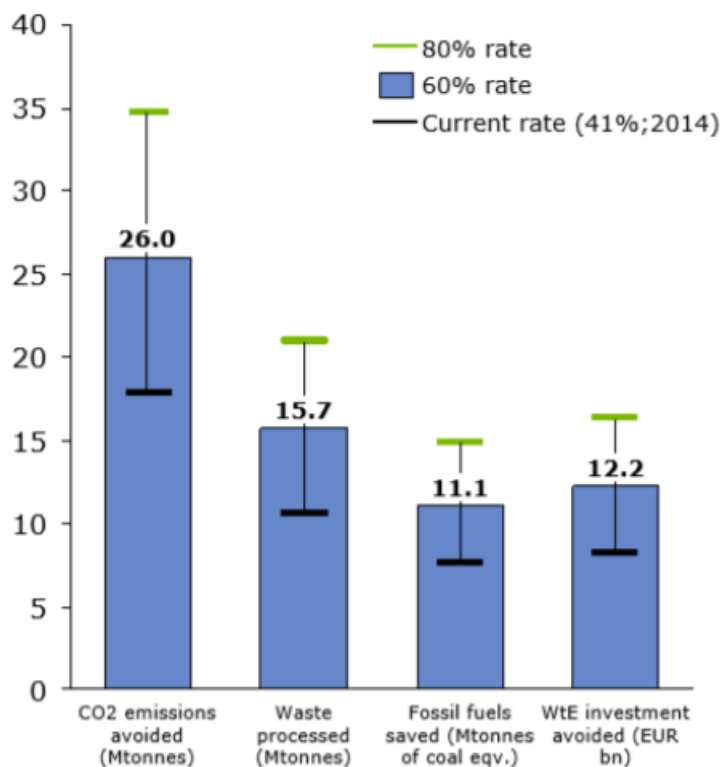
Συνεπεξεργασία ονομάζεται η χρήση απόβλητων προϊόντων σε βιομηχανικές διεργασίες, όπως είναι η παραγωγή τσιμέντου, άσβεστου ή χάλυβα, και μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή οποιεσδήποτε άλλες μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης. Περιλαμβάνει την υποκατάσταση πρωτογενών καύσιμων υλικών και πρώτων υλών από απόβλητα, δηλαδή την ανάκτηση ενέργειας και υλικών. Στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η διεργασία αυτή ορίζεται ως συναποτέφρωση. Συγκεκριμένα, μία μονάδα στην οποία χρησιμοποιούνται απόβλητα ως σύνηθες ή συμπληρωματικό καύσιμο ή/και στην οποία τα απόβλητα υφίστανται θερμική επεξεργασία για την παραγωγή υλικών προϊόντων στα οποία και ενσωματώνονται, καλείται μονάδα συναποτέφρωσης. Η συναποτέφρωση επικίνδυνων αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία αναγνωρίζεται ως ορθή περιβαλλοντικά μέθοδος διάθεσης στα πρακτικά της σύμβασης του Basel (1995), ενώ από τις αρχές του 1980 έχουν με επιτυχία χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα σε κλιβάνους τσιμέντου σε ολόκληρη την Ευρώπη και τον κόσμο. [19,24]

Ο στόχος της ευρωπαϊκής τσιμεντοβιομηχανίας είναι να επιτευχθούν τα υψηλότερα δυνατά ποσοστά υποκατάστασης. Τα πιο πρόσφατα δεδομένα υποδεικνύουν ότι ο στόχος της ΕΕ για μέση υποκατάσταση κατά 60% είναι πραγματοποιήσιμος σε μεσοπρόθεσμο ορίζοντα με εφαρμογή ορισμένων επενδύσεων και προσαρμογών των εμπλεκόμενων φορέων σε όλα τα κράτη μέλη. Το 2012, στην ΕΕ των 28, η βιομηχανία τσιμέντου κατανάλωσε 9,8 εκατομμύρια τόνους εναλλακτικών καυσίμων, το οποίο ισοδυναμεί με μέσο ποσοστό υποκατάστασης 36%, ενώ το 2014 το ποσοστό αυτό ανήλθε σε 41%. Το διάγραμμα 1 δείχνει τα ποσοστά συνεπεξεργασίας σε μερικές χώρες, μαζί με τις αναμενόμενες μεσοπρόθεσμες (5-10 χρόνια) και μακροπρόθεσμες προοπτικές.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. ΠΟΣΟΣΤΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (2014) ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΩΜΕΝΗ ΑΥΞΗΣΗ ΕΕ

Τα αναμενόμενα οφέλη από την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης ως προς τις εκπομπές CO₂, την ποσότητα των αποβλήτων προς επεξεργασία, την εξοικονόμηση ορυκτών καυσίμων και το οικονομικό όφελος από επενδύσεις σε άλλες τεχνικές απεικονίζονται στο διάγραμμα 2.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2. ΕΚΤΙΜΩΜΕΝΑ ΟΦΕΛΗ ΓΙΑ ΜΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΕ 60%

[22,23]

Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών της παραγωγικής διαδικασίας σε μία τσιμεντοβιομηχανία για την καλύτερη κατανόηση της τεχνικής της συναποτέφρωσης.

ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα, τα οποία εξορύσσονται επιφανειακά σε λατομεία κοντά στην τσιμεντοβιομηχανία. Η παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ απαιτεί κατά μέσο όρο 1,5 - 1,6 τόνους πρώτων υλών. Το μεγαλύτερο μέρος του υλικού χάνεται από τη διαδικασία ως αέριες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά την αντίδραση της ασβεστοποίησης ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Οι σύγχρονες εγκαταστάσεις τσιμέντου παρουσιάζουν κατανάλωση ενέργειας 3.000 - 3.300 MJ ανά τόνο κλίνκερ όταν η διεργασία πραγματοποιείται επί ξηρού, ενώ η υγρή διαδικασία σε μεγάλους κλιβάνους απαιτεί έως 6.000 MJ ανά τόνο.

Το μίγμα των κύριων πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, άργιλος, πυρίτης) προ-ομογενοποιείται σε κατάλληλη αναλογία σε σωρούς (επιμήκεις ή κυκλικούς), αναμειγνύεται σε κατάλληλη αναλογία με διορθωτικές ύλες (χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης κ.α.) και αλέθεται σε σύστημα σφαιρόμυλων. Το αλεσμένο μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα) ομογενοποιείται σε σιλό και κατόπιν τροφοδοτείται στον προθερμαντή ο οποίος αποτελείται από μια συστοιχία κατακόρυφων κυκλώνων οι οποίοι βρίσκονται εγκατεστημένοι πριν την είσοδο του κλιβάνου. Υφίσταται στο στάδιο της αβεστοποίησης προοδευτική θερμική κατεργασία μέχρι τους 900°C. Για την προθέρμανση του υλικού μέσα στο δίκτυο των κυκλώνων, χρησιμοποιούνται τα θερμά αέρια εξαγωγής των κλιβάνων και των διατάξεων ψύξης του κλίνκερ, τα οποία μεταφέρονται στο σύστημα με αεραγωγούς. Στη συνέχεια το μίγμα τροφοδοτείται σε περιστροφική κάμινο – κλίβανο, όπου με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, μαζούτ, retcoke, γαιάνθρακες ή και εναλλακτικά καύσιμα) των οποίων η τέφρα ενσωματώνεται στο μίγμα, θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 1400-1500°C όπου πραγματοποιείται πυροσυσσώματωση του προκύπτοντος οξειδίου του ασβεστίου με σίλικα (διοξείδιο του πυριτίου), αλούμινα και οξείδιο του σιδήρου (κλινκεροποίηση). Η περιστροφική κίνηση του κλιβάνου και η κλίση του εξωθούν το κλίνκερ προς την έξοδο. Μετά την έξοδο του κλίνκερ από την περιστροφική κάμινο, αυτό ψύχεται έως την θερμοκρασία των 80-150 °C (ο θερμός πλέον αέρας οδηγείται σαν δευτερογενής αέρας καύσης) και κατόπιν αναμειγνύεται με 5% περίπου κατά βάρος γύψο και άλλα συστατικά. Το μίγμα κλίνκερ-γύψου αλέθεται σε ειδικούς μύλους μέχρι πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (μικρότερο από 90 μm), που αποτελεί το τσιμέντο. Στη συνέχεια, αποθηκεύεται σε σιλό, συσκευάζεται και μεταφέρεται ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση του. [24, 25]

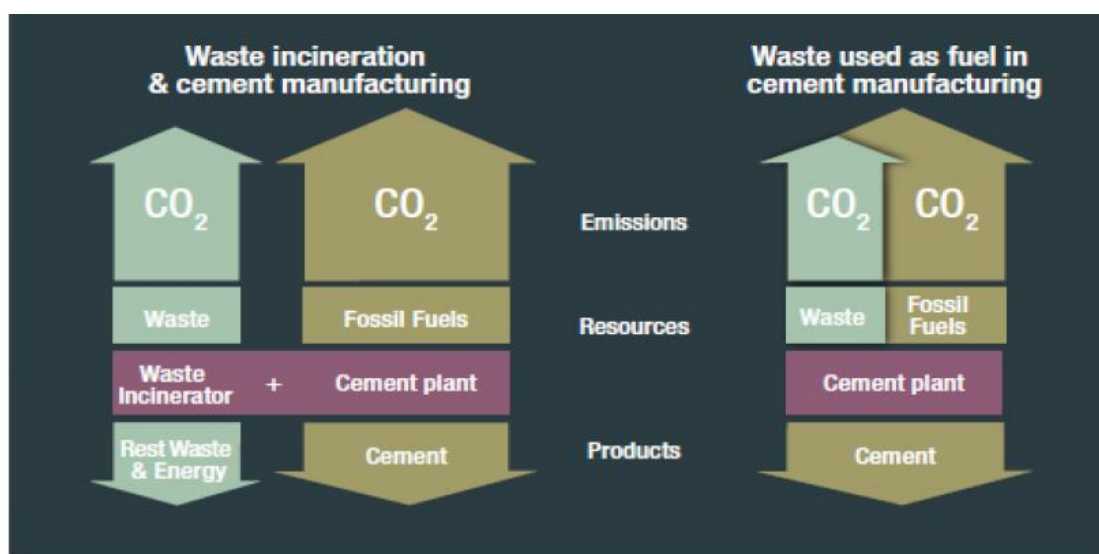
Οι σημαντικότερες αέριες εκπομπές που δημιουργούνται από τη λειτουργία των εγκαταστάσεων παραγωγής τσιμέντου είναι τα οξειδία του αζώτου (NO_x), το διοξείδιο του θείου (SO₂) και η σκόνη (dust). Άλλες σημαντικές εκπομπές είναι τα οξειδία του άνθρακα (CO, CO₂), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), οι διοξίνες (PCDDs), τα φουράνια (PCDFs) και οι εκπομπές βαρέων μετάλλων. Οι ποσότητες των αέριων εκπομπών εξαρτώνται κυρίως από τις πρώτες ύλες και τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία, το επίπεδο της θερμοκρασίας και τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων καύσης. Οι εκπομπές εξαρτώνται από τη διάταξη του κλιβάνου, τη θερμοκρασία λειτουργίας του, το θάλαμο καύσης και κυρίως από το καύσιμο που χρησιμοποιείται για την καύση. Κατά την παραγωγική διαδικασία παραγωγής τσιμέντου δε δημιουργούνται υγρά απόβλητα. Το νερό που αναλώνεται κατά την παραγωγική διαδικασία χρησιμοποιείται κυρίως για τις ανάγκες ψύξης και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με την μορφή ατμού.

Με την μέθοδο της συναποτέφρωσης εξασφαλίζεται η πλήρης διάσπαση των πρώτων υλών στα συστατικά τους οξειδία και η ενσωμάτωσή τους στα αδρανή υλικά του κλίνκερ. Οι αλκαλικές συνθήκες και η εντατική ανάμιξη στο εσωτερικό του κλιβάνου υποβοηθούν την απορρόφηση πτητικών συστατικών της αέριας φάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μειωμένες εκπομπές σε ενώσεις όπως SO₂, HCl και στα περισσότερα βαρέα μέταλλα με εξαίρεση τον υδράργυρο και θάλλιο. Κατά την κλινκεροποίηση στους 1450°C πραγματοποιείται χημική δέσμευση των μετάλλων και ενσωμάτωση της παραγόμενης από τα καύσιμα τέφρας. [24, 26,27]

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΣ ΎΛΕΣ (AFR, ALTERNATIVE FUELS AND RAW MATERIALS)

Το άμεσο πλεονέκτημα της συναποτέφρωσης στην τσιμεντοβιομηχανία είναι η αξιοποίηση της ενέργειας που αποδίδουν τα εναλλακτικά καύσιμα από τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου καλύπτοντας μέρος των απαιτήσεων σε ορυκτά καύσιμα. Εξοικονομούνται ορυκτοί πόροι και μειώνεται η εξάρτηση της παραγωγής τσιμέντου από μη ανανεώσιμες πηγές. Επιπλέον, τα χρησιμοποιούμενα εναλλακτικά καύσιμα συνήθως παρουσιάζουν μικρότερο περιεχόμενο κατά μάζα σε άνθρακα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα και οι αξιοποιήσιμες πρώτες ύλες, χωρίς να επιβαρύνουν ενεργειακά την διεργασία, συνεισφέρουν ως ποσοστό CaO που απαιτείται για την παρασκευή του κλίνκερ υποκαθιστώντας απαιτήσεις σε CaCO₃. Επομένως, ακόμη ένα άμεσο αποτέλεσμα είναι η δυνατή μείωση των εκπομπών CO₂. Η ένταξη της μεθόδου συναποτέφρωσης επικίνδυνων αποβλήτων στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας στην συνολική πολιτική διαχείρισης αποβλήτων, έχει ως πιθανό επακόλουθο την μείωση των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών CO₂ σε σχέση με την αποτέφρωση των αποβλήτων χωρίς την ανάκτηση ενέργειας. Η χρήση δευτερογενών υλικών από το ανόργανο κλάσμα ΕΑ για την αντικατάσταση

συμβατικών πρώτων υλών συμβάλλει στην μείωση της εκμετάλλευσης φυσικών πόρων, την ενίσχυση της αξιοποίηση αποβλήτων ως μεθόδου διαχείρισης και του περιορισμού του συνολικού περιβαλλοντικού αντίκτυπου παρόμοιων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Σε αντίθεση με τους αποτεφρωτήρες που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για απόβλητα, η παραγόμενη τέφρα στην μέθοδο αυτή ενσωματώνεται πλήρως στην κύρια μάζα του κλίνκερ, οπότε δεν παράγονται υπολειμματικά προϊόντα για τα οποία απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία (εικόνα 3). [24]



ΕΙΚΟΝΑ 3. ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΡΟΟΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ AFR ΥΛΙΚΩΝ

Το εξερχόμενο ρεύμα των εγκαταστάσεων διαχείρισης αποβλήτων μπορεί να είναι είτε εναλλακτικά καύσιμα είτε εναλλακτικές πρώτες ύλες, τα οποία διατίθενται για χρήση σε αδειοδοτημένες βιομηχανίες. Υλικά συσκευασίας, προϊόντα εκτός προδιαγραφών, υφάσματα, φίλτρα, ξύλο, πλαστικά είδη, νάιλον, φαρμακευτικά προϊόντα, απορρυπαντικά, αλοιφές, είδη ατομικής υγιεινής και άλλα απόβλητα υλικά με υψηλή θερμογόνο δύναμη αξιοποιούνται βάσει προδιαγραφών στην παραγωγή εναλλακτικού στερεού καυσίμου (Alternative Solid Fuel –ASF), ανακτημένου από αστικά και εμπορικά απορρίμματα εναλλακτικού καυσίμου (Refuse-derived fuel – RDF) για χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία. Ανόργανα απόβλητα χωρίς υψηλή θερμογόνο δύναμη πλούσια κυρίως σε οξείδια (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) όπως κατάλοιπα αμμοβολής, χρώματα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα ή υπολείμματα πετρελαίου, σκόνη και σωματίδια πλούσια σε αλουμίνιο από

μεταλλουργικές βιομηχανίες, στερεά απόβλητα από διαχείριση καυσαερίων, τέφρα και σκωρία, λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας, εξαντλημένοι ανόργανοι καταλύτες, αξιοποιούνται για την παραγωγή μίγματος κατάλληλου να υποκαταστήσει φυσικές πρώτες ύλες απαραίτητες για την παραγωγή τσιμέντου.

Τα επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα αδρανοποιούνται και σταθεροποιούνται με την προσθήκη βιομηχανικών ορυκτών και άλλες πρώτες ύλες όπως ασβέστη, άργιλο, τέφρα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επικινδυνότητα και να ρυθμιστούν οι φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος (μέγεθος σωματιδίων, υγρασία, ρεολογία, κλπ.) ανάλογα με τις προδιαγραφές της παραγωγικής διαδικασίας για την οποία προορίζονται. Επιπλέον, εάν απαιτείται, προσαρμόζεται το περιεχόμενο των βασικών οξειδίων, έτσι ώστε το τελικό προϊόν να μην παρουσιάζει διακυμάνσεις στην υφή και την σύνθεση σε σύγκριση με τις φυσικές πρώτες ύλες. [28]

Ο πίνακας 1 παραθέτει παραδείγματα ανάκτησης πρώτων υλών από διαφορετικά είδη βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και τις αντίστοιχες πηγές προέλευσής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΟΙ ΠΗΓΕΣ ΤΟΥΣ

Compounds	Waste material	Industrial sources
Clay mineral / Al_2O_3	→ Coating residues → Aluminum recycling sludge	→ Foundries → Aluminum industry
Limestone / $CaCO_3$	→ Industrial lime → Lime sludge	→ Neutralization process → Sewage treatment
Silicates / SiO_2	→ Foundry sand → Contaminated soil	→ Foundries → Soil remediation
Iron-oxide / Fe_2O_3	→ Roasted pyrite → Mechanical sludge → Red sludge	→ Metal surface treatment → Metal industry → Industrial waste water treatment
Si-Al-Ca-Fe	→ Fly ashes → Crushed sand	→ Incinerator → Foundries
Sulfur	→ Gypsum from gas desulphurization → Chemical gypsum	→ Incineration → Neutralization process
Fluorine	→ CaF_2 filter sludge	→ Aluminum industry

[24]

Τα βιομηχανικά επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα και πρώτη ύλη θα πρέπει προηγουμένως να χαρακτηριστούν ως προς ορισμένες ιδιότητες όπως είναι η φυσική τους κατάσταση (στερεό, υγρό, αέριο), η τοξικότητα (βαρέα μέταλλα, οργανικό φορτίο), σύσταση και περιεχόμενο σε τέφρα, ποσοστό πτητικής ύλης, θερμογόνος δύναμη και περιεχόμενη υγρασία. Η σημασία ανάλυσης αυτών των παραμέτρων έγκειται στο ότι το παραγόμενο εναλλακτικό καύσιμο θα πρέπει να είναι σύμφωνο με την

ισχύουσα περιβαλλοντική νομοθεσία, η θερμιδική του αξία να είναι σταθερή ώστε να μην εμποδίζει τον έλεγχο της τροφοδοσίας του περιστροφικού κυλίνδρου. Η φυσική κατάσταση θα πρέπει να επιτρέπει τον εύκολο χειρισμό, μεταφορά στην μονάδα παραγωγής τσιμέντου και προσωρινή αποθήκευση. Η ανάλυση της σύστασης του βιομηχανικού αποβλήτου είναι σημαντική όχι μόνο για τις εκπομπές μετάλλων που θα προκύψουν στην ατμόσφαιρα αλλά και για την επίδρασή τους στις ιδιότητες του τσιμέντου. [29]

Ορισμένα απόβλητα μπορούν να παραδοθούν ως παρτίδες απευθείας στο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου, ενώ άλλες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως AFR και πρέπει να υποβληθούν σε διαδικασία προεπεξεργασίας ώστε να πληρούν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις. Οι μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων προς την παραγωγή AFR αποθηκεύουν τα εισερχόμενα υλικά και παρέχουν εγκαταστάσεις άλεσης, ανάμιξης και ομογενοποίησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι κλίβανοι των τσιμεντοβιομηχανιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ασφαλή διάθεση ειδικών ροών αποβλήτων, όπως τα φυτοφάρμακα, τα PCBs ή τα ληγμένα φαρμακευτικά προϊόντα. Οι πιο συνηθισμένες ροές αποβλήτων που αξιοποιούνται για την παραγωγή AFR είναι σύμμικτο ρυπασμένο χαρτί, χαρτόκουτα, πλαστικά, υφάσματα, υλικά συσκευασίας, ελαστικά, ξύλο και κλάσματα από απόβλητα νοικοκυριών, υπηρεσιών και βιομηχανικών διεργασιών. Υπάρχουν, επίσης, υγρά απόβλητα προϊόντα όπως χρησιμοποιημένα λάδια, διαλύτες, υδαρείς λάσπες δεξαμενών που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών ή βιομηχανικές δραστηριότητες.

Όσον αφορά τα αστικά απόβλητα, αποτελούν ετερογενή ροή υλικών και διαχωρίζονται σε οργανικό κλάσμα (απορρίμματα τροφίμων), αδρανές (άμμος, τέφρα) και υλικών που προκύπτουν μετά την κατανάλωση (συσκευασίες, ηλεκτρονικά αγαθά). Τα ανακυκλώσιμα υλικά (χαρτόνι, πλαστικό, γυαλί, μέταλλο) συχνά συλλέγονται ξεχωριστά από άτυπους ή επίσημους φορείς. Σε ορισμένες περιπτώσεις το οργανικό κλάσμα χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαερίου (αναερόβια χώνευση) ή για κομποστοποίηση. Ό, τι ισχύει για τα βιομηχανικά απόβλητα εφαρμόζεται και για τα αστικά, δηλαδή μόνο τα ταξινομημένα υλικά με γνωστή σύσταση και καθορισμένη θερμογόνο δύναμη θεωρούνται κατάλληλα για παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων.

Ο πίνακας 2 παρέχει μία επισκόπηση των αποβλήτων που δεν συνίστανται για συνεπεξεργασία στην τσιμεντοβιομηχανία καθώς και τους κύριους λόγους για τους οποίους απορρίπτονται.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΣΥΝΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ ΣΤΗΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

	Enrichment of pollutants in the clinker	Emission values	OH&S	Potential for recycling	Landfilling as better option	Negative impact on kiln operation
Electronic waste	X	X		X		
Entire Batteries	X	X		X		X
Infectious & biol. active medical waste			X			
Mineral acids and corrosives		X	X			X
Explosives	X		X			X
Asbestos			X		X	
Radioactive waste	X		X			
Unsorted municipal waste	X	X		X		X

Η Οδηγία της ΕΕ 2000/76 /EC9 προβλέπει στο άρθρο 4, παράγραφος 4, ότι « η αδειοδοτημένη από την αρμόδια υπηρεσία εγκατάσταση αποτέφρωσης ή συναποτέφρωσης θα πρέπει ρητά να αναφέρει επακριβώς τις κατηγορίες αποβλήτων που μπορεί να διαχειριστεί».

Ως βασικός κανόνας, τα απόβλητα που είναι αποδεκτά ως AFR πρέπει να προσφέρουν πρόσθετη αξία στο προϊόν:

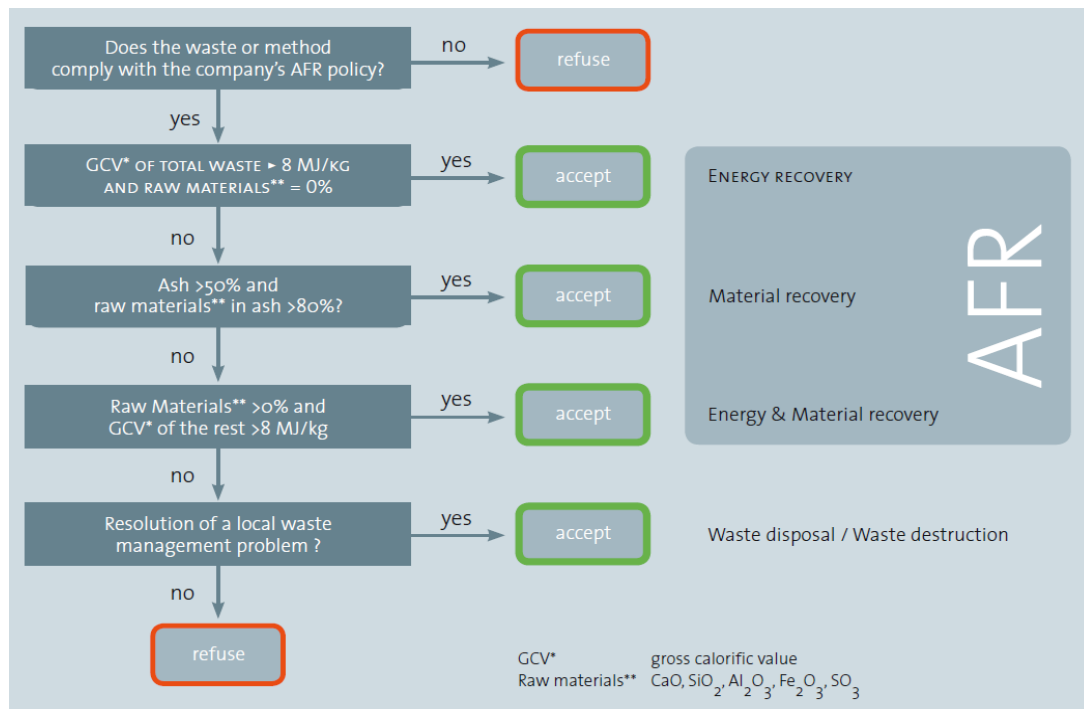
- ✓ θερμική αξία από το οργανικό κλάσμα
- ✓ αξία πρώτων υλών από το ανόργανο - στοιχειακό κλάσμα.

Οι απαιτήσεις της διεργασίας, οι στόχοι ποιότητας του παραγόμενου τελικού προϊόντος, οι νομοθεσίες περί εκπομπών συνδυαστικά λαμβάνονται υπόψη για τον καθορισμό των χημικών και φυσικών παραμέτρων που πρέπει να χαρακτηρίζουν το απόβλητο προς αξιοποίηση. Κατά την αξιολόγηση ενός αποβλήτου ως προς την καταλληλότητα χρήσης του για την παραγωγή εναλλακτικού καυσίμου προοριζόμενου για συναποτέφρωση, οι στόχοι είναι:

- να ικανοποιούνται οποιεσδήποτε νομικές απαιτήσεις σχετικά με τη ρύπανση, την υγεία, την ασφάλεια και τα τεχνικά πρότυπα
- να επιβεβαιώνεται ότι η συναποτέφρωση αποτελεί την βέλτιστη επιλογή διαχείρισης για το συγκεκριμένο απόβλητο σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες

- να αποκλείεται η πιθανότητα επιβαρυντικών συνεπειών στην ποιότητα του τελικού προϊόντος
- να ελαχιστοποιείται το οικονομικό κόστος της διαχείριση των αποβλήτων.

Στο διάγραμμα ροής της εικόνας 3 παρουσιάζεται η συλλογιστική πορεία αποδοχής ή απόρριψης ενός αποβλήτου ως κατάλληλου ή όχι για χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία. [24, 26, 27]



ΕΙΚΟΝΑ 4. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΑΠΟΔΟΧΗΣ / ΑΠΟΡΡΙΨΗΣ AFR

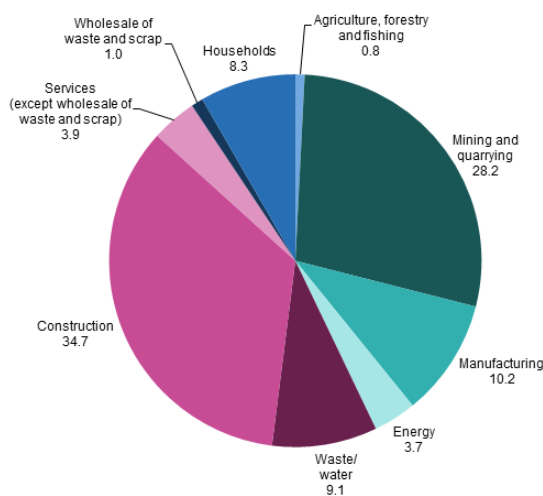
ΤΟ ΖΥΜΩΣΙΜΟ ΚΛΑΣΜΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η καταλληλότητα μιας ροής αποβλήτων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών και την εξασφάλιση του όγκου πρώτων υλών στην βιομηχανία τσιμέντου αποτελεί θέμα έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες. Παράλληλα, η διαχείριση των υπολειμμάτων τροφίμων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι περίπου το 1/3 με 1/2 της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων δεν καταναλώνεται, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση απορρίπτονται ετησίως περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων, με το κόστος να υπολογίζεται στα 143 δισεκατομμύρια Ευρώ. Συνεπώς, μία από τις πιθανές λύσεις για την αξιοποίηση των οικιακών υπολειμμάτων τροφίμων αποτελεί η χρήση τους ως δευτερογενές καύσιμο στην τσιμεντοβιομηχανία. [30,31,32,33]

Στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems – [WASTE4THINK]», χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση, Horizon 2020, μελετώνται πιλοτικές λύσεις για τη διαχείριση των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων του Δήμου Χαλανδρίου συμβάλλοντας στη μείωση του τελικού όγκου αποβλήτων που παράγει η πόλη, με προοπτική αυτές οι λύσεις μελλοντικά να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα. Ανάμεσα στις λύσεις προς υλοποίηση είναι και η συναποτέφρωση σε κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανίας. Το ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων, δηλαδή υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας, συλλέγεται από 230 νοικοκυριά του δήμου και υποβάλλεται σε μια διαδικασία προεπεξεργασίας (ξήρανση και τεμαχισμός). Το FORBI (Food Residue Biomass product) αποτελεί το τελικό προϊόν της προεπεξεργασίας και χαρακτηρίζεται από σημαντικά μειωμένο όγκο σε σχέση με τον αρχικό όγκο των απορριμμάτων, ενώ παράλληλα προσφέρει τη δυνατότητα αποθήκευσης χωρίς την αλλοίωση των χαρακτηριστικών του. [34]

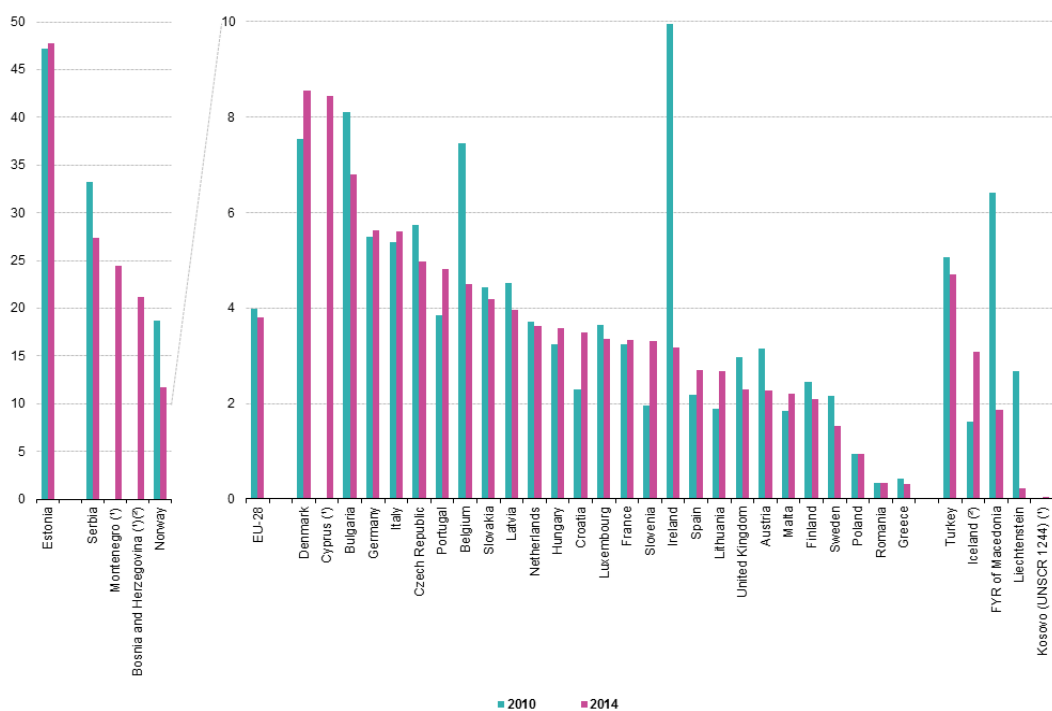
2.2.4 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΑ

Το μερίδιο των διαφόρων οικονομικών δραστηριοτήτων στη συνολική παραγωγή αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το 2014 απεικονίζεται στο διάγραμμα 2. 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 %).



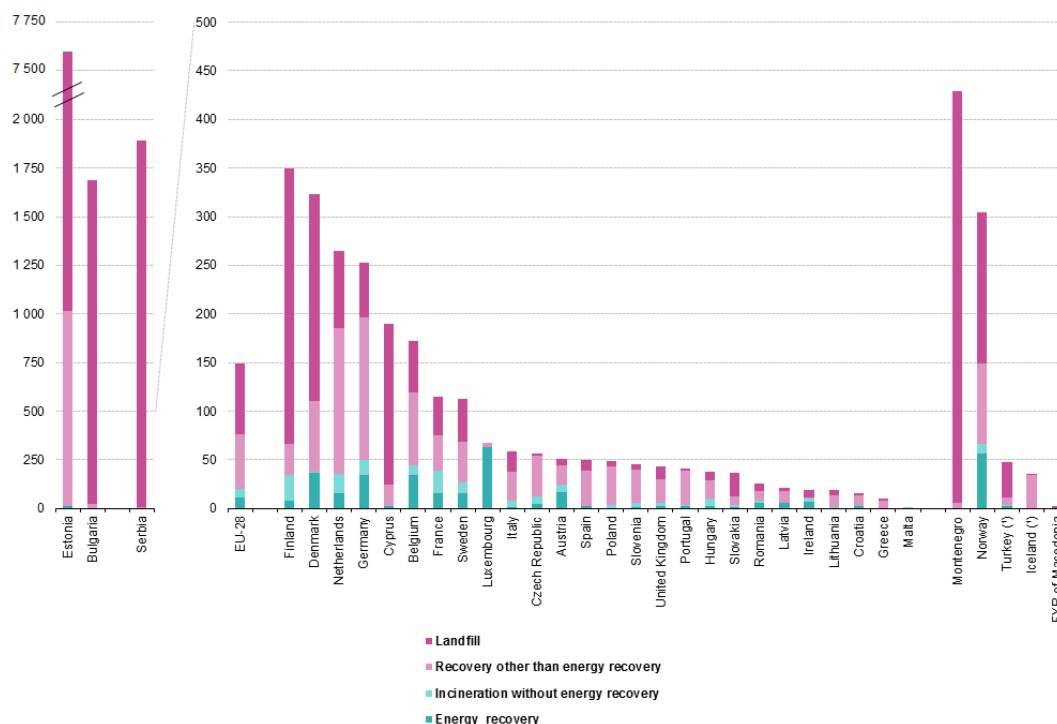
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΝΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ (2014)

Από τα απόβλητα που παράχθηκαν περίπου 95,0 εκατομμύρια τόνοι (3,8% του συνόλου) ταξινομήθηκαν ως επικίνδυνα. Σε σύγκριση με το 2010, στην ΕΕ παράχθηκαν, το 2014, 2,2% περισσότερα μη επικίνδυνα απόβλητα και 2,8% λιγότερα επικίνδυνα απόβλητα. Το ποσοστό των επικίνδυνων αποβλήτων στο σύνολο των παραγόμενων αποβλήτων ήταν κάτω από 9,0% για την πλειονότητα των κρατών μελών (διάγραμμα 3). [35]



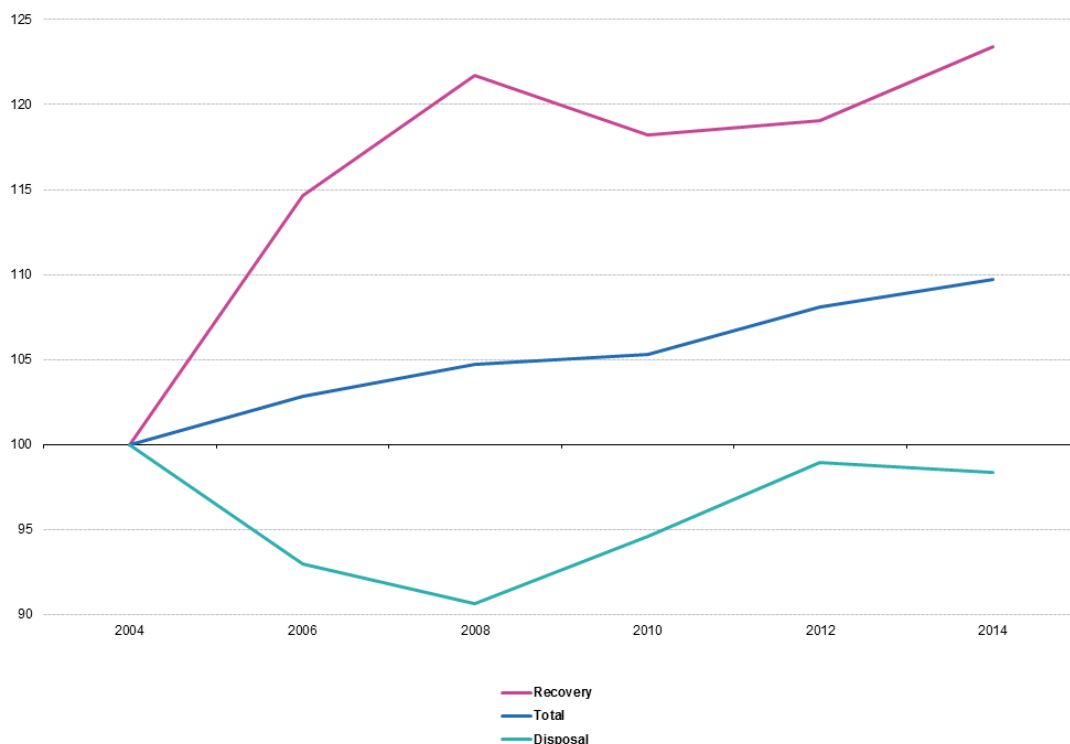
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, 2010,2014, ΩΣ % ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ

Όσον αφορά την επεξεργασία, το 2014 περίπου για το ήμισυ (47,4%) των αποβλήτων που υπέστησαν επεξεργασία στην ΕΕ (παραγόμενων εντός της ΕΕ και εισερχόμενων) εφαρμόστηκε άλλη μέθοδος διάθεσης εκτός αποτέφρωσης (υγειονομική ταφή). Ένα επιπλέον 36,2% των αποβλήτων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία εστάλη για εργασίες ανάκτησης εκτός από την ανάκτηση ενέργειας και την επίχωση (για λόγους απλοποίησης αναφέρονται ως ανακύκλωση). Λίγο περισσότερο από το ένα δέκατο (10,2%) των αποβλήτων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία διατέθηκε σε επίχωση, ενώ το υπόλοιπο εστάλη για αποτέφρωση, είτε με ανάκτηση ενέργειας (4,7%) είτε χωρίς (1,5%) (διάγραμμα 4). [35]



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΑ, ΚΙΛΑ ΑΝΑ ΚΑΤΟΙΚΟ, 2014

Το διάγραμμα 5 δείχνει την εξέλιξη της επεξεργασίας των αποβλήτων στην ΕΕ για τις κύριες κατηγορίες επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της περιόδου από το 2004 έως το 2014. Η ποσότητα των αποβλήτων που υπόκειντο σε διάθεση το 2014 ήταν 1,7% χαμηλότερη από εκείνη του 2004. Το μερίδιό της στη συνολική επεξεργασία αποβλήτων μειώθηκε από 54,6% σε 48,9%. Η ποσότητα των αποβλήτων που ανακτήθηκαν, με άλλα λόγια αποτεφρώθηκαν με ανάκτηση ενέργειας, ανακυκλώθηκαν ή χρησιμοποιήθηκαν για επίχωση (χρήση των αποβλήτων σε χώρους εκσκαφής για σκοπούς αποκατάστασης της κλίσης ή ασφάλειας ή για λόγους μηχανικής στην αρχιτεκτονική τοπίου) αυξήθηκε κατά 23,4%. Περισσότερο από το ήμισυ των επικίνδυνων αποβλήτων υφίσταται επεξεργασία σε τρία μόνο κράτη μέλη της ΕΕ, τη Γερμανία (27,2%), τη Βουλγαρία (16,1%) και την Εσθονία (13,6%).



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6. ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΕ, 2004-2014

[35]

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων σχετικά με την κατανομή των εργασιών διαχείρισης ανά βασική κατηγορία αποβλήτων, καταγράφεται ότι το 36% των βιομηχανικών αποβλήτων οδηγείται σε διαδικασίες ανάκτησης (R), το 14% οδηγείται προς διάθεση (D), το 17% προς αποθήκευση (A) και το υπόλοιπο 33% σε μη καταγεγραμμένη χρήση. Το 75% των ΕΑ αστικού τύπου τίθεται προς διάθεση (D) ενώ για το υπόλοιπο 25% εφαρμόζονται τεχνικές ανάκτησης. Τα καταγεγραμμένα ΕΑ εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων οδηγούνται εξ' ολοκλήρου σε διαδικασίες διάθεσης (D).

Σε σχέση με τους θεσμοθετημένους στόχους για επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και ανάκτηση, αξιολογώντας την υφιστάμενη κατάσταση παραγωγής και διαχείρισης των ΕΑ για το έτος 2011 διαπιστώνεται ότι η διαχείρισή τους μπορεί να είναι πιο αποτελεσματική με την εφαρμογή δράσεων όπως η ολοκληρωμένη καταγραφή της παραγωγής και διαχείρισης για την βελτίωση της ιχνηλασιμότητας των ΕΑ, η πύκνωση των ελέγχων σχετικά με την τήρηση της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και η επέκταση των δικτύων και εγκαταστάσεων διαχείρισης. Ειδικότερα σε σχέση με τη διαχείριση των Βιομηχανικών ΕΑ, διαπιστώνεται η επιτακτική ανάγκη διαμόρφωσης δικτύου εγκαταστάσεων διάθεσης και ένα σημαντικό περιθώριο ανάπτυξης δικτύων εγκαταστάσεων ανάκτησης, λόγω του σημαντικού ποσοστού διάθεσης σε εγκαταστάσεις του εξωτερικού με σημαντικά αυξημένο κόστος και απώλεια κεφαλαίων. Επιπλέον, παρατηρείται συσσώρευση των Βιομηχανικών επικίνδυνων

αποβλήτων στους χώρους των παραγωγών που συχνά μετατρέπονται σε χώρους διάθεσης χωρίς να πληρούν τις κατάλληλες προδιαγραφές. [36]

2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

Η ανάμιξη ρευμάτων διαφορετικών αποβλήτων σε δοχεία που δεν είναι κατάλληλα σχεδιασμένα προκειμένου να απάγεται η παραγόμενη θερμότητα και/ή να αποτρέπεται η έκλυση αερίων στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προκαλέσει απρόσμενες και ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις (adverse reactions). Ρεύματα αποβλήτων που αντιδρούν, συχνά απρόσμενα, παράγοντας θερμότητα ή αέρια προϊόντα χαρακτηρίζονται ως ασύμβατα.

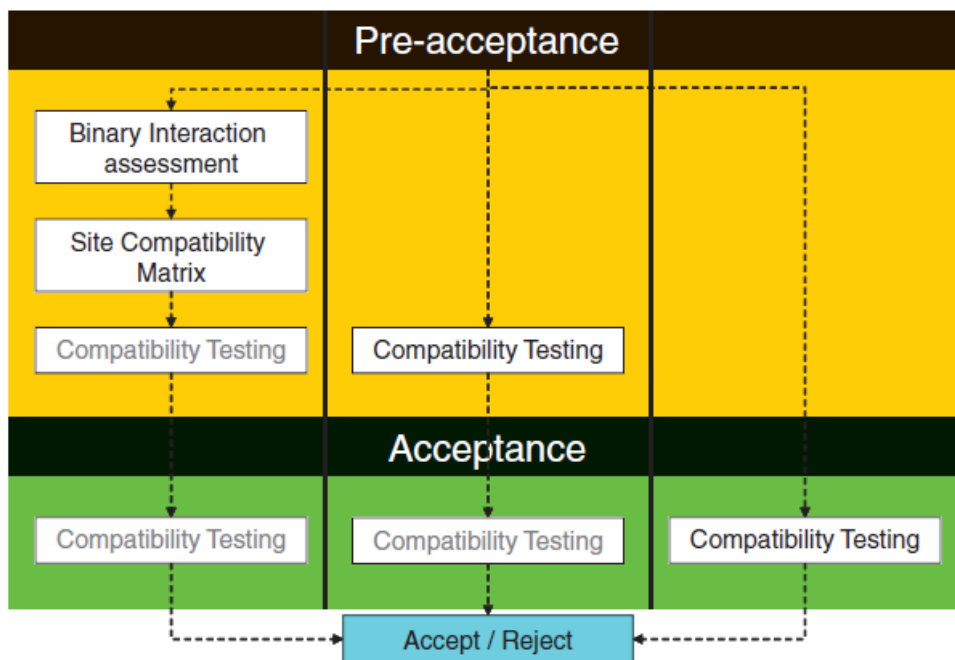
Η ανάμιξη ασύμβατων αποβλήτων έχει αποτελέσει τα τελευταία χρόνια αιτία ατυχημάτων σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης, διαχείρισης και αξιοποίησης. Η αναγνώριση της έκτασης του προβλήματος και της μη ύπαρξης λεπτομερούς οδηγίας για την πραγματοποίηση δοκιμών και ελέγχων συμβατότητας, οδήγησε στην δημοσίευση, υπό την αιγίδα των Environment Agency και Health and Safety Executive (2010), συγκεκριμένης κατευθυντήριας οδηγίας για τον έλεγχο της συμβατότητας αποβλήτων κατά την χύδην μεταφορά φορτίων σε βιομηχανίες διαχείρισης. Η οδηγία εστιάζει μόνο στην ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων και δεν λαμβάνει υπόψη τοξικότητα, οικοτοξικότητα, ευφλεκτότητα και την διαχείριση στερεών αποβλήτων.

Η εκτίμηση εμφάνισης ανεπιθύμητων αντιδράσεων πραγματοποιείται σε δύο διακριτά στάδια. Το πρώτο, η προαποδοχή (pre-acceptance), αποτελεί το αναγνωριστικό στάδιο κατά το οποίο η βιομηχανία διαχείρισης εξετάζει τη συμφωνία για παραλαβή συγκεκριμένου φορτίου αποβλήτου.

Ενώ ο χαρακτηρισμός του αποβλήτου διεξάγεται χρησιμοποιώντας μια σειρά τυποποιημένων χημικών αναλύσεων, οι απαιτήσεις των δοκιμών συμβατότητας στο στάδιο της προαποδοχής είναι γενικά λιγότερο καθορισμένες. Η εκτίμηση συμβατότητας θα καθορίσει αν θα υπάρξουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις με την χύδην μεταφορά του εισερχόμενου αποβλήτου στο ήδη υπάρχον απόβλητο. Κατά το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας, αποδοχή (acceptance), θα συγκριθεί το εισερχόμενο απόβλητο με το δείγμα της προκαταρκτικής αποδοχής προκειμένου να εγκριθεί η παραλαβή και εκφόρτωση. Ο σκοπός του δεύτερου σταδίου διαφέρει. Στην ιδανική περίπτωση, αξιολογούνται τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου φορτίου ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η σύστασή του είναι παρόμοια με το δείγμα της προκαταρκτικού σταδίου και βρίσκεται εντός των ορίων που έχουν οριστεί προηγουμένως. Επιπλέον, ελέγχεται η συμβατότητα του εισερχόμενου φορτίου με τα υγρά απόβλητα που υπάρχουν τη στιγμή εκείνη στην τοποθεσία της

εκφόρτωσης. Αυτή η τελευταία πτυχή είναι πιο δύσκολο να εκτιμηθεί και συχνά δεν είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται πιστά στην τρέχουσα πρακτική.

Η συμβατότητα του εισερχόμενου ρεύματος με το υπάρχον ρεύμα θα πρέπει να αξιολογείται είτε στο προκαταρκτικό στάδιο είτε στο τελικό στάδιο αποδοχής, ή και τα δύο. Το διάγραμμα 6 υποδεικνύει τις τρεις πιθανές πορείες που μπορούν να ακολουθηθούν κατά την αξιολόγηση. Στην πρώτη, πραγματοποιείται επιτόπου έλεγχος της σύνθεσης του αποβλήτου και για απλές συνθέσεις ο έλεγχος αυτός επαρκεί, αποκλείοντας την ανάγκη για φυσικές δοκιμές. Για πιο πολύπλοκες συστάσεις αποβλήτων ή όπου υπάρχει πιθανότητα για ανεπιθύμητη αντίδραση, οι φυσικές δοκιμές μπορούν να πραγματοποιηθούν στο προκαταρκτικό στάδιο. Εάν η σύνθεση αποβλήτων αλλάξει, απαιτείται επανάληψη στο στάδιο αποδοχής. Η τελευταία επιλογή είναι να διεξαχθεί δοκιμή συμβατότητας μόνο στο τελικό στάδιο της αποδοχής. Αυτή η πορεία αξιολόγησης, χωρίς κάποια προκαταρκτική εξέταση, δεν είναι επιθυμητή καθώς οδηγεί σε αυξημένη πιθανότητα απόρριψης του φορτίου εάν διαπιστωθεί ότι τα απόβλητα είναι μη συμβατά.



ΕΙΚΟΝΑ 5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

Η επιλογή της πορείας αξιολόγησης συμβατότητας αποτελεί ουσιαστικά μια περιεκτική εκτίμηση της επικινδυνότητας κατά την ανάμιξη που λαμβάνει υπόψη την μεταβλητότητα της σύνθεσης, την πολυπλοκότητα των αποβλήτων, την επάρκεια των διαθέσιμων δεδομένων και των εμπορικών πτυχών της συμφωνίας.

2.3.1 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

Ορισμένες αντιδράσεις μπορούν απευθείας να χαρακτηριστούν ως δυνητικά δυσμενής ανεπιθύμητες. Σε αυτές περιλαμβάνονται:

- Αντιδράσεις οξέων / βάσεων ή αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Προβλέπονται λόγω σημαντικής διαφοράς στο pH των δύο ρευμάτων και έχουν ως αποτέλεσμα εξωθερμική αντίδραση.
- Χλωριωμένα απόβλητα / υδατική βάση, με αποτέλεσμα εξώθερμη αντίδραση.
- Μέταλλα (μικρού μοριακού βάρους όπως αλουμίνιο, μαγνήσιο και νάτριο) σε επαφή με νερό ή οξύ, με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου υδρογόνου.

Επιπλέον, ορισμένα συγκεκριμένα χημικά προϊόντα και ομάδες χημικών ουσιών παρουσιάζουν μεγάλη πιθανότητα να αντιδράσουν ανεπιθύμητα όταν βρεθούν σε ικανή συγκέντρωση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν (σε παρένθεση η φύση της δυνητικής ανεπιθύμητης αντίδρασης):

- Διαλύματα νιτρικού οξέος σε συνδυασμό με διάφορα διαλύματα οξέων (απροσδόκητες ασταθής νιτρώσεις και / ή παραγωγή αερίου)
- Άλλα συμπυκνωμένα οξέα όπως το θειικό οξύ ή ατμίζουν θειικό οξύ (εξώθερμη αντίδραση και παραγωγή αερίου)
- Υπεροξειδία - συμπεριλαμβανομένων υδατικών διαλυμάτων υπεροξειδίου του υδρογόνου, οργανικών υπεροξειδίων και υδροϋπεροξειδίων (εξώθερμη αντίδραση και παραγωγή αερίου)
- Οξιράνες - ειδικά επιχλωρυδρίνη, αιθυλενοξείδιο και προπυλενοξείδιο (εξώθερμη αντίδραση)
- Ακόρεστα μονομερή - για παράδειγμα, το ακρυλικό οξύ, στυρόλιο, μεθακρυλικό οξύ, μεθακρυλικό μεθυλεστέρα και οποιοδήποτε άλλο ακρυλικό ή μεθακρυλικό μονομερές (εξώθερμη αντίδραση)
- Υποαλογονώδη - για παράδειγμα, υποχλωριώδες νάτριο με οξέα (εξώθερμη αντίδραση και παραγωγή αερίου)
- Υδρίδια - για παράδειγμα, βοροϋδρίδιο νατρίου / καλίου, υδρίδιο νατρίου (παραγωγή αερίου)

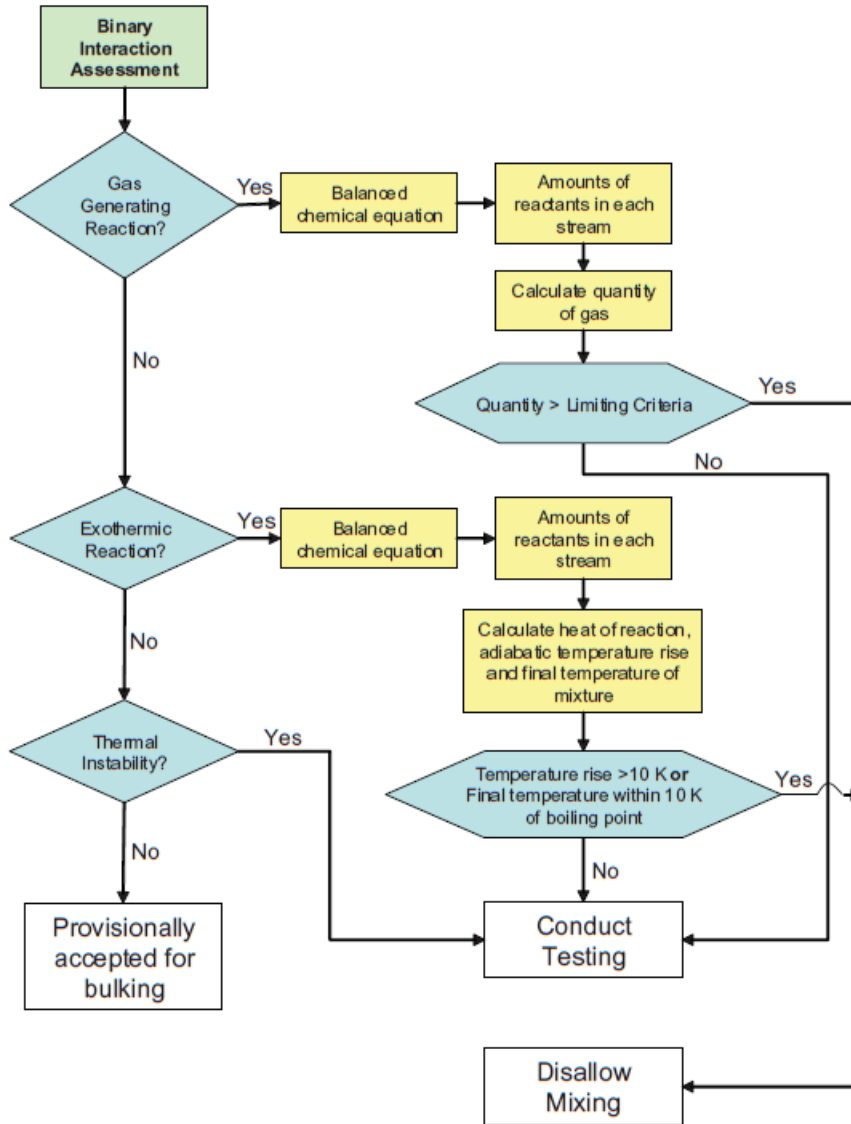
- Χλωριούχα οξέα - για παράδειγμα, θειονυλοχλωρίδιο, ακετυλοχλωρίδιο, οξυχλωριούχο φωσφόρο (εξώθερμη αντίδραση και παραγωγή αερίου)
- Σουλφίδια (παραγωγή αερίου)

Παρουσία αυτών των ενώσεων και ομάδων σε σημαντικές συγκεντρώσεις, οι φυσικές δοκιμές θα πρέπει απαραίτητα να πραγματοποιούνται εκτός εάν πρόκειται τα εισερχόμενα απόβλητα να αναμιχθούν με υλικό επιβεβαιωμένα όμοιας σύστασης, για παράδειγμα σε δεξαμενή αποκλειστικά για δεδομένο και μη μεταβλητή σύστασης ρεύμα αποβλήτου συγκεκριμένου πελάτη.

Σε περίπτωση που μία αντίδραση προβλέπεται από την αρχική εξέταση, είναι απαραίτητο να καθοριστεί το μέγεθος της αντίδρασης και στη συνέχεια να αποφασιστεί αν παρουσιάζει μη αποδεκτό κίνδυνο. Στην αξιολόγηση αυτή, μόνο το μέγεθος του κινδύνου λαμβάνεται υπόψη και όχι το ποσοστό του. Η οδηγία του Οργανισμού Περιβάλλοντος, προτείνει σχετικά αυστηρά όρια για την άνοδο της θερμοκρασίας (10 K) και την παραγωγή αερίου ($25 \text{ cm}^3_{(\text{αερίου})} \cdot \text{kg}^{-1}_{(\text{μικτών αποβλήτων})}$) κατά την ανάμιξη. Η ανάμιξη θα πρέπει να απορρίπτεται αν υπερβαίνεται ένα από τα δύο αυτά όρια. Το γενικό διάγραμμα ροής και λήψης αποφάσεων για την επιτόπου αξιολόγηση δυαδικών αλληλεπιδράσεων παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7.

Φυσικές δοκιμές συμβατότητας πρέπει απαραίτητα να διεξάγονται στις περιπτώσεις όπου:

- δεν πραγματοποιείται επιτόπου έλεγχος σε προκαταρκτικό στάδιο
- οποιοδήποτε περιεχόμενο συστατικό είναι θερμικά ασταθές κοντά στην αναμενόμενη θερμοκρασία αποθήκευσης
- εντοπίζονται ενδεχόμενες αντιδράσεις κατά τον προκαταρκτικό έλεγχο (συμπεριλαμβανομένης της θερμότητας διάλυσης) αλλά τα αναμενόμενα μεγέθη είναι μικρότερα από τα καθορισμένα όρια απόρριψης
- η σύνθεση αποβλήτων είναι ευμετάβλητη ή ληφθέν απόβλητο διαφέρει από το αρχικά εκτιμώμενο.



ΕΙΚΟΝΑ 6. ΛΗΨΗ ΑΠΟΦΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ

2.3.2 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

Όπου απαιτείται φυσική δοκιμή συμβατότητας, οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι θα πρέπει να παράγουν έγκυρα αποτελέσματα. Επομένως, η προσομοίωση διεργασιών κλίμακας θα πρέπει να διεξάγεται υπό συνθήκες χαμηλής απώλειας θερμότητας συγκρινόμενες με εκείνες της εργοστασιακής κλίμακας. Η αδυναμία του βασικού εργαστηριακού εξοπλισμού να προσομοιώσει τη λειτουργία βιομηχανικής κλίμακας κρίνει ανεπαρκή και μη ακριβή τα αποτελέσματα απλών εργαστηριακών πειραμάτων ενώ καθιστά απαραίτητη την χρήση ευαίσθητων θερμιδομετριών μεθόδων. Ωστόσο, τέτοιες απλές μέθοδοι μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες στο προκαταρκτικό στάδιο για κάποια πρώτα συμπεράσματα.

Η μέθοδος δοκιμών για τον έλεγχο της συμβατότητας αποβλήτων πρέπει να είναι:

- γρήγορη - ειδικά στο στάδιο αποδοχής όπου αναμένεται η εκφόρτωση του αποβλήτου
- χαμηλού ρυθμού απώλειας θερμότητας
- οικονομική
- εύκολη στη διεξαγωγή και σχετικά εύκολη στην ερμηνεία
- να επιτρέπει την ανάδευση
- ικανή να μετρά με ακρίβεια τα παραγόμενα αέρια.

Τις απαιτήσεις αυτές πληρούν τα θερμιδόμετρα τύπου φιάλης Dewar σχεδιασμένα για χαμηλή απώλεια θερμότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, συνήθως όταν η δοκιμή αφορά μικρότερες δεξαμενές στη βιομηχανία, μία μη αδιαβατική δοκιμή Dewar είναι επαρκής. Ωστόσο, στην περίπτωση μεγαλύτερων δεξαμενών, με χαμηλότερη απώλεια θερμότητας, συχνότερα απαιτούνται αδιαβατικές δοκιμές, ή τουλάχιστον πρόβλεψη για ένα “περιθώριο ασφαλείας”.

Η πειραματική διάταξη ενός συστήματος μη αδιαβατικού Dewar απεικονίζεται περιγράφεται στη συνέχεια. Τα βασικά στοιχεία της διάταξης είναι:

- Γυάλινη φιάλη Dewar - συνήθως 500 ή 1000 cm³ (σχεδιασμένο για εργαστηριακές δοκιμές) με στεγανοποιημένη κεφαλή και εξαρτήματα. Οι θερμικές απώλειες της μπορούν να είναι μειωθούν περιτυλίγοντας την φιάλη με μονωτικό υλικό προκειμένου να επεκταθεί η ισχύς των πειραματικών μετρήσεων σε μεγαλύτερες κλίμακες.
- Θερμοστοιχείο - με δυνατότητα μέτρησης έως + / - 0,1 K.
- Θερμαντήρας που εμβαπτίζεται και τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος - για βαθμονόμηση, ικανός να αποδώσει μέχρι και 50 W στο βυθισμένο τμήμα.
- Σύστημα ανάδευσης – συνήθως περιστροφή με μέτρια ταχύτητα (περίπου 50 rpm).
- Σύστημα μέτρησης αερίων – ικανότητα ακρίβειας σε + / - 5 cm³.
- Αντλία, σύριγγα ή σύστημα τροφοδοσίας βαρύτητας για την προσθήκη του αποβλήτου
- Σύστημα ελέγχου και καταγραφής δεδομένων.

Η διάταξη θα πρέπει να ελεγχθεί για τυχόν διαρροές και το πείραμα να εκτελείται σε απαγωγό. Όλα τα εξαρτήματα που έρχονται σε επαφή με τις ροές αποβλήτων πρέπει να είναι χημικά αδρανή και συμβατά με αυτό και ο χειριστής της διάταξης να χρησιμοποιεί κατάλληλο προστατευτικό εξοπλισμό.

Το πείραμα εκτελείται ως εξής. Σταθεροποιείται η θερμοκρασία του αποβλήτου που ήδη περιέχεται στο δοχείο Dewar στην επιθυμητή τιμή. Στη συνέχεια γίνεται σταδιακή, και όχι απευθείας όλης της ποσότητας, προσθήκη του δεύτερου αποβλήτου σε χρονικό διάστημα 2 λεπτών. Το σύστημα παρακολουθείται και καταγράφονται δεδομένα για τουλάχιστον 20 λεπτά. Αν ανιχνευτεί εξώθερμη δράση το πείραμα ολοκληρώνεται όταν σταματήσει η περαιτέρω αύξηση θερμοκρασίας. Αν δεν ανιχνευτεί εξώθερμη δράση, η θερμοκρασία αυξάνεται από τον χειριστή κατά 15 K και το σύστημα παρακολουθείται για άλλα 20 λεπτά. Αν δεν ανιχνευτεί εξώθερμη θερμοκρασία, η θερμοκρασία αυξάνεται εκ νέου κατά 15 K. Τα βήματα αύξησης της θερμοκρασίας έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιταχυνθούν οποιεσδήποτε αντιδράσεις που υστερούν χρονικά στην εκκίνηση ή αντιδράσεις που γίνονται ανιχνεύσιμες ακριβώς πάνω από τη θερμοκρασία δοκιμής, διευκολύνοντας έτσι την αναγνώρισή τους. Αν καταγραφεί αύξηση της θερμοκρασίας με την ολοκλήρωση του πειράματος $> 0,10 \text{ K}$, ή ποσότητα παραγόμενου αερίου $> 0,25 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ και το πείραμα είναι έγκυρο, τότε απορρίπτεται η μεταφορά του εισερχόμενου αποβλήτου στην υπάρχουσα δεξαμενή της βιομηχανίας.

Ένα κρίσιμο σημείο της αξιολόγησης είναι ο καθορισμός της ισχύς του αποτελέσματος. Η εγκυρότητα του αποτελέσματος καθορίζεται με τη σύγκριση της εκτιμώμενης απώλειας θερμότητας και θερμική ικανότητα (συντελεστής Φ) της βιομηχανικής δεξαμενής αποθήκευσης με την απώλεια θερμότητας και τον συντελεστή Φ της μη αδιαβατικής δοκιμής.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΟΣ Φ ΓΙΑ ΜΗ ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΦΙΑΛΕΣ DEWAR

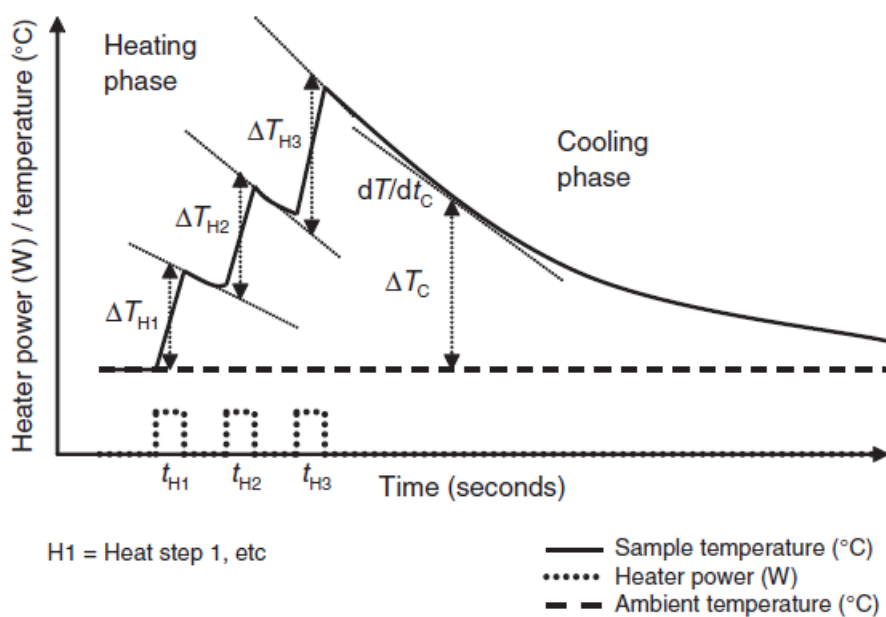
Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται μέσω καταγραφής καμπύλων θέρμανσης / ψύξης κατά την εκτέλεση δοκιμών σε κατάλληλη θερμοκρασία εκκίνησης χρησιμοποιώντας αντιπροσωπευτικά υγρά για υδατικές ή οργανικές τροφοδοσίες, όπως το νερό ή το τολουόλιο αντίστοιχα. Η βαθμονόμηση περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- Συναρμολόγηση της συσκευής, προσθήκη του επιλεγμένου υγρού γνωστής μάζας και θερμικής ικανότητας στην φιάλη.
- Σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 80 με 90 ° C (αλλά όχι κοντά στο σημείο βρασμού του υγρού). Δύο

με τρία βήματα με ενδιάμεσο χρόνο αποκατάστασης ισορροπίας κρίνονται αρκετά.

- Το υγρό αφήνεται να κρυώσει έως την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ταχεία ψύξη αποτελεί ένδειξη μη στεγανής φιάλης και καθιστά την συσκευή μη ικανή για θερμιδομετρικές μετρήσεις. Η βαθμονόμηση της διάταξης πριν από κάθε χρήση δεν είναι εφικτή, αλλά πρέπει να υποβάλλεται σε πλήρη αναβαθμονόμηση μετά από μερικά πειράματα. Θα πρέπει να τηρείται αρχείο βαθμονόμησης, ημερομηνίες και αποτελέσματα. Τα δεδομένα που λαμβάνονται κατά τη βαθμονόμηση χρησιμοποιούνται για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της θερμοχωρητικότητας και της απώλειας θερμότητας του δοχείου Dewar. Το διάγραμμα 8 απεικονίζει ένα τυπικό πειραματικό προφίλ πειράματος βαθμονόμησης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΔΟΧΕΙΟΥ DEWAR

Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας

Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας που εφαρμόζεται από τον θερμαντήρα και της ενέργειας που απορροφάται από το υγρό κατά τη διάρκεια κάθε θερμοκρασιακού βήματος παρέχει άμεση μέτρηση της θερμοχωρητικότητας του δοχείου ($HC_{\text{δοχείου}}$ σε $J \cdot K^{-1}$). Ο υπολογισμός εμφανίζεται στην ακόλουθη εξίσωση.

$HC_{\text{δοχείου}} = (\text{θερμότητα θερμαντήρα}) - (\text{θερμότητα που απορροφά το υγρό})$

$$HC_{\text{δοχείου}} = \frac{[(Q \cdot t) - (m \cdot C_{p_{\text{liquid}}} \cdot \Delta T)]}{\Delta T}$$

Η θερμοχωρητικότητα των περισσότερων τυποποιημένων δοχείων Dewar από γυαλί χωρητικότητας 500 ml έως 1000 ml είναι 50 έως 200 J·K. Για δοχεία Dewar από ανοξείδωτο χάλυβα το σύνηθες εύρος τιμών είναι 200 έως 300 J·K⁻¹). Η χρήση μεγάλων εξαρτημάτων (θερμαντήρας, αναδευτήρας, αισθητήρας θερμοκρασίας) στο δοχείο μειώνει την θερμοχωρητικότητά του, συνεπώς θα πρέπει το μέγεθος να ελαχιστοποιείται όσο είναι δυνατόν.

Για να συγκριθεί η θερμοχωρητικότητα δοχείων διαφορετικού μεγέθους υπολογίζεται ο συντελεστής Φ. Ο συντελεστής αυτός περιγράφει το βαθμό κατά τον οποίο η θερμότητα που παράγεται από μία αντίδραση παραμένει μέσα στο αντιδρόν μίγμα σε σχέση με εκείνη που χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του δοχείου στην ίδια θερμοκρασία.

Ο συντελεστής Φ υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (1).

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{[(m_{\text{Dewar}} \cdot C_{p_{\text{Dewar}}}) + (m_{\text{sample}} \cdot C_{p_{\text{sample}}})]}{m_{\text{sample}} \cdot C_{p_{\text{sample}}}} \\ &= \frac{[(HC_{\text{Dewar}}) + (m_{\text{sample}} \cdot C_{p_{\text{sample}}})]}{m_{\text{sample}} \cdot C_{p_{\text{sample}}}} \end{aligned}$$

Προσδιορισμός απώλειας θερμότητας

Ο συντελεστής απώλειας θερμότητας του δοχείου μπορεί να προσδιοριστεί με την αξιοποίηση των δεδομένων του σταδίου της ψύξης της διαδικασίας της βαθμονόμησης. Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπολογίζεται από τα δεδομένα ο ρυθμός ψύξης (dT / dt) και η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ της θερμοκρασίας υπολογισμού και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ο συντελεστής απώλειας θερμότητας (HLC) υπολογίζεται ως εξής.

$$HLC_{\text{Dewar}} = \frac{(dT/dt \cdot C_{p_{\text{liquid}}})}{\Delta T}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΟΣ Φ ΓΙΑ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Η χύδην μεταφορά αποβλήτων στην βιομηχανία διαχείρισης πραγματοποιείται σε δοχεία που κυμαίνονται από 2,5 L φιάλες εργαστηρίου μέχρι δεξαμενές μεγάλης κλίμακας με όγκους δεκάδων έως εκατοντάδων κυβικών μέτρων. Οι δεξαμενές συνήθως δεν είναι κατάλληλα εξοπλισμένες για την απομάκρυνση παραγόμενης

θερμότητας. Επομένως, μόνο η ατμόσφαιρα μπορεί να μεριάσει την αύξηση της θερμοκρασίας. Κρίσιμο σημείο για την αξιολόγηση είναι η δυνατότητα επέκτασης των δεδομένων των εργαστηριακών δοκιμών σε βιομηχανική κλίμακα. Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας της δεξαμενής μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση δεδομένων που παρέχουν διαθέσιμα λογισμικά μεταφοράς θερμότητας. Ο συντελεστής απώλειας θερμότητας προκύπτει από το συνολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας (U), την επιφάνεια (A) για τη μεταφορά θερμότητας από τη δεξαμενή και την μάζα υλικού στη δεξαμενή, όπως φαίνεται στην εξίσωση που ακολουθεί.

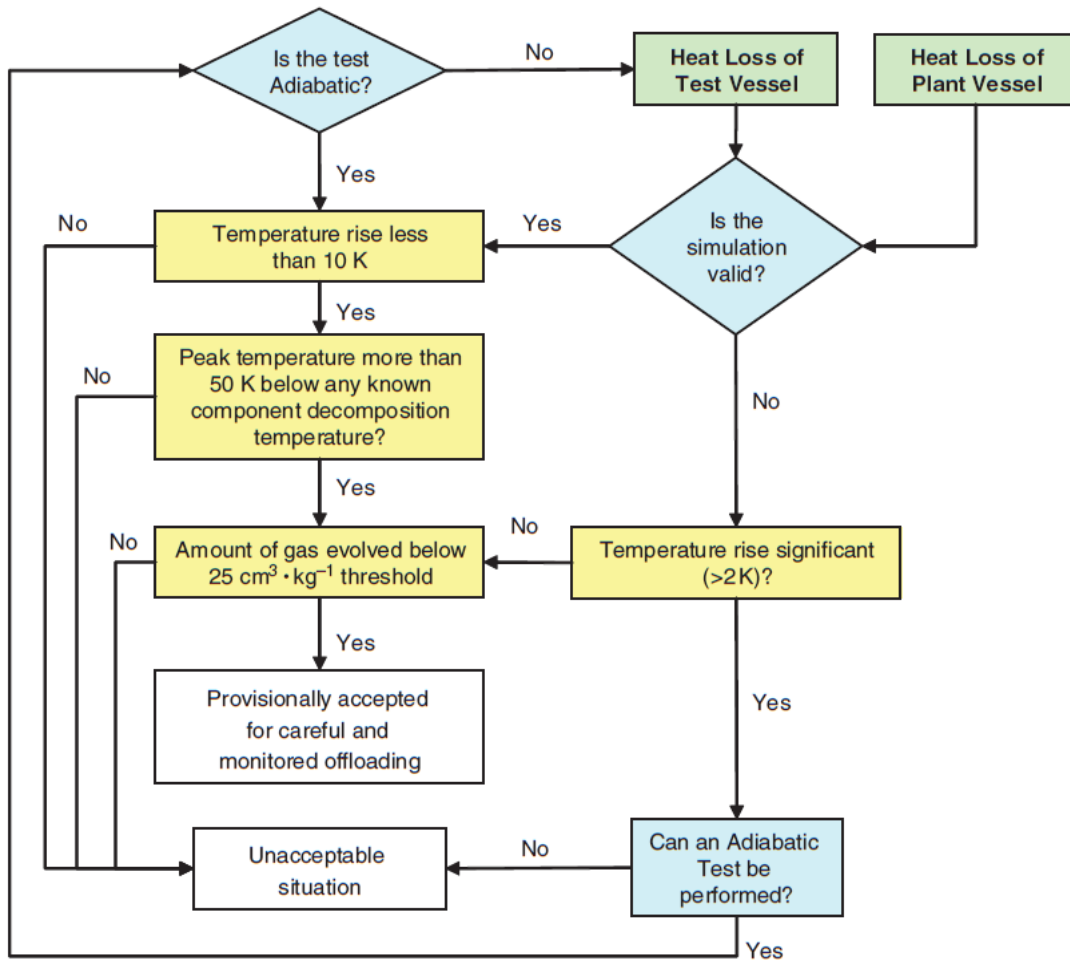
$$HLC_{\text{δεξαμενής}} = (U \cdot A) / m$$

Η θερμοχωρητικότητα της βιομηχανικής κλίμακας υπολογίζεται από την Εξίσωση 1 γνωρίζοντας τη μάζα και την θερμοχωρητικότητα της δεξαμενής.

ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ

Εάν το HLC και ο συντελεστής Φ του δοχείου Dewar είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο συντελεστή για την μεγάλη δεξαμενή, η δοκιμή παρέχει μια ρεαλιστική προσομοίωση της κλίμακας των εγκαταστάσεων και τα δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα. Μαθηματική διόρθωση μη έγκυρης προσομοίωσης για μεγάλες αποκλίσεις από το αποδεκτό όριο συνεπάγεται εξαιρετική αμφιβόλου εγκυρότητας αποτελέσματα. Τα αυστηρότερα κριτήρια αύξησης της θερμοκρασίας εφαρμόζονται κατά την αξιολόγηση της αντίδρασης.

Σε περιπτώσεις ιδιαίτερα μεγάλων δεξαμενών με πολύ μικρό HLC, πρέπει να εξεταστεί η διεξαγωγή αδιαβατικών δοκιμών Dewar όπου η απώλεια θερμότητας να μειωθεί στο μηδέν. Αυτή είναι η μόνη ρεαλιστική επιλογή για την λήψη έγκυρων αποτελεσμάτων προσομοίωσης για δεξαμενές μεγάλης κλίμακας. Το διάγραμμα ροής στην εικόνα 6 δείχνει τη διαδικασία λήψης αποφάσεων και τα κριτήρια για την τελική αξιολόγηση της αποδοχής μίας χύδην μεταφοράς αποβλήτου μετά την εκτέλεση των δοκιμών.



ΕΙΚΟΝΑ 7. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΛΗΨΗΣ ΑΠΟΦΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΕΛΙΚΗ ΑΠΟΔΟΧΗ ΧΥΔΗΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

[4, 5]

2.4 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα είδη αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας με τους αντίστοιχους αριθμούς ΕΚΑ καθώς και οι παραγωγικές διαδικασίες αυτών. Η προέλευση των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού, στην επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου αξιοποίησης καθώς και στην διεξαγωγή των δοκιμών συμβατότητας.

Οι πολυουρεθάνες είναι ένα από τα πιο εύχρηστα πλαστικά υλικά. Η χημεία των πολυουρεθάνων επιτρέπει την χρήση τους σε πληθώρα βιομηχανικών και καταναλωτικών προϊόντων. Σχηματίζονται με αντίδραση μίας πολυόλης (μιας αλκοόλης με περισσότερες από δύο αντιδραστικές ομάδες υδροξυλίου ανά μόριο) με ένα διϊσοκυανικό ή ένα πολυμερικό ισοκυανικό με την παρουσία καταλλήλων καταλυτών και προσθέτων. Επειδή μια ποικιλία διισοκυανικών ενώσεων και ένα ευρύ φάσμα πολυολών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πολυουρεθάνης, μπορεί να παραχθεί ένα ευρύ φάσμα υλικών για την κάλυψη των αναγκών συγκεκριμένων εφαρμογών. Χρησιμοποιούνται σε στρώματα, καναπέδες, μόνωση, υγρά επιχρίσματα και χρώματα, σκληρά ελαστομερή όπως τροχίσκοι, μαλακά εύκαμπτα αφρώδη παιχνίδια, μερικές ελαστικές ίνες και πολλές άλλες εφαρμογές. Η πιο κοινή τους χρήση σε μεγάλες οικιακές συσκευές είναι οι άκαμπτοι αφροί για τα συστήματα θερμομόνωσης ψυγείων και καταψυκτών. Ο άκαμπτος αφρός πολυουρεθάνης είναι ένα απαραίτητο και οικονομικά αποδοτικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ικανοποίηση των απαιτούμενων χαρακτηριστικών ενέργειας σε καταναλωτικά ψυγεία και καταψύκτες. Οι καλές θερμικές μονωτικές ιδιότητες των άκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης προκύπτουν από το συνδυασμό μιας λεπτόκοκκης δομής αφρού κυψελών και κυττάρων αερίου που αντιστέκονται στη μεταφορά θερμότητας. [37, 38]

Το συγκεκριμένο υλικό προέρχεται από μονάδα πλήρους επεξεργασίας και αξιοποίησης ψυγείων που δραστηριοποιείται τον ελλαδικό χώρο. Μετά την άφιξη των συσκευών προς ανακύκλωση στις εγκαταστάσεις, πραγματοποιείται αποσυναρμολόγηση και απορρύπανση των συσκευών με χειρονακτικό τρόπο, περαιτέρω μηχανική επεξεργασία των συσκευών σε μονάδα μηχανικής επεξεργασίας, ανάκτηση κλασμάτων προς επεξεργασία, αποθήκευση επικινδύνων υλικών και περαιτέρω διαχείρισή τους από κατάλληλα αδειοδοτημένες εταιρείες.

Το CFC που βρίσκεται εγκλωβισμένο στον αφρό της πολυουρεθάνης αποδεσμεύεται και στη συνέχεια ανακτάται με ειδικές μηχανικές διατάξεις (φίλτρα ενεργού άνθρακα). Από τη διαδικασία αυτή τελικώς ανακτάται το CFC και τα κλάσματα των υλικών της μηχανικής επεξεργασίας (σιδηρούχα/μη σιδηρούχα, πλαστικά/πολυουρεθάνη/πολυστερόλη). Η πολυουρεθάνη αποτελεί ένα από τα υλικά ειδικής διαχείρισης που οδηγείται αδειοδοτημένες μονάδες διαχείρισης αποβλήτων. [39]

Ως χρώμα ορίζεται η διασπορά σωματιδίων πιγμέντου – χρωστικής σε ένα φορέα. Ο φορέας μπορεί να αποτελείται από το συνδετικό μέσο, συνήθως μία ρητίνη ή λάδι (λινέλαιο, αλκυδικές ρητίνες, φορμαλδεΐδης – ουρίας, πολυεστέρες, εποξειδικά, πολυουρεθάνες, βινυλικά, παράγωγα καουτσούκ), και ένα υλικό αραίωσης, δηλαδή διαλύτες (νερό ή οργανικοί διαλύτες, Η/Σ, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, γλυκοαιθέρες, γλυκοαιθεροεστέρες). Σε αυτά προστίθενται γεμιστικά – πληρωτικά υλικά και άλλα πρόσθετα – βελτιωτικά. Τέτοιου είδους χρώματα συνήθως αποτελούνται από 70% στερεά και 30% διαλύτες. Οι χρωστικές και το πληρωτικό υλικό βρίσκονται σε μορφή λεπτών σωματιδίων ή σκόνης, πρακτικά αδιάλυτων στο φορέα. Το συνδετικό μέσο είναι το μη πτητικό μέρος του φορέα που σχηματίζει τον υμένα και συνδέει τις χρωστικές.

Ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος διαμορφώνονται οι διαφορετικές συνθέσεις των στερεών πρώτων υλών ώστε να παραχθούν χρώματα με μικρότερα ποσοστά οργανικών διαλυτών, χρώματα latex υδατικής διασποράς, καταλυόμενα χρώματα δύο φάσεων, χρώματα υψηλού ποσοστού στερεών με πλαστικοποιητή, σκληρυνόμενα με ακτινοβολία, επιχρίσματα σκόνης – πούδρας και άλλων ειδικών χρωμάτων για τα οποία η διαδικασία δημιουργίας συνεχούς υμένα στερεά συνδεδεμένου με το υπόστρωμα (στέγνωμα) πραγματοποιείται με εξάτμιση του διαλύτη, οξείδωση του συνδετικού μέσου, αντίδραση προσθήκης, πολυμερισμό ή άλλους τρόπους.

Οι συνήθεις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για το αντίστοιχο οπτικό αποτέλεσμα είναι: διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), λιθοπόνιο ($ZnS + BaSO_4$), οξείδιο του αντιμονίου, οξείδιο του σιδήρου, σεληνιούχο κάδμιο ($CdSe$), κόκκινο του μολύβδου, θειούχο κάδμιο (CdS), ώχρα, χρωμικός Pb/Zn , οξείδια του χρωμίου (Cr_2O_3), σιδηροκυανιούχος σίδηρος ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), άλατα μολύβδου και μολυβδενίου, αλουμίνιο, ψευδάργυρος, μπρούτζος, πυριτικό μαγνήσιο, θειικό βάριο, carbon black, lamp black (αιθάλη). Αντί πολλών χρωστικών βαρέων μετάλλων χρησιμοποιούνται συχνά οργανικές χρωστικές που κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες: ανθρακινόνες, βενζιμιδαζόλες, διαζωχρωστικές, δικετο-πυρρολο-πυρρόλες, διοξαζίνες, ισοϊδολινόνες, μονο-αζωάλατα, ναφθολικά, φθαλοκυανικά, κινακριδονόνες.

Μία τυπική διαδικασία παραγωγής χρωμάτων περιλαμβάνει τη σύνθεση, όπου καθορίζονται το είδος και οι προδιαγραφές των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν, και στη συνέχεια η σύνθεση σε βιομηχανική κλίμακα, την λειοτρίβιση των χρωστικών έως το επιθυμητό μέγεθος, την ανάμιξη ρητινών, χρωστικών και πρόσθετων, η περαιτέρω λειοτρίβιση και ανάμιξη του μίγματος, η

φίλτρανσή του για την απομάκρυνση χρωστικών που δεν έχουν διασπαρεί ικανοποιητικά και η πλήρωση των δοχείων με την εμπορική τυποποίηση. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καθαρίζεται με νερό ή κατάλληλο διαλύτη. [40, 41]

ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ ΕΛΑΣΗΣ-ΕΚΑ 15 02 02*

Κατά την έλαση του αλουμινίου παράγονται τα πλατέα προϊόντα αλουμινίου, όπως φύλλα, ταινίες, foil κλπ. Η παραγωγή των προϊόντων έλασης γίνεται, συνήθως, σε δύο στάδια: την θερμή έλαση και την ψυχρή έλαση.

Η πρώτη ύλη αλουμινίου της θερμής έλασης είναι μια ορθογωνική πλάκα με πάχος 200-600mm και με βάρος από 500-10000 κιλά. Οι δύο όψεις της πλάκας τορνάρονται ώστε να αφαιρεθεί το επιφανειακό επίστρωμα που λόγω της διαδικασίας της χύτευσης παρουσιάζει μια ιδιαίτερη και ανεπιθύμητη δομή από την υπόλοιπη μάζα της πλάκας. Οι πλάκες αλουμινίου προθερμαίνονται σε θερμοκρασία 455°C ως 525 °C εξαρτώμενη από τη φύση του κράματος. Η διεργασία της έλασης γίνεται σε προκαθορισμένη ελεγχόμενη θερμοκρασία. Η διαδικασία της έλασης συνεχίζεται μέχρι του επιθυμητού πάχους που μπορεί να φθάσει μέχρι 3-5 mm Τα προϊόντα της θερμής έλασης μπορεί να βρίσκονται είτε σε μορφή μεγάλων πλακών είτε περιτυλιγμένα σε ρολλούς (μπομπίνες).

Η διαδικασία της ψυχρής έλασης ακολουθείται για την παραγωγή λεπτότερων φύλλων αλουμινίου. Η ψυχρή έλαση γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Γίνεται σε μια διάταξη πολλαπλών ελάστρων. Κάθε ένα έλαστρο μειώνει το πάχος της επίπεδης πλάκας ή του ρολλού όπως αυτά παράγονται από την διαδικασία της θερμής έλασης. Με την ψυχρή έλαση κραμάτων αλουμινίου μπορεί να φθάσει ως και 0,05mm.

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. Κατά τη χρήση τους επιβαρύνονται με ξένες ύλες (μέταλλα, σκόνη, ορυκτέλαια κ.α.) και υγρασία, συνεπώς συλλέγονται, φιλτράρονται και ανακυκλώνονται στη διεργασία. Σκοπός της φίλτρανσης είναι η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων του αλουμινίου που αποσπώνται από τα φύλλα αλουμινίου κατά την έλαση και εισέρχονται στο λιπαντικό. 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 (χώμα φίλτρανσης-πυριτικό ιζηματογενές πέτρωμα κυρίως από τα απολιθωμένα σκελετικά

υπολείμματα μονοκύτταρου φωτοσυνθετικού φυτού), όπου κατόπιν ανάδευσής της με το λιπαντικό έλασης, για την αφαίρεση των ξένων ουσιών, οδηγείται σε φίλτρο πίεσης. Ως μέσο φίλτρασης χρησιμοποιείται μεμβράνη πολυαιθυλενίου με συγκεκριμένη διαπερατότητα που επιτρέπει τη διέλευση του λιπαντικού αλλά συγκρατεί τη διατομική γη και τις ξένες ουσίες του λιπαντικού. Τα στερεά κατάλοιπα της φίλτρασης αποτελούν το απόβλητο που μελετάται. [42,43,44,45]

ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ-ΕΚΑ 15 02 02*

Προκύπτουν από το σύστημα καθαρισμού των λιπαντικών ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά την ψυχρή έλαση αλουμινίου. Τα φίλτρα λιπαντικών έλασης αποτελούνται από γη διατόμων και φύλλα χαρτιού τα οποία συγκρατούν τα στερεά σωματίδια του λιπαντικού.

ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ-ΕΚΑ 15 02 02*

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμής έλασης, η λίπανση και ο θερμικός έλεγχος των κυλίνδρων εργασίας επιτυγχάνονται με ψεκασμό γαλακτωμάτων ελαίου σε νερό πάνω στους κυλίνδρους. Το λιπαντικό σε μορφή γαλακτώματος επίσης απομακρύνει τυχόν στερεά σωματίδια, τα οποία μεταφέρονται στο φίλτρο όπου καθαρίζεται και επανακυκλοφορεί. Τα απόβλητα αυτά αποτελούν τα ρυπασμένα με λιπαντικό και σωματίδια φίλτρα βιομηχανίας επεξεργασίας αλουμινίου. [46]

ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ-ΕΚΑ 08 03 14*

Το υλικό αυτό αποτελεί απόβλητο βιομηχανίας συσκευασίας χάρτου. Εκτός από τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από καθαυτή την επεξεργασία του χαρτιού, μελάνια και άλλες επιπλέον πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν συνήθη ροή αποβλήτων της χαρτοβιομηχανίας. Η σύσταση των μελανιών περιλαμβάνει την στερεή αδιάλυτη ουσία, το συνδεδετικό μέσο, τον διαλύτη, τα αραιωτικά και πρόσθετα. Το συνδεδετικό μέσο, το μη πτητικό μέρος του φορέα, συνδέει τα σωματίδια της αδιάλυτης χρωστικής μεταξύ τους και με το υπόστρωμα (εκτυπούμενη επιφάνεια), ενώ μετά την ξήρανση του μελανιού σχηματίζει υμένα που συγκρατεί την αδιάλυτη χρωστική πάνω στο υπόστρωμα. Η φύση του συνδεδετικού μέσου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του μελανιού μετά την ξήρανση. Αποτελείται από έλαια ή ρητίνες φυσικής ή συνθετικής προέλευσης. Ο διαλύτης αποτελεί την πτητική υγρή φάση του μελανιού, η οποία διαλύει το συνδεδετικό υλικό, απομακρύνεται εύκολα με εξάτμιση οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ξηρού υμένα στην επιφάνεια του χαρτιού και αποτελείται από μίγμα

οργανικών διαλυτών. Οι βασικοί παράγοντες για τους οποίους τα μελάνια αποτελούν ειδικά απόβλητα που απαιτούν διαχείριση είναι η περιεκτικότητά τους σε πτητικές οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα και μη ανανεώσιμα έλαια. [47]

ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ-ΕΚΑ 05 01 03*

Η βιομηχανία πετρελαίου παράγει μια μεγάλη ποσότητα ελαιωδών αποβλήτων τόσο από τις διαδικασίες εξόρυξης, μεταφοράς και αποθήκευσης αργού πετρελαίου, όσο και από τις διεργασίες διύλισης. Τα ελαιώδη απόβλητα που παράγονται κατά την διύλιση κατηγοριοποιούνται ως απλά λάδια ή λάσπες ανάλογα με την αναλογία νερού και στερεών εντός της ελαιώδους μήτρας. Η λάσπη αποτελεί ετερογενές υλικό με εξαιρετικά υψηλό ιξώδες και περιέχει υψηλό ποσοστό στερεών. Μία τυπική φυσική μορφή ιλύος πετρελαιοειδών αποβλήτων αποτελεί το σταθερό αιώρημα νερού σε λάδι. Πριν από τη διύλιση σε πετρελαϊκά προϊόντα, το αργό πετρέλαιο προσωρινά στεγάζεται σε δεξαμενές αποθήκευσης όπου έχει τάση προς διαχωρισμό σε βαρύτερους και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες πετρελαίου (PHC). Οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνήθως αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό των PHC, ενώ σε αυτούς περιλαμβάνονται αλκάνια, κυκλοαλκάνια, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, ναφθαλίνιο, φαινόλες και διάφοροι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH). Τα βαρύτερα PHC συχνά κατακάθονται μαζί με στερεά σωματίδια και νερό. Αυτό το ανομοιογενές μίγμα PHC, στερεών, μετάλλων και νερού που εναποτίθεται στον πυθμένα της δεξαμενής αποτελεί την ελαιώδη ιλύ. Απομακρύνεται κατά τη διάρκεια καθαρισμού της δεξαμενής και αποστέλλονται για περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση. [48, 49, 50]

ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ-ΕΚΑ 02 03 09

Το απόβλητο προέρχεται από την παραγωγική διαδικασία ελληνικής καπνοβιομηχανίας. Η τυπική δομή μίας μονάδας παραγωγής τσιγάρου περιλαμβάνει την επεξεργασία του καπνού, την κατασκευή των φίλτρων, την σιγαροποίηση ανάλογα με τους διαφορετικούς τύπους και το πακετάρισμα. Στο στάδιο της επεξεργασίας του καπνού πραγματοποιείται το blending των διαφορετικών ποικιλιών καπνόφυλλων, η κοπή για την απόκτηση μορφής ίνας, η ξήρανση σε ποσοστό υγρασίας που να επιτρέπει την σιγαροποίηση.

Στο πλήθος των χημικών ουσιών που περιλαμβάνονται στον καπνό ανήκουν και οι ακόλουθες: ακεταλδεΐδη, 2-νιτροπροπάνιο, υδροκυάνιο, κατεχόλες, βαρέα μέταλλα (σίδηρο, κάδμιο, νικέλιο, χρώμιο, κ.λπ.), φλουορανθένια, οξειδία αζώτου, κινόνες, πολυάριθμες πτητικές ενώσεις (αλκοόλες, κινόνες, αμίνες, αλδεΐδες), ανόργανα άλατα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, νιτροζαμίνες, N-

ετεροκυκλικές αμίνες, ραδιενεργά στοιχεία (πολώνιο-210, μόλυβδος-210 και ραδόνιο), βενζόλιο και μικρού μεγέθους ανθρακούχα σωματίδια. [51, 52]

ΖΥΜΩΣΙΜΟ ΚΛΑΣΜΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (FORBI)-ΕΚΑ 20 01 08

Το απόβλητο προέρχεται από το ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων που συλλέχθηκε από 230 νοικοκυριά του δήμου Χαλανδρίου (ευρωπαϊκό πρόγραμμα Waste4Think, Horizon 2020) και υποβλήθηκε σε διαδικασία προεπεξεργασίας αποτελούμενη από την ξήρανση και τον τεμαχισμό της πρώτης ύλης. Το **FORBI** (**F**ood **R**esidue **B**iomass product) αποτελεί το τελικό προϊόν της προεπεξεργασίας και χαρακτηρίζεται από σημαντικά μειωμένο όγκο σε σχέση με τον αρχικό όγκο των απορριμμάτων, ενώ παράλληλα προσφέρει τη δυνατότητα αποθήκευσης χωρίς την αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

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. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν κυρίως πρότυπα για στερεά ανακτώμενα καύσιμα καθώς και πρότυπα για χαρακτηρισμό αποβλήτων, αφού στην μελετάται η δυνατότητα αξιοποίησής των αποβλήτων είτε ως εναλλακτικό καύσιμο είτε ως εναλλακτική πρώτη ύλη. [55,56,57] Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι παράμετροι που εξετάστηκαν καθώς και τα αντίστοιχα πρότυπα ανάλυσης που ακολουθήθηκαν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Παράμετρος	Πρότυπο ανάλυσης
Υγρασία με απόσταξη	ASTM D95 / EN 15414-3:2011[64]
Τέφρα	EN 15403 [61]
Πτητικά	EN 15402 [60]
Φαινόμενη πυκνότητα	EN 15401 [59]
Θερμογόνος δύναμη	CEN/TS 16023 / EN 15400:2011[58]
Μέταλλα(As, Cd,Co,Cr,Cu,Hg,K,Mn,Na,Ni,P,Pb,Sb,Tl,V,Zn)	EPA 200.7[65]
F, Cl, S	EPA 9056A / EN 15408:2011[63]
C,H,N	EN 15407:2011[62]
O	ISO 16993[66]
pH (10% υδατικό δ/μα)	EPA 9045D
Ολικός οργανικός άνθρακας	EN 13137
Flash Point	ASTM D92

3.1.1 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΤΕΤΡΑΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο τετραμερισμός πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 15002. 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

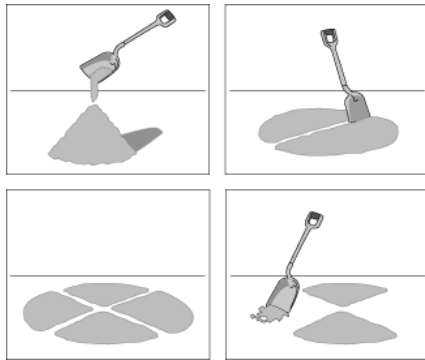
χονδρόκοκκα αδρανή μεγίστου κόκκου 3/8 in (9,5 mm) και για λεπτόκοκκα αδρανή η διαδικασία να γίνεται χειροκίνητα. Κατά την προκατεργασία των εργαστηριακών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τεχνικές.

Κατά τον μηχανικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκαν τετραμεριστήρες της Controls (riffle splitters, εικόνα 7) 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.



ΕΙΚΟΝΑ 8. ΤΕΤΡΑΜΕΡΙΣΤΗΡΕΣ ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΛΗΤΑ ΑΝΟΙΓΜΑΤΑ

Ο χειροκίνητος διαχωρισμός (Εικόνα 8) 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. Ακολουθώντας 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.



ΕΙΚΟΝΑ 9. ΧΕΙΡΟΚΙΝΗΤΟΣ ΤΕΤΡΑΜΕΡΙΣΜΟΣ

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ

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.



ΕΙΚΟΝΑ 10. SHIEVE SHAKER AS 200

ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ

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



ΕΙΚΟΝΑ 11. CUTTING MILL SM 300

3.1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Ο προσδιορισμός της υγρασίας για τα οργανικά απόβλητα πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D95. Το δείγμα υπό ανάλυση θερμαίνεται παρουσία ισοοκτανίου, το οποίο συναποστάζει 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:

Όγκος νερού στην παγίδα, ml

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

Βάρος δείγματος, g

3.1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ 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. [67]

3.1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΟΠΤΙΚΗ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (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°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 και την χρήση flux και lithium borate (LiM/LiT/LiBr). [68, 69]



ΕΙΚΟΝΑ 12. ΣΥΣΚΕΥΗ ΣΥΝΤΗΣΗΣ CLAISSE FLUXER

3.1.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

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 CO₂ 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 CO₂. 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 CO₂. 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:

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

[70]

3.1.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΚΑΥΣΗ (F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

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 ιονταλλαγής 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 δείγματος και προτύπων. Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιείται με

μέτρηση των εμβαδών των κορυφών και σύγκριση αυτών με την καμπύλη γραμμικότητας συγκεκριμένων προτύπων. [71]

3.1.7 ΤΕΦΡΑ

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 ± 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

[61]



ΕΙΚΟΝΑ 13. ΚΛΙΒΑΝΟΣ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗΣ MODEL L/5/13/B180, NABERTHERM

3.1.8 ΠΤΗΤΙΚΑ

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 ± 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, η (%) περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία

[60]

3.1.9 ΑΝΩΤΕΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

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 τιμεντοβιομηχανίες.

Ως ανωτέρα 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 κατωτέρα 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 θερμογόνος δύναμη. Τα αποτελέσματα δίνονται σε Kcal/Kg. [72]



ΕΙΚΟΝΑ 14. ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΟ C6000 GLOPP2/10, IKA-WERKE

3.1.10 ΦΑΙΝΟΜΕΝΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

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]

3.1.11 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)

Για την ανίχνευση οργανικών ουσιών στα δείγματα των αποβλήτων εφαρμόζεται ανάλυση με αέριο χρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή μάζας.

Πραγματοποιείται εκχύλιση του αποβλήτου με εξάνιο σε διάλυμα 10 % (περίπου 40mL εξάνιο, ανάλογα με την προσροφητικότητα του δείγματος). Το φέρον αέριο από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Το δείγμα (εκχύλισμα) εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης διαμέσου μιας ελαστικού διαφράγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα καταγράφονται από καταγραφικό. Ο χρωματογράφος είναι άμεσα συνδεδεμένος με φασματοόμετρο μαζών (MS). Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζεται το μοριακό βάρος της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.

3.1.12 ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με βάση τροποποιημένη την μέθοδο που περιγράφεται στο πρότυπο ASTM D92 σε στερεά δείγματα και λάσπες μέσω συσκευής μέτρησης σημείου ανάφλεξης ανοιχτού τύπου.

3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

Η αξιολόγηση της συμβατότητας / αντιδραστικότητας των αποβλήτων βασίστηκε πρότυπο ASTM D 5058. Οι αναλύσεις ελέγχου συμβατότητας που περιγράφονται στο πρότυπο αυτό αφορούν υγρά, ημιστερεά, στερεά απόβλητα και υδαρείς λάσπες και διακρίνονται σε τρεις επιμέρους πρακτικές. Την δοκιμή ανάμιξης δύο αποβλήτων (A), την δοκιμή αντίδρασης με τριεθυλαμίνη (B) και την δοκιμή συμβατότητας του αποβλήτου με το νερό (C). Ο σκοπός εφαρμογής τους είναι η προκαταρκτική αξιολόγηση πιθανών επικίνδυνων αντιδράσεων ή η συμπληρωματική των ποσοτικών αναλυτικών τεχνικών για τον καθορισμό της σύστασης και της συμβατότητας των αποβλήτων. Αποτελούν δηλαδή ποιοτικές ή ημιποσοτικές δοκιμές που έχουν αναπτυχθεί βάσει των κλασικών ποιοτικών και ποσοτικών τεχνικών προκειμένου να παρέχουν αποτελεσματικά συγκεκριμένες πληροφορίες για την ταυτοποίηση, την συμβατότητα κατά την επεξεργασία και την ασφάλεια κατά τον χειρισμό των προς εξέταση αποβλήτων (screening).

Για την αξιολόγηση των αποβλήτων εφαρμόστηκαν οι πρακτικές A και C. Οι πειραματικές τους διαδικασίες περιγράφονται στη συνέχεια.

Συμβατότητα μεταξύ αποβλήτων (πρακτική Α)

Για την δοκιμή συμβατότητας κατά την ανάμιξη αποβλήτων, διεξάγεται προκαταρκτικός έλεγχος σε δοκιμαστικό σωλήνα αναμιγνύοντας 1 ή 2 mL από κάθε απόβλητο σε δοκιμαστικό σωλήνα έτσι ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος ανάμιξης αποβλήτων που αντιδρούν ακαριαία και βίαια. Θεωρείται πρώτο απόβλητο εκείνο που βρίσκεται ήδη στην δεξαμενή αποθήκευσης ή μονάδα επεξεργασίας και δεύτερο εκείνο που πρόκειται να προστεθεί. Η δοκιμή πραγματοποιείται σε ποτήρι ζέσεως των 500mL εξασφαλίζοντας ότι μετά την ανάμιξη ο συνολικός όγκος των δύο αποβλήτων δεν θα υπερβαίνει τα 300mL. Τοποθετούνται στο ποτήρι ζέσεως 150mL αντιπροσωπευτικού δείγματος του πρώτου αποβλήτου, ή όγκος ανάλογος της προσδοκώμενης ανάμιξης στην βιομηχανική κλίμακα προκειμένου να ικανοποιείται η απαίτηση του συνολικού όγκου. Καταγράφεται η θερμοκρασία με θερμόμετρο υψηλής ακρίβειας το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται. Προστίθεται σταδιακά σε δόσεις το δεύτερο απόβλητο με προτεινόμενο ρυθμό 1mL/s. Ο όγκος της κάθε δόσης καθορίζεται με βάση την αναλογία των όγκων των αποβλήτων στην βιομηχανική κλίμακα ως εξής:

$$V_{\text{δόσης}} = V_{\text{1ου αποβλήτου στο ποτήρι}} \cdot \left(\frac{\text{όγκος 1ου αποβλήτου στην δεξαμενή}}{\text{όγκος 2ου αποβλήτου στην δεξαμενή}} \right)$$

Αν κατά την προσθήκη του δεύτερου αποβλήτου παρατηρηθεί οποιαδήποτε αντίδραση, διακόπτεται η δοκιμή και καταγράφονται οι παρατηρήσεις. Αν μετά την προσθήκη όλου του όγκου δεν παρατηρηθεί καμία φυσική ή χημική μεταβολή, πραγματοποιείται επαρκής ανάδευση, μετράται η θερμοκρασία και η τιμή συγκρίνεται με την θερμοκρασία που καταγράφηκε πριν την έναρξη της προσθήκης. Στις παρατηρήσεις που καταγράφονται περιλαμβάνονται:

- ✓ Παραγωγή θερμότητας / βίαιη αντίδραση
- ✓ Παραγωγή αερίου, καπνού, σκόνης / αναθυμιάσεις
- ✓ Σχηματισμός στοιβάδων / καθίζηση
- ✓ Πολυμερισμός
- ✓ Αύξηση ιξώδους
- ✓ Γαλακτωματοποίηση
- ✓ Αφρισμός
- ✓ Διόγκωση
- ✓ Στερεοποίηση
- ✓ Βίαιη διασπορά υγρής φάσης (spattering)

Αν δεν παρατηρηθούν αντιδράσεις, η δοκιμή χαρακτηρίζεται επιτυχής και τα απόβλητα συμβατά στις συνθήκες αυτές. Πρακτικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έως τελικού όγκου 50mL για αναλογίες 1:1, 1:4, 4:1.

Συμβατότητα με το νερό (πρακτική C)

Η πρακτική C προσδιορίζει την πιθανότητα έντονης παραγωγής θερμότητας ή βίαιης ανεπιθύμητης αντίδρασης κατά την επαφή του αποβλήτου με το νερό καθώς και τον ποιοτικό προσδιορισμό της αναμιξιμότητας και της διαλυτότητάς του με το νερό. Αρχικά, το δείγμα φέρεται σε θερμοκρασία δωματίου, σε όποιες περιπτώσεις κρίνεται απαραίτητο. Καταγράφεται η ακριβής θερμοκρασία του νερού. Τοποθετούνται 10 mL νερού σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται 1 mL αποβλήτου. Το μίγμα αναδεύεται και παρατηρούνται τυχόν φυσικές και χημικές μεταβολές. Αν διαπιστωθεί βίαιη αντίδραση, παραγωγή αερίου, αναθυμιάσεις, αφρισμός, η δοκιμή διακόπτεται, το απόβλητο χαρακτηρίζεται μη συμβατό με το νερό και η δοκιμή ανεπιτυχής. Αν δεν παρατηρηθεί αντίδραση, τοποθετείται θερμομότρο στον δοκιμαστικό σωλήνα και καταγράφεται η θεοκρασία. Ορισμένες αντιδράσεις παρουσιάζουν λανθάνουσα περίοδο ή επιταχύνονται με τον χρόνο, επομένως το μίγμα αφήνεται για 10 min και καταγράφονται εκ νέου θερμοκρασία και τυχόν παρατηρήσεις. Σε περίπτωση που η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι αμελητέα και δεν υπήρξε κάποια χημική μεταβολή, το απόβλητο κρίνεται συμβατό με το νερό. Σημειώνονται, τέλος, οπτικές παρατηρήσεις σχετικά με την αναμιξιμότητα και την πυκνότητα του αποβλήτου σε σχέση με το νερό.

Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε επιπλέον με έναν πολικό (ακετόνη) και έναν μη πολικό (τολουόλιο) οργανικό διαλύτη. Η συμβατότητα με το νερό μελετήθηκε επίσης για τις διαφορετικές αναλογίες μίγματος δύο αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πρακτική A. [73]

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1.1 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η επιλογή των αποβλήτων-υλικών προς χαρακτηρισμό έγινε λαμβάνοντας υπόψη κάποια από τις ακόλουθες παραμέτρους ή συνδυασμό τους:

- ✓ πρόκληση αύξησης θερμοκρασίας στο σωρό προσωρινής αποθήκευσης
- ✓ μεγάλο ρεύμα εισερχόμενου αποβλήτου
- ✓ χαμηλή θερμοκρασία ανάφλεξης
- ✓ βασικό υλικό για την παραγωγή εναλλακτικού καυσίμου

Αρχικά, με σκοπό να επαληθευτεί ο τρόπος υπο-δειγματοληψίας των εργαστηριακών δειγμάτων και να εξεταστεί η ομοιογένεια του αποβλήτου, από κάθε δείγμα παραλήφθηκαν τρία υποδείγματα για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χαρακτηρισμού. Κάθε υποδείγμα αναλύθηκε ως ανεξάρτητο δείγμα προκειμένου να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια και η ακρίβεια της μέτρησης. Πραγματοποιήθηκε το σύνολο των αναλύσεων που ορίζουν οι προδιαγραφές για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή εναλλακτικού καυσίμου, καθώς επίσης και ανίχνευση οργανικών ουσιών στα προς μελέτη υλικά.

Παρατίθενται οι συγκεντρωτικοί πίνακες των μετρήσεων χαρακτηρισμού με τον μέσο όρο των 3 υποδειγμάτων για κάθε παράμετρο. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανίχνευση οργανικών ενώσεων με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας για τα είδη αποβλήτων των οποίων η φύση και η ποσότητα των δειγμάτων επέτρεπε την διεξαγωγή της ανάλυσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ, ΤΕΦΡΑΣ, ΠΤΗΤΙΚΩΝ, ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ, ΡΗ, ΙΟΝΤΩΝ

Ρεύμα Αποβλήτου		Υγρασία (%)	Τέφρα (%)	Πτητικά (%)	GCV (Kcal/Kg)	NCV (Kcal/Kg)	pH	Cl (%)	F (mg/kg)	SO ₄ (%)
ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ -ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	28,7	14,3	52,6	6034	5570	6,4	0,32	190	0,737
	STD	0,3	1,2	2,8	136,9	135,7	0,1	0,1	80,1	0,1
	%RSD	0,9	8,1	5,4	2,3	2,4	1,6	28,1	42,1	15,3
ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ - ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	1,2	32,6	61,4	4473	4196	9,3	0,1	333	0,1
	STD	0,3	1,4	2,7	42,5	52,3	0,1	0,0	68,0	0,0
	%RSD	24,7	4,3	4,4	1,0	1,2	0,6	2,5	20,4	18,3
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ - ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	1	63,8	37,2	3585	3382	8,7	0,06	605	0,16
	STD	0	0	1	154	145	0	0	567	0
	%RSD	10	0,1	1,5	4,3	4,3	0,7	8,3	93,8	96,7
ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ - ΕΚΑ 16 02 16	AVR	1,4	11,9	77	6368	5999	7,43	0,60	3950	0,1
	STD	0	1	1	99	95	0	0	6108	0
	%RSD	31,1	4,8	0,8	1,5	1,6	0,8	14,2	154,6	4,9
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ I - ΕΚΑ 08 01 11*	AVR	nd	30,5	69,4	4318	4030	6,33	0,05	77,3	2,86
	STD	nd	0,3	1,6	2,3	3,5	0,1	0,0	33,8	0,1
	%RSD	nd	0,8	2,3	0,1	0,1	0,9	6,1	43,7	4,2
ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ - ΕΚΑ 08 03 14*	AVR	nd	3,5	90,7	5091	4741	4,3	1,4	50,6	0,3
	STD	nd	0,8	0,8	345	336	0	0	4	0
	%RSD	nd	21,6	0,9	6,8	7,1	1,4	9,3	8,6	11,2
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II - ΕΚΑ 08 01 11*	AVR	3,17	23,07	75,37	4308	4011	8,10	0,05	440	2,71
	STD	0,2	0,7	1,0	232,6	221,3	0,0	0,0	85,6	0,7
	%RSD	7,3	2,9	1,4	5,4	5,5	0,0	5,2	19,5	26,1
ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ - ΕΚΑ 02 03 09	AVR	10,2	12,5	66,5	3772	3504	5,9	0,3	62,9	0,7
	STD	0,2	0,3	0,7	58,1	28,3	0,0	0,0	3,9	0,0
	%RSD	2,0	2,0	1,0	1,5	0,8	0,0	8,7	6,2	4,0
ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ - ΕΚΑ 05 01 03*	AVR	20,03	47,77	42,03	2616	2317	7,80	0,06	54,03	0,89
	STD	0,2	0,6	2,6	258,8	239,7	0,0	0,0	3,2	0,0
	%RSD	1,2	1,3	6,3	9,9	10,3	0,0	10,5	5,9	3,0

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (MG/KG)

Ρεύμα Αποβλήτου		As+Co+Cr+Cu+Sb+Pb+Mn+Ni+V (mg/Kg)	Hg+Cd+Tl (mg/Kg)
ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ -ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	4678	66,1
	STD	-	-
	%RSD	-	-
ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ - ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	283	4,1
	STD	59,6	0,00
	%RSD	21,1	0,0
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ - ΕΚΑ 15 02 02*	AVR	408	4,1
	STD	43,2	0,0
	%RSD	10,6	0,0
ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ - ΕΚΑ 16 02 16	AVR	3445	4,5
	STD	1098	0,65
	%RSD	31,9	14,5
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ I - ΕΚΑ 08 01 11*	AVR	47,3	4,1
	STD	14,7	0,00
	%RSD	31,0	0,0
ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ - ΕΚΑ 08 03 14*	AVR	2199	4,1
	STD	93,0	0,0
	%RSD	4,2	0,0
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II - ΕΚΑ 08 01 11*	AVR	123	4,10
	STD	9,67	0,00
	%RSD	7,9	0,0
ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ - ΕΚΑ 02 03 09	AVR	898	4,2
	STD	70,9	0,2
	%RSD	7,9	5,6
ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ - ΕΚΑ 05 01 03*	AVR	1328,6	4,10
	STD	143,9	0,01
	%RSD	10,8	0,1

Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η πιστότητα (%RSD=%CV) των μετρήσεων με όρους επαναληψιμότητας είναι μικρότερη από 10 %, για το 80% των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν συνολικά (Πίν. 5 & 6). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πιστότητα που προδιαγράφεται στην Υπουργική Απόφαση (Γ1 (δ)/ΓΠ οικ. 67322) για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης είναι 10%, τα αποτελέσματα των μετρήσεων κρίνονται ικανοποιητικά δεδομένου ότι τα υπό εξέταση δείγματα είναι απόβλητα και εξ ορισμού εμφανίζουν μεγάλη ανομοιογένεια. Η πιστότητα μπορεί να περιγραφεί ως η ποσότητα που μετρά τη διασπορά (dispersion) των αποτελεσμάτων όταν η αναλυτική μεθοδολογία επαναλαμβάνεται σε ένα δείγμα. Συνεπώς, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε δηλαδή το πλάνο δειγματοληψίας του αποβλήτου, η προετοιμασία και προκατεργασία του εργαστηριακού δείγματος και η αναλυτική μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων.

Τα ευρήματα που προκύπτουν από την ανάλυση με GC/MS συνάδουν με την προέλευση των αποβλήτων. Σε όλα τα δείγματα ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη οργανικών συστατικών όπως dimethylphenol, n-tetradecane, n-pentadecane, n-hexadecane, n-heptadecane που σύμφωνα με την βιβλιογραφία εντοπίζονται σε πλήθος εμπορικών προϊόντων όπως λιπαντικά, γράσα, καύσιμα, πλαστικοποιητές, πρόσθετα χρωμάτων κ.α. Στις **σκόνες χρωμάτων** ανιχνεύτηκαν αλειφατικές αμίνες (tributylamine) σταθεροποιητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για να επιταχύνουν την συμπύκνωση και τον πολυμερισμό ολιγομερών προς την παραγωγή προϊόντων μεγάλης μοριακής μάζας, φαινολικά παράγωγα (dimethylphenol, dimethylethylphenol) που χρησιμοποιούνται για στην παραγωγή συντηρητικών ελαίων. Στις **λάσπες μελανιών** εντοπίστηκαν επιβραδυντικά φλόγας (tributyl phosphates) που δρουν ενισχύοντας την μη πτητικότητα των VOCs, ενώσεις που χρησιμοποιούνται για επιμήκυνση της πολυμερικής αλυσίδας και αύξηση του ιξώδους σε προϊόντα που προορίζονται για επικαλύψεις και αρωματικές ενώσεις (diiscyanato methyl benzene). Στα **απόβλητα φίλτρων** ανιχνεύτηκαν ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή λιπαντικών μιγμάτων για βιομηχανική χρήση (n-butyl-myristate). Μίγματα λιπαρών οξέων που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά στην βιομηχανία αλουμινίου ανιχνεύτηκαν στα **φίλτρα θερμής έλασης** (octadecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid). Τέλος, στα απόβλητα **πολυουρεθάνης** ανιχνεύτηκαν συνήθη συστατικά αλκοολούχων πλαστικοποιητών (dimethyl nonanol), κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους και αρωματικά καρβοξυλικά οξέα (benzene dicarboxylic acid). Δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη μη αναμενόμενων οργανικών ουσιών δεδομένης της προέλευσης των αποβλήτων. [74]

4.1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ FORBI

Παρόλο που το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI) δεν αποτελεί επικίνδυνο απόβλητο, όπως τα υπόλοιπα στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται στο πλαίσιο της μελέτης πιθανών σταθερών ροών αποβλήτων που μπορούν να υποκαταστήσουν συμβατικά καύσιμα στην παραγωγή τσιμέντου.

Η ξήρανση και ο τεμαχισμός του συλλεγόμενου απορρίμματος διήρκεσε από 5 έως 9 ώρες, μέχρις ότου η υγρασία του υλικού να φτάσει σε επίπεδο μικρότερο από 10% κ.β. Η κοκκομετρία στο ως έχει δείγμα προσδιορίστηκε μικρότερη από 4mm. Για την διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε μείωση μεγέθους του δείγματος κάτω από 1mm. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων αναλύθηκαν συνολικά τέσσερα υποδείγματα, ώστε να επιβεβαιωθεί η ομοιογένεια του FORBI. Πραγματοποιήθηκαν άμεση και στοιχειακή ανάλυση, ανάλυση βαρέων μετάλλων, κατώτερα θερμογόνος δύναμη NCV, ανωτέρα θερμογόνος δύναμη GCV και φαινόμενη πυκνότητα. Κατά την άμεση ανάλυση προσδιορίζεται η υγρασία, η τέφρα, τα πτητικά και ο μόνιμος άνθρακας. Ο μόνιμος άνθρακας προσδιορίζεται υπολογιστικά αφαιρώντας από την συνολική περιεκτικότητα του δείγματος την περιεκτικότητα της τέφρας και των πτητικών. Ο προσδιορισμός της στοιχειακής ανάλυσης περιλαμβάνει άνθρακα (C), οξυγόνο (O), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S) και χλώριο (Cl). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων και η σύγκρισή τους τόσο με συμβατικά όσο και με άλλα εναλλακτικά καύσιμα παρατίθενται στους Πίνακες 6,7,8. Τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα των SRF, RDF και Coal μετατράπηκαν σε ξηρή βάση σύμφωνα με το ISO 16993 για την καλύτερη σύγκρισή τους με το FORBI. [75, 76, 77]

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ FORBI, SRF, RDF, COAL, PETROLEUM COKE (*ΣΕ ΞΗΡΗ ΒΑΣΗ)

	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)*	Πτητικά (%)*	Μόνιμος άνθρακας (%)*
FORBI -1	1,3	8,0	76,5	15,5
FORBI -2	1,4	8,3	75,3	16,4
FORBI -3	1,1	8,1	76,0	15,9
FORBI -4	1,3	8,7	78,1	13,2
SRF	3,0	11,4	82,1	6,5
RDF	30,4	23,3	66,2	10,5
Coal	6,2	12,2	35,2	52,7
Petroleum coke	7	0,7	12,1	87,4

Από τον Πίνακα 6 φαίνεται ότι το FORBI παρουσιάζει μεγάλη ομοιογένεια, συνεπώς ο ξηραντήρας/τεμαχιστής, καθώς και το πρωτόκολλο δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε κρίνονται αποτελεσματικά. Η φαινόμενη πυκνότητα του FORBI μετρήθηκε 690Kg/m³ ενώ του SRF και απόβλητων συσκευασίας είναι 120Kg/m³ και 42Kg/m³ αντίστοιχα. Οι μέσοι όροι υγρασίας (1,3%κ.β), τέφρας (8,3%κ.β) και πτητικών (76,5%κ.β) του είναι συγκρίσιμες με αυτές του SRF[75, 78].

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, NCV, GCV - FORBI, SRF, RDF, COAL, PETROLEUM COKE ΣΕ ΞΗΡΗ ΒΑΣΗ

Υλικό	C (%)	H(%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cl (%)	NCV (MJ/Kg)	GCV (MJ/Kg)
Forbi-1	47,9	6,16	2,29	0,16	33	0,53	18,38	19,65
Forbi-2	48,3	6,24	2,28	0,13	34,3	0,45	18,09	19,37
Forbi-3	48,4	6,26	2,31	0,15	34,2	0,55	18,13	19,42
Forbi-4	48,7	6,26	2,3	0,13	33,9	0,49	18,03	19,32
SRF	41,8	5,46	0,03	0,07	-	0,02	12,28	13,40
RDF	40,4	4,89	1,41	0,46	-	0,36	20,26	21,26
Coal	70,7	4,48	1,28	1,81	-	0,30	28,50	29,42
Petroleum coke	68,12	3,63	1,94	4,73	20,5	-	34,38	-

Η περιεκτικότητα σε χλώριο είναι υψηλή (0,45-0,55)%κ.β άλλα αναμενόμενη λόγω της προέλευσης του υλικού. Ικανοποιητικές είναι οι τιμές της ανωτέρας (19,44 KJ/kg) και κατωτέρας θερμογόνου δύναμης (18,14 KJ/Kg). Επιπλέον, η περιεκτικότητα του FORBI σε S είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των συμβατικών καυσίμων, Πίνακας 7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΞΗΡΗ ΒΑΣΗ

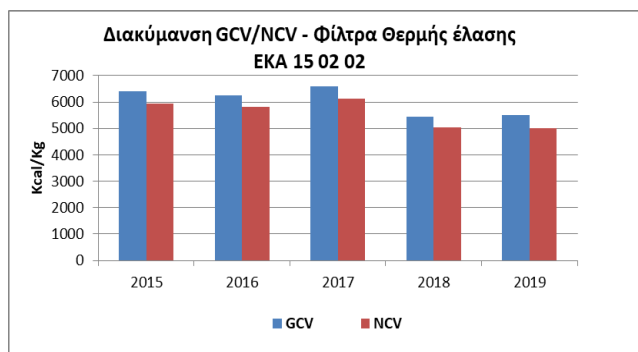
Παράμετρος	FORBI-1	FORBI-2	FORBI-3	Forbi-4	SRF	RDF	Coal	PC
Sb (mg/Kg)	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	-	-	-	-
As (mg/Kg)	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	0,01	2,1	12	-
Cd (mg/Kg)	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	0,05	0,3	0,07	-
Cr (mg/Kg)	4,43	4,50	4,07	4,23	4,50	25,20	14,00	25
Co (mg/Kg)	2,51	<2,00	<2,00	<2,00	-	-	-	30
Cu (mg/Kg)	7,76	7,10	6,79	7,51	6,40	66,30	13,60	-
Pb (mg/kg)	15,0	11,4	11,0	11,5	1,0	71,2	13,8	15
Mn (mg/Kg)	21,6	21,6	21,5	22,2	39,6	164,0	207,0	50
Ni (mg/Kg)	6,2	5,9	5,9	6,2	-	-	-	250
Hg (mg/Kg)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,07	0,19	0,3	-
Tl (mg/Kg)	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<0,1	<0,1	0,3	-
V (mg/Kg)	<2,0	<2,00	<2,00	<2,00	-	-	-	250
Zn (mg/Kg)	21,7	22,0	19,0	22,1	10,8	1970,0	5,6	-
K (mg/Kg)	16516	15860	15735	15006	92	3454	1845	-
Na (mg/Kg)	4636	3901	3910	3738	247	5362	868	-
P (mg/Kg)	2972	3740	2892	3302	-	-	-	-
Sum (As+Co+Cr+Cu+Sb+Pb +Mn+Ni+V)(mg/Kg)	57,4	50,5	49,3	51,6	51,6	329	261	620

Το άθροισμα των βαρέων μετάλλων στο FORBI είναι χαμηλότερο από τα υπόλοιπα καύσιμα του Πίνακα 8, εντούτοις η περιεκτικότητα του Κ είναι σχεδόν δέκα φορές μεγαλύτερη από τον άνθρακα (Coal). Σημειώνεται επίσης χαμηλότερη περιεκτικότητα του FORBI σε υδράργυρο (κατά 1/3) και σχεδόν διπλάσια περιεκτικότητα σε άζωτο σε σχέση με τον άνθρακα. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας παραγωγής κλίνκερ, τους περιορισμούς δυναμικότητας (κυρίως θερμικής του πυριμάχου του κλιβάνου και των αεριστήρων των απαερίων), τις επιπτώσεις στην παραγόμενη ποιότητα κλίνκερ καθώς και τις ατμοσφαιρικές εκπομπές τα οποία και θα ληφθούν υπόψη κατά την αξιολόγηση του FORBI.

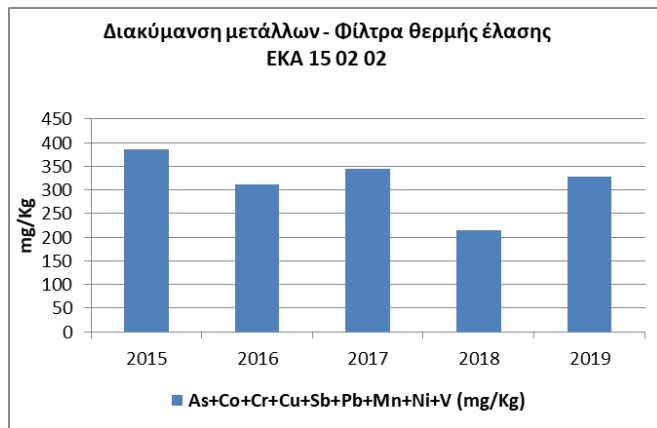
4.1.3 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Επιπλέον, θέλοντας να μελετηθεί η σταθερότητα των ρευμάτων συναρτήσει του χρόνου, επεξεργάστηκαν δεδομένα αναλύσεων σε βάθος πέντε ετών (2015-2019), όπου αυτό κατέστη δυνατό, συμπεριλαμβανομένων των αναλύσεων των δειγμάτων που χαρακτηρίστηκαν στο 4.1.1, και σχεδιάστηκαν διαγράμματα διακύμανσης των μέσω των όρων των παραμέτρων που μελετώνται ως προς το χρόνο.

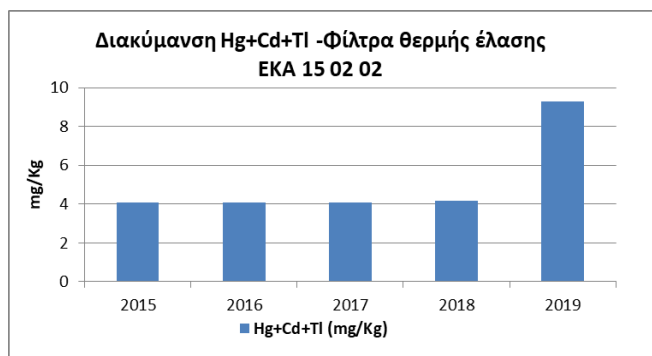
4.1.3.1 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ - ΕΚΑ 15 02 02*



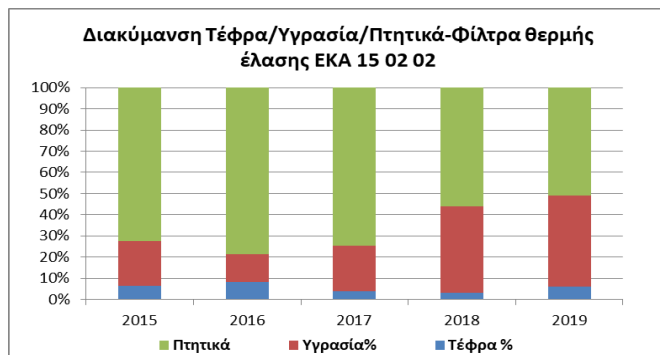
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ

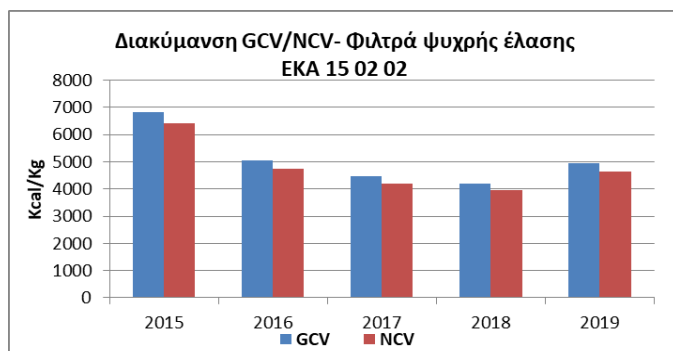


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΗΤΤΙΚΑ - ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ

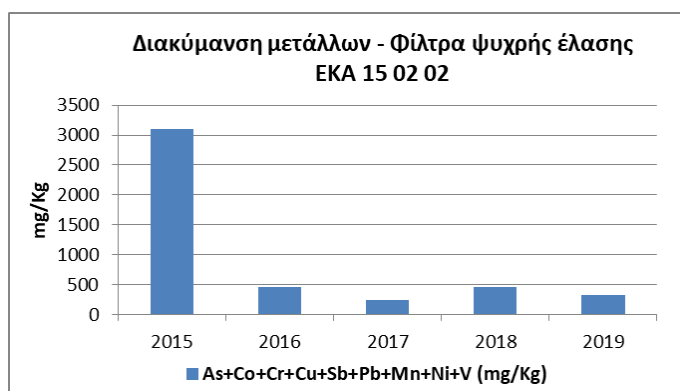
Ως προς τα φίλτρα θερμής έλασης - ΕΚΑ 15 02 02, παρατηρείται σταθερότητα του αποβλήτου ως προς το άθροισμα των βαρέων μετάλλων. Το άθροισμα των Hg, Cd και TI για το 2019 φαίνεται να αυξήθηκε κατά 100%, όμως οι απόλυτες τιμές των μετάλλων είναι πολύ μικρές και κοντά στα όρια ποσοτικοποίησης για κάθε μέταλλο, ως εκ τούτου η συγκεκριμένη μεταβολή δεν αξιολογείται σημαντική. Παρατηρείται αύξηση του ποσοστού υγρασίας για τα έτη 2018 και 2019, και ταυτόχρονα μείωση της θερμογόνου δύναμης. Η αύξηση της υγρασίας δικαιολογεί την μείωση της

θερμογόνου δύναμης. Αυτή η μεταβολή πιθανώς να οφείλεται σε κάποια αλλαγή στην παραγωγική διαδικασία του αποβλήτου.

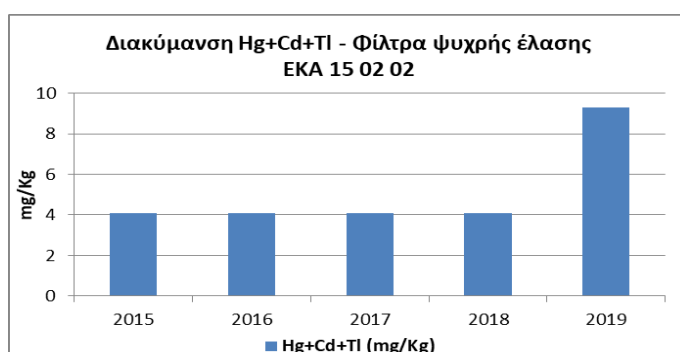
4.1.3.2 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ - ΕΚΑ 15 02 02*



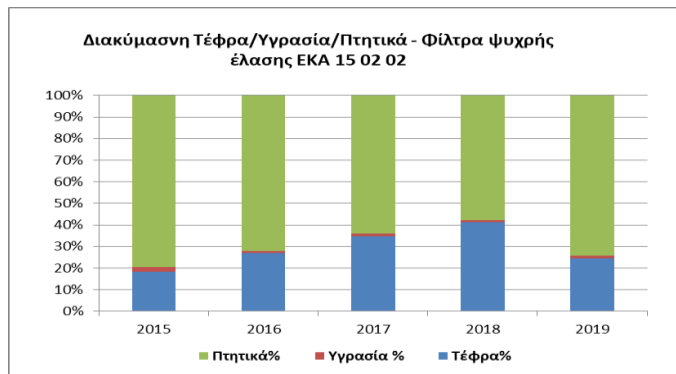
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ



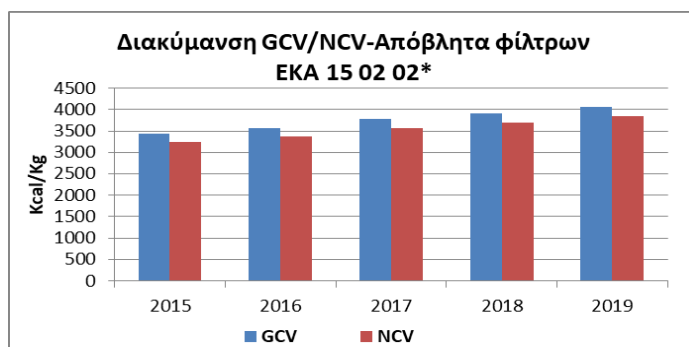
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ



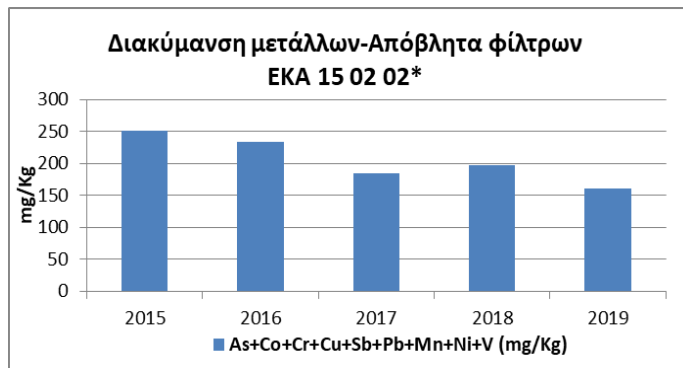
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΤΗΤΙΚΑ - ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων των φίλτρων ψυχρής έλασης - ΕΚΑ 15 02 02, για το 2015 είναι περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από τις άλλες χρονιές και οφείλεται στην παρουσία Cu. Ενδεχομένως, η συγκεκριμένη παρτίδα να περιείχε υψηλό ποσοστό ρινισμάτων χαλκού. Επιπλέον, η θερμογόνο δύναμη για το ίδιο έτος είναι περίπου 2000Kcal/Kg υψηλότερη από τις επόμενες χρονιές, εντούτοις για τα έτη 2016-2019 η τιμή της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης είναι σταθερά περίπου στα 4500Kcal/Kg. Αναφορικά με το άθροισμα των Hg, Cd και Tl για το 2019 παρατηρείται ακριβώς η ίδια συμπεριφορά με αυτή των φίλτρων θερμής έλασης και συνεπώς δεν αξιολογείται. Για το έτος 2018 παρατηρείται η μεγαλύτερη συγκέντρωση τέφρας που συνοδεύεται με την χαμηλότερη τιμή θερμογόνου, παράμετροι που συνδέονται. Τέλος ενώ τα φίλτρα θερμής και ψυχρής έλασης προέρχονται από την ίδια βιομηχανία παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα σε υγρασία (27% και 1,2% αντίστοιχα) και στην τέφρα (5% και 27% αντίστοιχα). Η διαφοροποίηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στον διαφορετικό τύπο λιπαντικού που χρησιμοποιείται βιομηχανικά για τους δύο τύπους έλασης. Στην ψυχρή έλαση χρησιμοποιείται λιπαντικό έλαιο, ενώ στην θερμή γαλάκτωμα ελαίου σε νερό ως λιπαντικό.

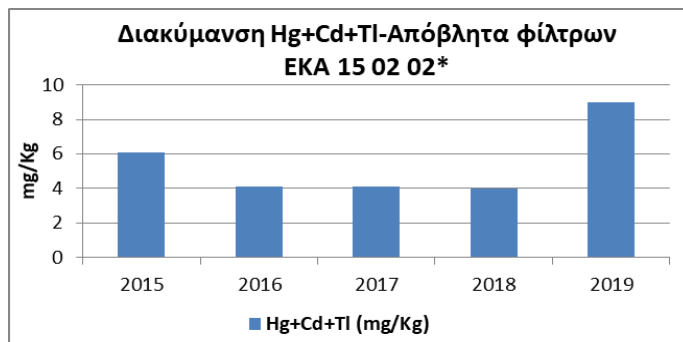
4.1.3.3 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ - ΕΚΑ 15 02 02*



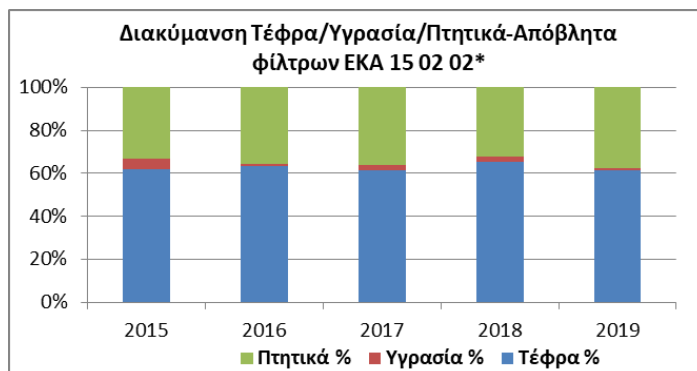
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ



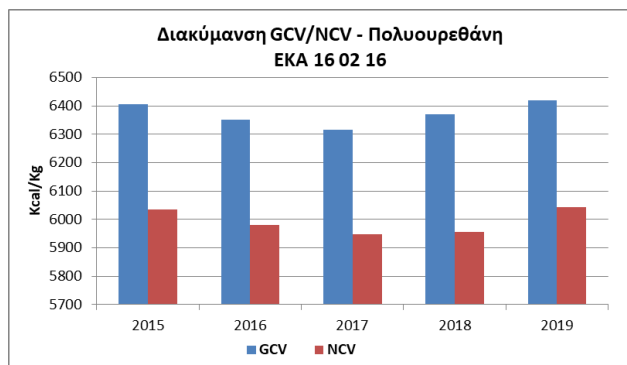
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ



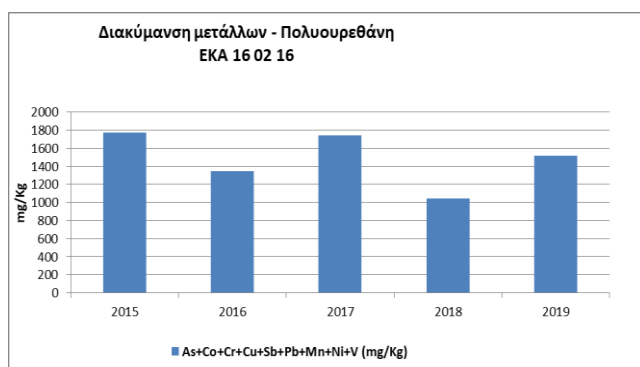
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΤΗΤΙΚΑ - ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ

Η παραγωγή για τα απόβλητα φίλτρων – ΕΚΑ 15 02 02, παρουσιάζει σταθερότητα και για τα 5 χρόνια που αξιολογήθηκε το απόβλητο. Αναφορικά με το άθροισμα των Hg, Cd και Tl για το 2019 παρατηρείται ακριβώς η ίδια συμπεριφορά με αυτή των παραπάνω αποβλήτων και συνεπώς δεν αξιολογείται.

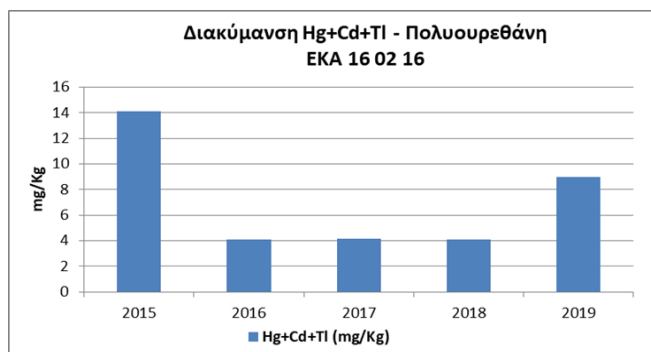
4.1.3.4 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ - ΕΚΑ 16 02 16



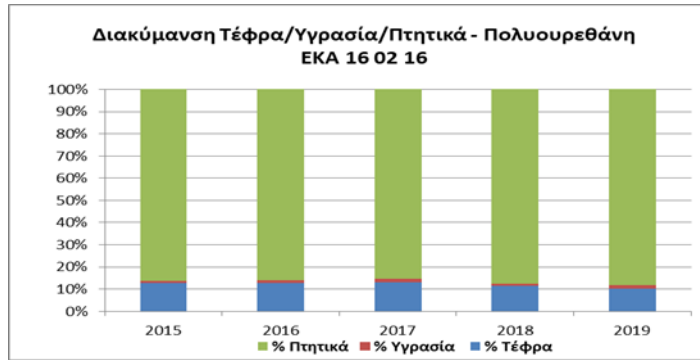
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ



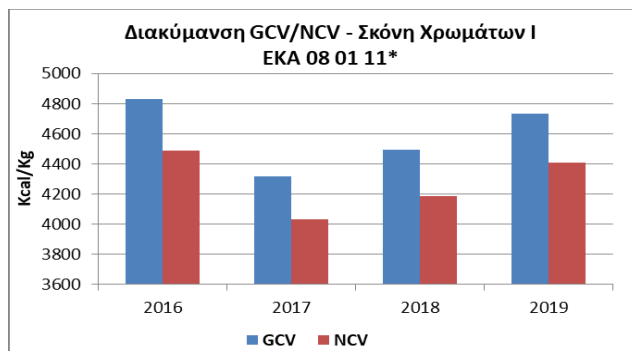
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ



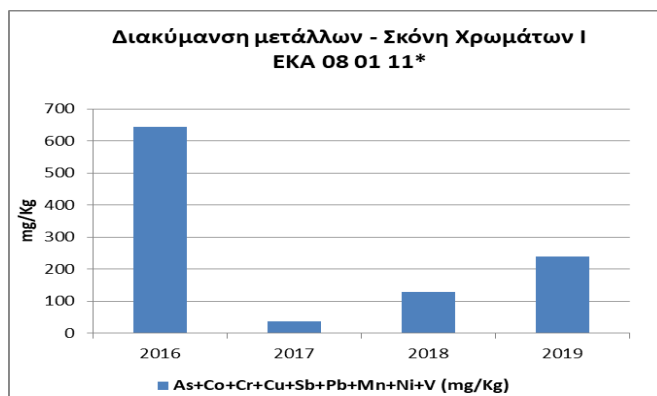
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 23. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΗΚΤΙΚΑ - ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ

Η παραγωγή για την πολυουρεθάνη– ΕΚΑ 16 02 16, παρουσιάζει σταθερότητα και για τα 5 χρόνια που αξιολογήθηκε το απόβλητο με πολύ καλή πιστότητα (<20%). Η συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία κρίνεται πολύ σταθερή.

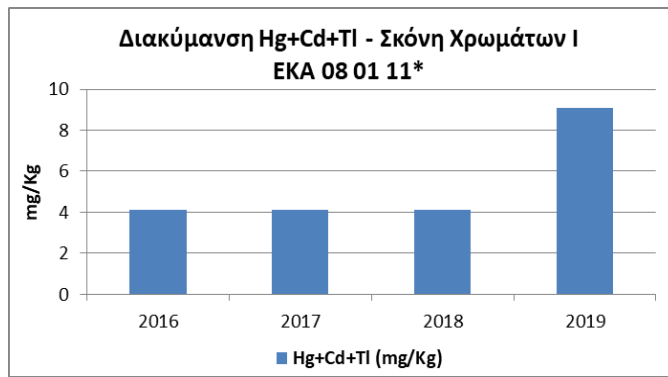
4.1.3.5 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι - ΕΚΑ 08 01 11*



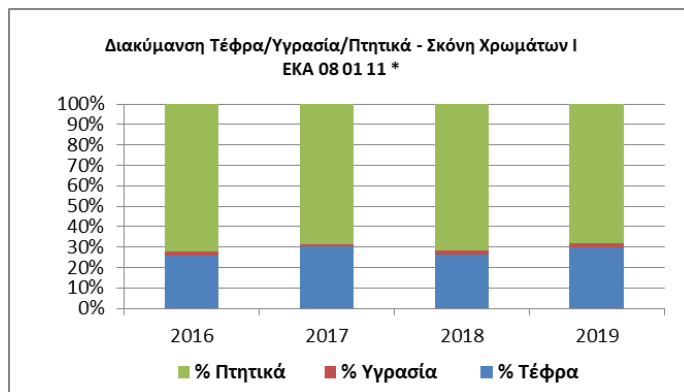
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 24. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι



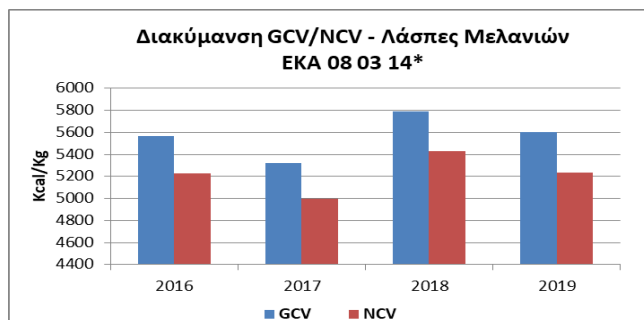
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 26. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι



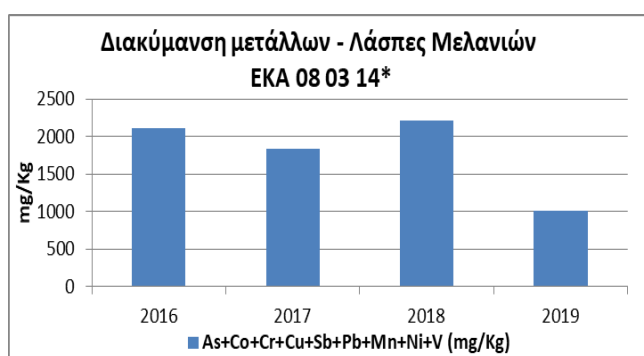
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 27. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΤΗΤΙΚΑ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι

Αν και από το διάγραμμα της θερμογόνου δύναμης για την Σκόνη χρωμάτων Ι – ΕΚΑ 08 01 11* φαίνεται να υπάρχει διακύμανση, το %RSD της θερμογόνου είναι 5,1% για 4 συναπτά έτη. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων του 2016 είναι περίπου 3 φορές υψηλότερη συγκριτικά με την μέση τιμή των υπόλοιπων χρόνων και οφείλεται κυρίως στην επίδραση Ni και Cr. Η παρουσία του χρωμίου μπορεί να αποδοθεί στο Cr₂O₃, το οποίο και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πιγμέντων. Η παρουσία του Ni πιθανόν να οφείλεται σε χρήση κίτρινου πιγμέντου ή αλλιώς NiO·Sb₂O₃·20TiO₃ (nickel titanium yellow).

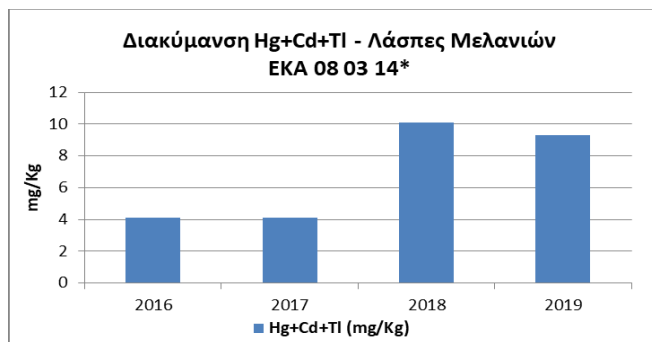
4.1.3.6 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ - ΕΚΑ 08 03 14*



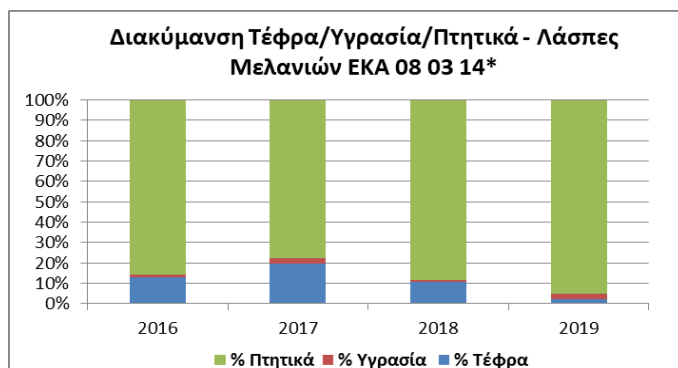
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 28. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 29. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ



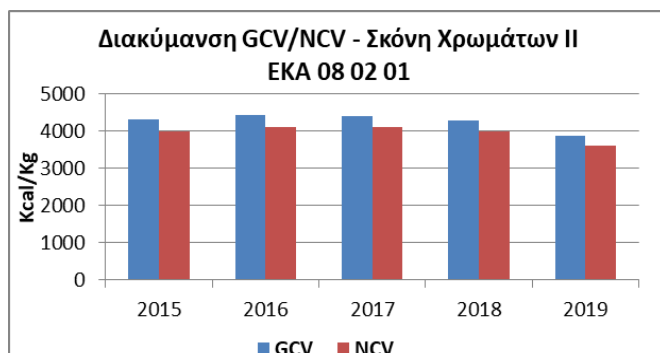
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 30. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ



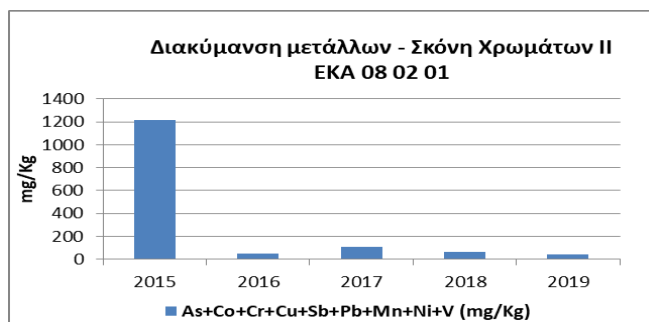
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 31. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΤΗΤΙΚΑ - ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ

Για την Λάσπη μελανιών – ΕΚΑ 08 03 14* φαίνεται να υπάρχει διακύμανση στη θερμογόνο δύναμη εντούτοις το %RSD της θερμογόνου είναι 2,4% για 4 συναπτά έτη. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων του 2019 φαίνεται να μειώθηκε κατά 50% συγκριτικά με τις υπόλοιπες χρονιές. Η συνεισφορά του Cu στο άθροισμα των βαρέων μετάλλων είναι της τάξης του 95% και για τα 4 χρόνια. Η μείωση αυτή μπορεί να είναι ένα τυχαίο γεγονός ή να άλλαξε κάτι στην πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί η συγκεκριμένη μονάδα. Αναφορικά με το άθροισμα των Hg, Cd και Tl για τα έτη 2018 και 2019 παρατηρείται αύξηση 100% εντούτοις εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλή η συγκέντρωση και κοντά στο όριο ποσοτικοποίησης των μετάλλων και συνεπώς δεν αξιολογείται.

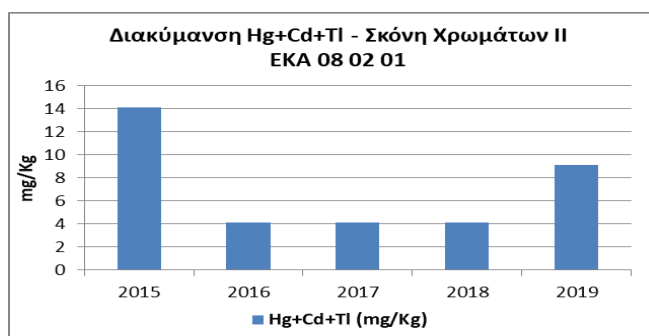
4.1.3.7 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II - ΕΚΑ 08 02 01*



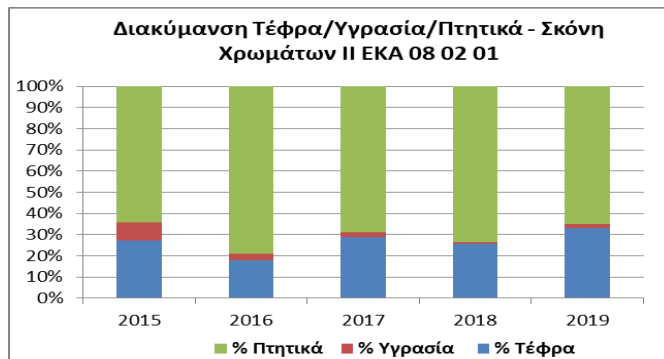
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 32. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 33. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II



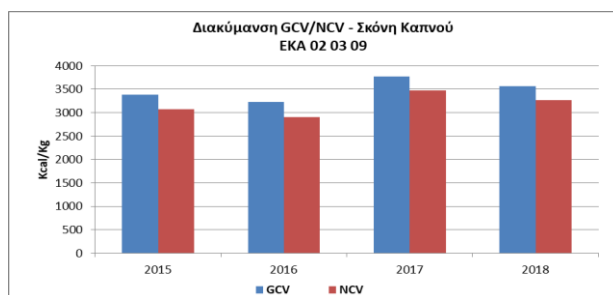
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 34. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II



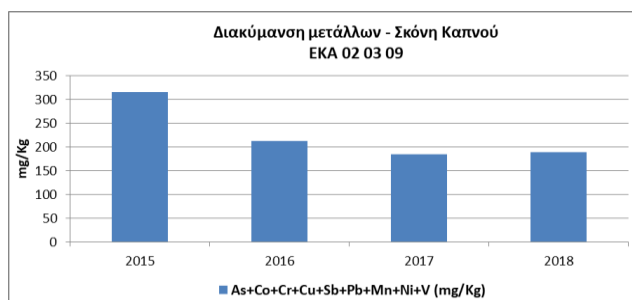
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 35. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΗΤΤΙΚΑ - ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II

Από το Διάγραμμα 33 της Σκόνης χρωμάτων II - ΕΚΑ 08 02 01 φαίνεται ότι το άθροισμα των βαρέων μετάλλων για το 2015 είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες χρονιές. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως στην παρουσία Pb, το οποίο βρίσκεται στο απόβλητο σε ποσοστό περίπου 80%. Η χρήση Pb στην βιομηχανία χρωμάτων ειδικά στο παρελθόν ήταν πολύ συνήθης, κυρίως με τα χρώματα βάσης μολύβδου (lead-based paint). Τα πιγμέντα που χρησιμοποιούνται κυρίως σε αυτή την κατηγορία χρωμάτων είναι $PbCrO_4$ (chrome yellow), Pb_3O_4 (red lead) και $PbCO_3$ (white lead). Λόγω επικινδυνότητας των χρωμάτων μολύβδου οι Ενδεχομένως, ο παραγωγός του αποβλήτου να άλλαξε τις πρώτες ύλες και να στράφηκε σε άλλου είδους λιγότερο επιβλαβή πιγμέντα όπως titanium oxide, Iron(III) oxide, ferric oxide, zinc phosphate κ.α. [81].

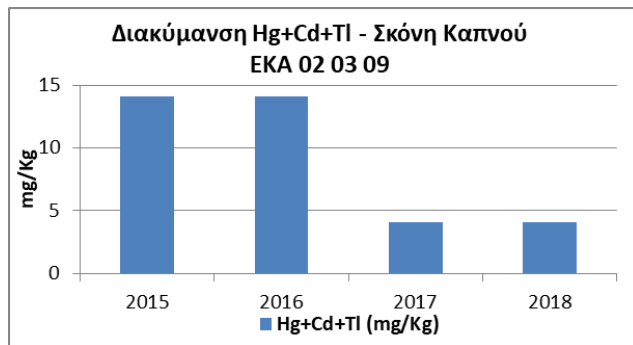
4.1.3.8 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ - ΕΚΑ 02 03 09



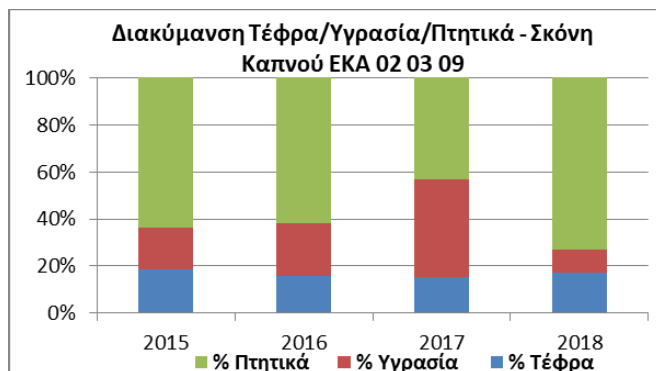
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 36. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 37. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ



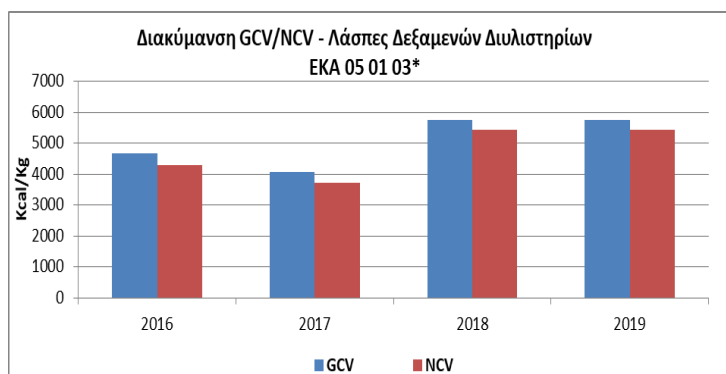
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 38. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ



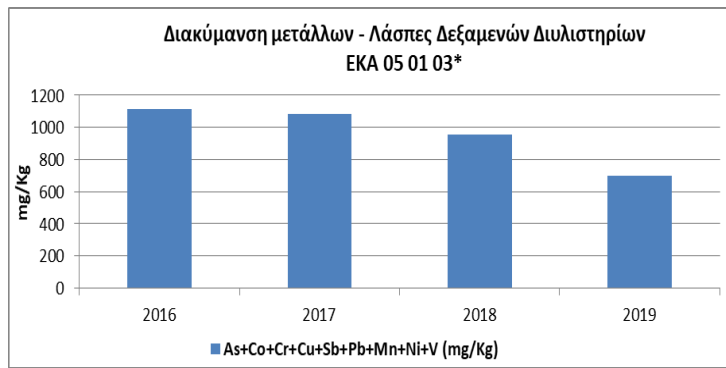
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 39. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΗΤΤΙΚΑ - ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ

Η παραγωγή της Σκόνης καπνού – ΕΚΑ 02 03 09, παρουσιάζει πολύ καλή πιστότητα 7% ως προς τη θερμογόνο δύναμη. Η περιεκτικότητα σε πτητικά και υγρασία εμφανίζει μικρή διακύμανση κατά τα έτη 2017 και 2018. Αναφορικά με το άθροισμα των Hg, Cd και Pb, αν και για τα έτη 2015 και 2016 η τιμή είναι διπλάσια από τα έτη 2017 και 2018, δεν λαμβάνεται υπόψη δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές.

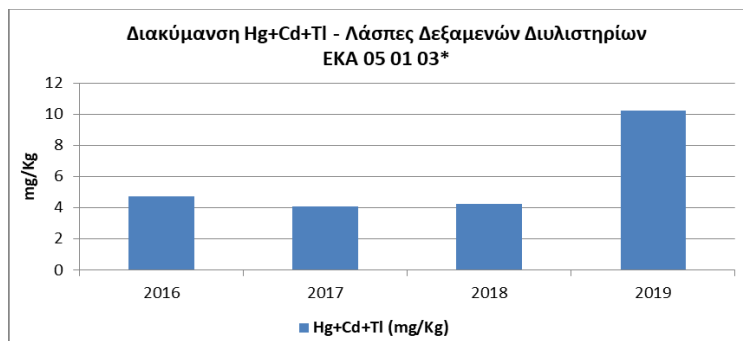
4.1.3.9 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ - ΕΚΑ 05 01 03*



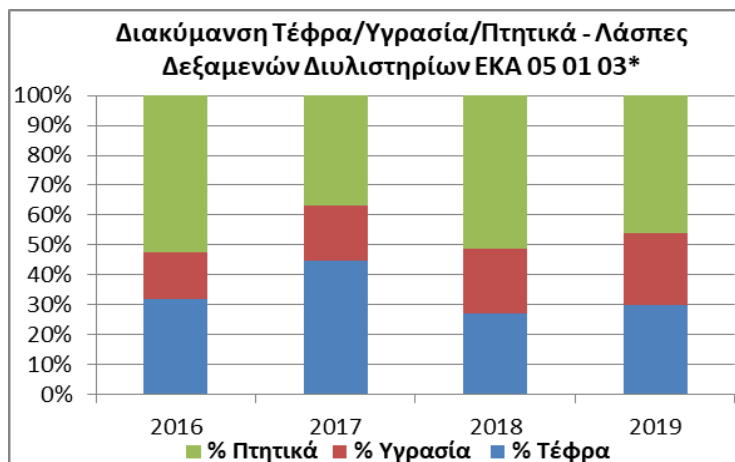
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 40. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 41. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ



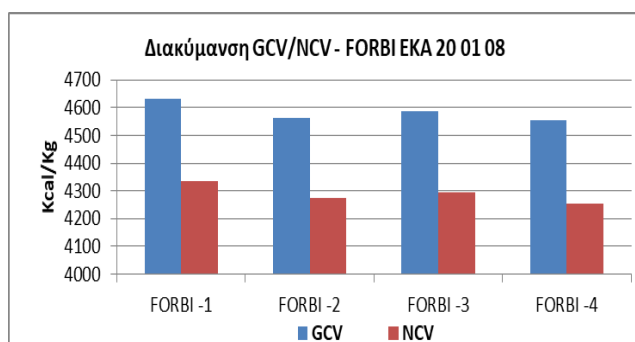
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 42. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ



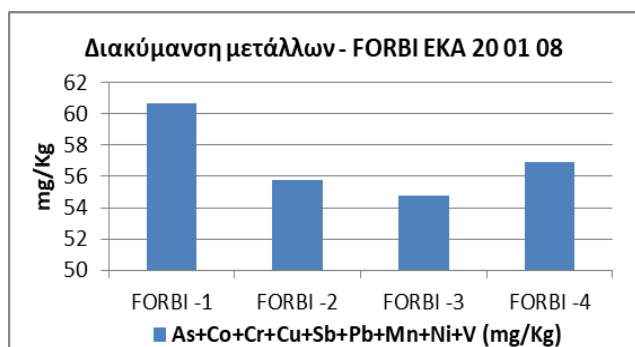
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 43. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΤΗΤΙΚΑ - ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ

Η παραγωγή της Λάσπης δεξαμενών διυλιστηρίων – ΕΚΑ 05 01 03* παρουσιάζει μικρή διακύμανση. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης του 2018 και 2019 είναι αυξημένη και οι τιμές των βαρέων μετάλλων είναι χαμηλότερες συγκριτικά με τα έτη 2016 και 2017. Η περιεκτικότητα σε τέφρα, πτητικά και υγρασία εμφανίζει διακύμανση. Οι μεταβολές στις παραμέτρους που εξετάστηκαν πιθανόν να οφείλονται σε διαφοροποιήσεις στην τροφοδοσία της πρώτης ύλης.

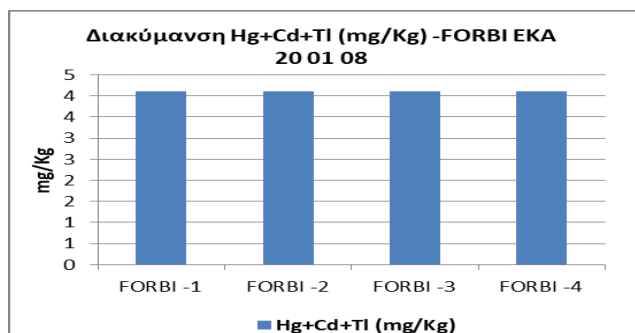
4.1.3.10 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ - FORBI - ΕΚΑ 20 01 08



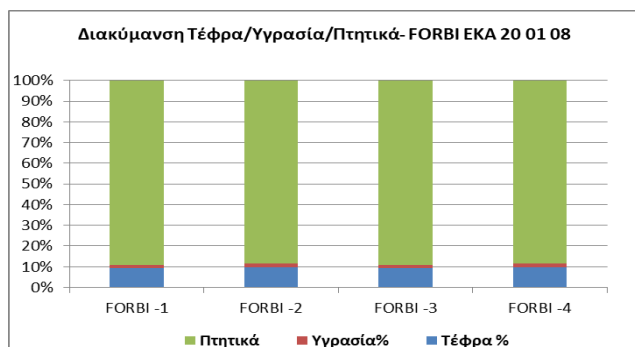
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 44. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ GCV/NCV - FORBI



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 45. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - FORBI



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 46. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ HG+CD+TL - FORBI



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 47. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΕΦΡΑ/ΥΓΡΑΣΙΑ/ΠΗΤΤΙΚΑ - FORBI

Η παραγωγή του FORBI – ΕΚΑ 20 01 08 ως προς όλες τις παραμέτρους κρίνεται ιδιαίτερα σταθερή, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαδικασία προεπεξεργασίας του ζυμώσιμου κλάσματος αστικού απορρίμματος είναι η πλέον ενδεδειγμένη.

4.1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΤΑ EN 15359

Σύμφωνα με το EN 15359 η κατωτέρα θερμογόνος δύναμη, το χλώριο και ο υδράργυρος αποτελούν ιδιότητες ταξινόμησης (Πίνακας 9). Οι ιδιότητες αυτές εξετάζονται γιατί η κατωτέρα θερμογόνος δύναμη θεωρείται οικονομικός δείκτης εκφράζοντας την θερμική απόδοση του καυσίμου, το χλώριο τεχνολογικός δείκτης λόγω πιθανής διάβρωσης του εξοπλισμού θερμικής αξιοποίησης και ο υδράργυρος περιβαλλοντικός δείκτης εξαιτίας της μεταφοράς του ως πτητικού στις εκπομπές της μονάδας θερμικής αξιοποίησης. Για το FORBI η κατωτέρα θερμογόνος δύναμη στο ως έχει είναι 17,96MJ/Kg, η περιεκτικότητα του χλωρίου σε ξηρή βάση 0,5%κ.β και η περιεκτικότητα σε υδράργυρο στο δείγμα ως έχει ανέρχεται στα 0,006mg/MJ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ [79]

Ιδιότητα Κατάταξης	Στατιστικό μέτρο	Μονάδα μέτρησης	Κατηγορίες				
			1	2	3	4	5
Κατωτέρα θερμογόνος δύναμη NCV	Μέσος όρος	MJ/Kg ως έχει	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3
Χλώριο Cl	Μέσος όρος	%κ.β. επί ξηρού	≤0,2	≤0,6	≤1,0	≤1,5	≤3
Υδράργυρος Hg	Διάμεσος 80σ εκατοστημόρια	mg/MJ ως έχει mg/MJ ως έχει	≤0,02 ≤0,04	≤0,03 ≤0,06	≤0,08 ≤0,16	≤0,15 ≤0,30	≤0,50 ≤1,00

Για όλα τα απόβλητα που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκαν τα κριτήρια ταξινόμησης που προδιαγράφονται στο EN 15359. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η κατάταξη αποβλήτων προερχόμενα από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΤΑ EN 15359

Ρεύμα αποβλήτου	NCV (MJ/Kg ως έχει)	Cl (%κ.β.επί ξηρού)	Hg (mg/MJ ως έχει)	Κατηγορίες κατά EN 15359		
				NCV	Cl	Hg
ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ -ΕΚΑ 15 02 02*	23,3	0,1	0,007	2	1	1
ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ - ΕΚΑ 15 02 02*	20,1	0,1	0,007	2	1	1
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ - ΕΚΑ 15 02 02*	14,8	0,1	0,009	4	1	1
ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ - ΕΚΑ 16 02 16	25,1	0,7	0,006	1	3	1
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ I - ΕΚΑ 08 01 11*	17,9	0,1	0,006	3	1	1
ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ - ΕΚΑ 08 03 14*	21,9	0,8	0,007	2	3	1
ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ II - ΕΚΑ 08 01 11*	16,6	0,1	0,007	3	1	1
ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ - ΕΚΑ 02 03 09	11,9	0,5	0,017	4	2	1
ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ - ΕΚΑ 05 01 03*	19,8	0,3	0,017	3	2	1
FORBI	18	0,5	0,006	3	2	1

Όλα τα βιομηχανικά απόβλητα κατατάσσονται σε κάποια από τις 5 διαφορετικές κατηγορίες ταξινόμησης αποβλήτων για χρήση εναλλακτικού καυσίμου. Δεδομένου ότι ο υδράργυρος στα υπό εξέταση ρεύματα αποβλήτων είναι κατηγορίας 1 σημαίνει ότι η επιλογή αυτών των ρευμάτων για συναποτέφρωση κρίνεται ως πολύ φιλική για το περιβάλλον. Η κατωτέρα θερμογόνο δύναμη είναι αρκετά υψηλή για όλα τα ρεύματα, οπότε και η ενεργειακή απόδοση της συναποτέφρωσης των συγκεκριμένων ρευμάτων κρίνεται πολύ ικανοποιητική. Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η χρήση των συγκεκριμένων ρευμάτων αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα είναι μια win-win επιλογή για την κοινωνία, καθώς είναι επωφελής για το περιβάλλον, είναι ανταγωνιστική από άποψη κόστους και μειώνει την κατανάλωση φυσικών πόρων.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ

4.2.1 ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Ο προκαταρκτικός έλεγχος συμβατότητας αποσκοπούσε στην αξιολόγηση της αντιδραστικότητας των προς μελέτη αποβλήτων με διαλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία. Επομένως, επιλέχθηκαν το νερό, η ακετόνη ως πολικός οργανικός διαλύτης και το τολουόλιο ως μη πολικός οργανικός για δοκιμές με κάθε ένα από τα απόβλητα. Οι βασικές ιδιότητες των διαλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 11. Εκτός από τα απόβλητα που χαρακτηρίστηκαν, η δοκιμή με διαλύτες πραγματοποιήθηκε και με πριονίδι. Το πριονίδι αποτελεί μη επικίνδυνο απόβλητο ξυλείας που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή εναλλακτικού στερεού καυσίμου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (ΑΚΕΤΟΝΗ, ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ, ΝΕΡΟ) [80]

Διαλύτης	Μοριακό βάρος (g/mol)	Πυκνότητα (g/mL)	Σημείο βρασμού (°C)	Ιξώδες (cPoise)	Διαλ/τα στο νερό (%w/w)	Δείκτης πολικότητας
Ακετόνη	58.08	0.788	56	0.32	100	5.1
Τολουόλιο	92.141	0.87	111	0.59	0.051	2.4
Νερό	18.015	1.00	100	1.00	100	9.0

Σε καμία δοκιμή δεν παρατηρήθηκε βίαιη αντίδραση και η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αμελητέα. Μικρή αύξηση πίεσης παρατηρήθηκε κατά την ανάμιξη της ακετόνης με τα απόβλητα φίλτρων, την πολουρεθάνη, τα φίλτρα ψυχρής έλασης, τις λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων και το πριονίδι. Αναφέρονται στη συνέχεια συγκεντρωτικά τα σχόλια ως προς την διαλυτότητα και την φαινόμενη πυκνότητα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12. ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

	ΝΕΡΟ	ΑΚΕΤΟΝΗ	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ
Πριονίδι	επίπλευση-βύθιση μισό μισό	βύθιση, μικρή αύξηση P	βύθιση
Μελάνια Βιομηχανίας Χάρτου	επίπλευση, μη αναμίξιμο	πλήρης διάλυση	υγρό μερική διάλυση (χρωματισμός), ίζημα βύθιση
Σκόνη Καπνού	μισό βυθίζεται, μισό επιπλέει	βύθιση κυρίως, χρωματισμός	βύθιση κυρίως, χρωματισμός
Σκόνη Χρωμάτων II	πολύ επίπλευση, λίγο βύθιση, χρωματισμός, θόλωμα	μερική διάλυση, χρωματισμός, θόλωμα, ίζημα	περισσότερη διάλυση, ίζημα, θόλωμα
Απόβλητα Φίλτρων Έλασης	πολύ επίπλευση, λιγότερο βύθιση	μερική διάλυση, χρωματισμός, θόλωμα, ίζημα, μικρή αύξηση P	μικρή διάλυση, χρωματισμός, θόλωμα, ίζημα
Σκόνη Χρωμάτων I	πολύ επίπλευση, λιγότερο βύθιση, θόλωμα	ακαριαία διάλυση, μικρό ίζημα	μικρή διάλυση, θόλωμα, ίζημα
Πολουρεθάνη	επίπλευση	βύθιση, μικρή αύξηση P	βύθιση
Φίλτρα Ψυχρής Έλασης	θόλωμα λίγο, μισό αιωρείται, λίγο βυθίζεται	λίγο θόλωμα, βυθίζεται, αύξηση P	θόλωμα λίγο, λίγο αιωρείται, βυθίζεται
Λάσπες Δεξαμενών Διυλιστηρίων	βύθιση	μικρή αύξηση P, χρωματισμός, ίζημα	διάλυση

4.2.2 ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Από το σύνολο των αποβλήτων που μελετήθηκαν, επιλέχθηκαν δύο προκειμένου να διεξαχθούν περαιτέρω δοκιμές συμβατότητας. Σκοπός ήταν να επιλεγεί ένα απόβλητο που χαρακτηρίζεται σύμφωνα με την νομοθεσία ως επικίνδυνο και ένα ως μη επικίνδυνο. Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας αποτελεί υλικό με μεγάλη εισερχόμενη ροή στις βιομηχανίες αξιοποίησης αποβλήτων. Το πριονίδι είναι υλικό που χρησιμοποιείται πάντα στην παραγωγή εναλλακτικού στερεού καυσίμου για ρύθμιση περιεκτικότητας σε υγρασία και άλλων παραμέτρων. Τα δύο απόβλητα αναμίχθηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες (25-26 °C) σε αναλογίες 1:4, 4:1, 1:1 έως τελικής μάζας 50g. Κατόπιν, τα μίγματα 1:4, 4:1 αναμίχθηκαν διαδοχικά με νερό σε αναλογία 1:10 (500 mL νερού). Δεν παρατηρήθηκε αντίδραση σε κανένα στάδιο ανάμιξης, τα μίγματα βυθίστηκαν στο νερό και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετά από 20 min ήταν αμελητέα ($\Delta T_t = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Συνεπώς, το πριονίδι και η λάσπη δεξαμενών διυλιστηρίων χαρακτηρίζονται συμβατά απόβλητα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πιθανή παραγωγή άχρωμου αερίου, η ήπια αύξηση πίεσης ή ο ήπιος αναβρασμός ίσως να μην γίνονται αντιληπτά με αυτού του τύπου τις μεθόδους. Επιπλέον, οι προκαταρκτικές αναλύσεις ελέγχου συμβατότητας αγνοούν την κλιμάκωση τυχόν αντιδράσεων και φυσικών μεταβολών σε βιομηχανική κλίμακα. Χαρακτηρίζονται ωστόσο από γρήγορη διεξαγωγή και χαμηλό κόστος, παράγοντες που απασχολούν τις βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων στο επίπεδο του προκαταρκτικού ελέγχου εισερχόμενων αποβλήτων προς αποθήκευση, επεξεργασία και αξιοποίηση για την ασφάλεια σε όλα τα στάδια χειρισμού.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός, η ταξινόμηση ως στερεό εναλλακτικό καύσιμο και η μελέτη συμβατότητας οργανικών αποβλήτων από τον ελλαδικό χώρο. Μελετήθηκαν επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα από πλήθος βιομηχανικών κλάδων. Η προέλευση των υπό μελέτη ρευμάτων αφορά απόβλητα από διυλιστήρια, βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, μονάδες παραγωγής αλουμινίου, μονάδες επεξεργασίας ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού, καπνοβιομηχανία, χαρτοβιομηχανία, μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων και μονάδες επεξεργασίας ξύλου. Στόχος της εργασίας είναι σε πρώτο στάδιο ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων, η ταξινόμηση τους ως εναλλακτικό καύσιμο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των συμβατικών καυσίμων και η μελέτη συμβατότητας των αποβλήτων .

Πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων δέκα 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. Κριτήριο ταξινόμησης των αποβλήτων είναι η ικανοποίηση των κριτηρίων που προδιαγράφονται στο πρότυπο EN 15359, το πλέον κατάλληλο για την κατάταξη των στερών εναλλακτικών καυσίμων. Η τελική αξιοποίηση των αποβλήτων των υπό μελέτη ρευμάτων αποβλήτων περιλαμβάνει την ανάκτηση ενέργειας.

Το 100 % των αποβλήτων που μελετήθηκε ικανοποιεί τα κριτήρια που τίθενται στο EN 15359. Συνεπώς, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα ρεύματα αποβλήτων που μελετήθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στερεό εναλλακτικό καύσιμο.

Από την στατιστική επεξεργασία των τριπλών μετρήσεων ανά δείγμα προκύπτει ότι για το 80% των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν συνολικά, η πιστότητα (RSD) των μετρήσεων είναι μικρότερη από 10 %. Άρα, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε όπως το πλάνο δειγματοληψίας, η προετοιμασία και προκατεργασία του εργαστηριακού δείγματος καθώς και η αναλυτική μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων.

Σε όλα τα απόβλητα ανιχνεύθηκαν ουσίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή λιπαντικών, ελαίων, στεγανωτικών, καυσίμων, γράσων, αντιψυκτικών, πλαστικοποιητών, πρόσθετα χρωμάτων κ.α. και συνάδουν με την προέλευση των αποβλήτων.

Στις **σκόνες χρωμάτων** ανιχνεύτηκαν αλειφατικές αμίνες (tributylamine) σταθεροποιητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για να επιταχύνουν

την συμπύκνωση και τον πολυμερισμό ολιγομερών προς την παραγωγή προϊόντων μεγάλης μοριακής μάζας, φαινολικά παράγωγα (dimethylphenol, dimethylethylphenol) που χρησιμοποιούνται για στην παραγωγή συντηρητικών ελαίων.

Στις **λάσπες μελανιών** εντοπίστηκαν επιβραδυντικά φλόγας (tributyl phosphates) που δρουν ενισχύοντας την μη πτητικότητα των VOCs, ενώσεις που χρησιμοποιούνται για επιμήκυνση της πολυμερικής αλυσίδας και αύξηση του ιξώδους σε προϊόντα που προορίζονται για επικαλύψεις και αρωματικές ενώσεις (diiscyanato methyl benzene).

Στα **απόβλητα φίλτρων** ανιχνεύτηκαν ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή λιπαντικών μιγμάτων για βιομηχανική χρήση (n-butyl-myristate).

Μίγματα λιπαρών οξέων όπως octadecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά στην βιομηχανία αλουμινίου ανιχνεύτηκαν στα **φίλτρα θερμής έλασης**.

Στα απόβλητα **πολυουρεθάνης** ανιχνεύτηκαν συνήθη συστατικά αλκοολούχων πλαστικοποιητών (dimethyl nonanol), κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους και αρωματικά καρβοξυλικά οξέα (benzene dicarboxylic acid).

Τα **φίλτρα θερμής και ψυχρής έλασης** αν και προέρχονται από την ίδια βιομηχανία παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την περιεκτικότητα σε υγρασία (27% και 1,2% αντίστοιχα) και στην τέφρα (5% και 27% αντίστοιχα), η οποία πιθανώς να οφείλεται στο χρησιμοποιούμενο λιπαντικό.

Η διακύμανση των μετρούμενων παραμέτρων συναρτήσε του χρόνου για όλα τα είδη αποβλήτων που εξετάστηκαν εκτός της σκόνης χρωμάτων δεν κρίνεται σημαντική δεδομένου ότι για καμία παράμετρο δεν υπάρχει μεταβολή τάξης μεγέθους. Συνεπώς, η σύσταση των εισερχόμενων ρευμάτων αποβλήτων παραμένει σταθερή.

Η σύσταση του **FORBI** παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα και είναι κάτι αναμενόμενο δεδομένης της προέλευσης του αποβλήτου. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι παράμετροι που δεν αναμένεται να μεταβάλλονται συναρτήσε του χρόνου. Στοιχεία όπως K, Na, Cl, Mg και Ca είναι αυτά που αναμένεται να μεταβάλλονται συναρτήσε της εποχικότητας, στοιχεία που στην συγκεκριμένη μελέτη δεν εξετάστηκαν. Παράμετροι όπως η υγρασία, η τέφρα, τα πτητικά και η θερμογόνος δύναμη είναι παράμετροι που εξαρτώνται περισσότερο από την προέλευση και την σταθερότητα της προκατεργασίας του αποβλήτου με κύρια την ξήρανση. Βαρέα μέταλλα δεν αναμένεται να υπάρχουν στο συγκεκριμένο ρεύμα αποβλήτων.

Στην **σκόνη χρωμάτων I** η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων του 2016 είναι περίπου 3 φορές υψηλότερη συγκριτικά με την μέση τιμή των υπόλοιπων χρόνων και οφείλεται κυρίως στην επίδραση Ni και Cr. Η παρουσία του χρωμίου μπορεί να αποδοθεί στο Cr_2O_3 , το οποίο και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πιγμέντων. Η παρουσία του Ni πιθανόν να οφείλεται σε χρήση κίτρινου πιγμέντου ή αλλιώς $\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_3$ (nickel titanium yellow). Στην **σκόνη χρωμάτων II** το άθροισμα των βαρέων μετάλλων για το 2015 είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες χρονιές. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως στην παρουσία Pb, το οποίο βρίσκεται στο απόβλητο σε ποσοστό περίπου 80%. Για τις χρονιές 2017, 2018 και 2019, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων παρατηρείται μείωση και πιθανώς οι παραγωγοί του αποβλήτου να στράφηκαν στην χρήση λιγότερο επιβλαβών πιγμέντων όπως titanium oxide, iron(III) oxide, ferric oxide και zinc phosphate.

Από τα πειράματα συμβατότητας **δεν** παρατηρήθηκε **βίαιη αντίδραση στο 100% των** υπό εξέταση **αποβλήτων** κατά την ανάμειξη τους με **νερό, ακετόνη και τολουόλιο** και η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αμελητέα.

Μικρή αύξηση πίεσης παρατηρήθηκε κατά την **ανάμειξη** της **ακετόνης** με τα **απόβλητα φίλτρων, την πολυουρεθάνη, τα φίλτρα ψυχρής έλασης, τις λάσπες δεξαμενών διυλιστηρίων και το πριονίδι.**

Από τη δοκιμή ανάμειξης αποβλήτων προκύπτει ότι το **πριονίδι** και η **λάσπη δεξαμενών διυλιστηρίων** χαρακτηρίζονται ως **συμβατά απόβλητα.**

6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διπλωματική έχει στόχο μέσω του χαρακτηρισμού, της ταξινόμησης και της συμβατότητας των βιομηχανικών αποβλήτων, να μελετήσει την σύστασή τους, να επιβεβαιώσει την μεθοδολογία ελέγχου και να κρίνει την καταλληλότητα τους ως στερεά εναλλακτικά καύσιμα.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται κρίνεται αποτελεσματική και θα ήταν σημαντικό σε μια επόμενη μελέτη να ερευνηθούν και άλλα είδη αποβλήτων για την διεύρυνση των επιλογών στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων και την αποδοτική αξιοποίηση μεγαλύτερου ποσοστού παραγόμενων αποβλήτων. Εφόσον η συναποτέφρωση στην τσιμεντοβιομηχανία είναι κατάλληλη τεχνική διαχείρισης για την αδρανοποίηση επιβαρυντικών και επιβλαβών για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ουσιών, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση ροών επικίνδυνων αποβλήτων με σκοπό την συνεισφορά στην ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας.

Όσον αφορά την μελέτη της συμβατότητας των αποβλήτων θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση της ανάμειξης διαφορετικών συνδυασμών αποβλήτων, και σε επόμενο στάδιο η εφαρμογή δοκιμών που να μπορούν να αναχθούν και να προσομοιάσουν την βιομηχανική κλίμακα.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2017), Έκθεση Της Επιτροπής Προς Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Το Συμβούλιο, Την Ευρωπαϊκή Οικονομική Και Κοινωνική Επιτροπή Και Την Επιτροπή Των Περιφερειών, Έκθεση προόδου για την ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, Βρυξέλλες
- [2] Prangya R., Puspendu B. (2016), Sustainable Hazardous Waste Management/Treatment: Framework and Adjustments to Meet Grand Challenges, Sustainable Solid Waste Management, Chapter 12
- [3] Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal (October 2011), Technical guidelines on the environmentally sound co-processing of HW in cement kilns, Colombia
- [4] Dr Stephen Rowe and Mr K.V. Middle (2011) Developing robust and rapid compatibility testing guidance for the waste bulking and treatment industries, SYMPOSIUM SERIES NO. 156, IChemE, Chilworth Technology Ltd, Southampton, UK
- [5] Environment Agency (2010), Compatibility Testing Guidance for Bulking Operations in the Waste Treatment Industry, 2010
- [6] 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, L 312/9
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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, L 312/11, 12
- [10] Environment Agency (2009), Review of Incidents at Hazardous Waste Management Facilities, Version 2.3, available on-line at: <http://www.environment-agency.gov.uk/business/topics/waste/34862>

- [11] Sudha Goel (2017) Solid and Hazardous Waste Management an Introduction, Advances in Solid and Hazardous Waste Management, chapter 1
- [12] 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, L 312/10, 12, 13
- [13] 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, L 312/23, 24
- [14] Ανακοίνωση Της Επιτροπής Προς Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Το Συμβούλιο, Την Ευρωπαϊκή Οικονομική Και Κοινωνική Επιτροπή Και Την Επιτροπή Των Περιφέρειων (2017), Ο ρόλος της παραγωγής ενέργειας από απόβλητα στην κυκλική οικονομία, Βρυξέλλες
- [15] Department for Environment, Food & Rural Affairs (2011), Applying the Waste Hierarchy: evidence summary, UK
- [16] ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, http://www.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=106#2.Στερεοποίηση_-_Σταθεροποίηση , accessed June 2018
- [17] Sudha Goel (2017), sustainable hazardous waste management/treatment framework to meet grand challenges, Advances in Solid and Hazardous Waste Management, chapter 12
- [18] European Council (2017), «Council Directive 1999/31/EC on the landfill of waste», Official Journal of the European Communities, L 182/3-8
- [19] Basel Convention (1995), Technical Guidelines on Incineration on Land, SBC, paragraphs 26-27
- [20] European PARLIAMENT AND COUNCIL (2000), DIRECTIVE 2000/76/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL ON THE INCINERATION OF WASTE, Official Journal of the European Communities, L 332/91-101
- [21] Environmental Protection Agency (1999), Report on Emergency Incidents at Hazardous Waste Combustion Facilities and Other Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDFs), United States
- [22] Ecofys report (2016), Assessment of drivers and barriers for increased fossil fuel substitution in three EU member states: Greece, Poland and Germany, Market opportunities for use of alternative fuels in cement plants across the EU

- [23] J.Beer, J. Cihlar, I.Hensing, M. Zabeti (2017), Status and prospects of co-processing of waste in EU cement plants, Ecofys
- [24] Holcim Group Support Ltd and Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (GTZ) (2006), Guidelines on co-processing Waste Materials in Cement Production, Germany
- [25] Τσιβιλής Σ., Τσίμας Σ. (2011), Επιστήμη Και Τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα
- [26] CEMBUREU (2009), Sustainable cement production CO-PROCESSING OF ALTERNATIVE FUELS AND RAW MATERIALS IN THE EUROPEAN CEMENT INDUSTRY
- [27] Cement Sustainability Initiative (CSI) (2011), Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing, available at www.wbcsd.org
- [28] Polyeco Group, Brochure Waste Management & Environmental Services , Dubai, United Arab Emirates
- [29] W. Lamas, J. C. Palau a, J. Camargo (2011), Waste materials co-processing in cement industry: ecological efficiency of waste reuse, Renewable and Sustainable Energy Reviews
- [30] Tsiliyannis CA, Fotinopoulou IL, Georgiopoulou M, Lyberatos G., (2016), Using of secondary fuels in cement manufacturing: a case study, 4THInternational Conference on Sustainable Solid Waste Management, Cyprus.
- [31] Benhelal E, Zahedi G. Shamsaei E, Bahadori A. (2013), Journal of Cleaner Production, 51:142-161.
- [32] Gustavsson J., Cederberg C., Sonesson U., van Otterdijk R. & Meybeck A. (2011), Global Food Losses and Food Waste: Extent, Causes and Prevention, Rome: Food and Agriculture Organisation of the United Nations.
- [33] Bio Intelligence Service (2010), Preparatory study on food waste across EU 27, European Commission
- [34] WASTE4THINK (2018), Ενημερωτική Ημερίδα HORIZON 2020, retrived from: <https://waste4think.eu/el/waste4think-halandri-pioneer-alternative-waste-management-information-workshop>
- [35] Eurostat(2017), Στατιστικές αποβλήτων, available at: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/el

- [36] Υπουργείο Περιβάλλοντος και ενέργειας (2016), Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων, σελ67-68
- [37] American Chemistry, retrieved: <https://polyurethane.americanchemistry.com/Polyurethanes-Applications/>
- [38] American Chemistry, retrieved: <https://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/>
- [39] Infocycle (2017), available at: http://www.infocycle.gr/downloads/20170203-handbooks-syllogis-prosorinis-apothikeysis_V11.0.pdf
- [40] Hellenic paints (2018), retrieved from: <http://www.hellenicpaints.gr/el/enimerosi/what-is-color>
- [41] Ελληνικό Ινστιτούτο υγιεινής και ασφάλειας της εργασίας (2007), Εκτίμηση και πρόληψη του επαγγελματικού κινδύνου στην βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων, Αθήνα
- [42] ΕΛΒΑΛ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ Α.Ε. (2008), Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων, ΣΥΜΕΤΑΛ Α.Ε., Μάνδρα Αττικής
- [43] European Aluminium, retrieved: <https://www.european-aluminium.eu/about-aluminium/production-process/>
- [44] CIRCABC, available at: <https://circabc.europa.eu/sd/a/6347f990-f1f7-44bb-8bdf-9437b3e5fd13/Ferrous%20Metals%20EL.pdf>
- [45] ELVAL HELLENIC ALUMINIUM INDUSTRY S.A, available at: <http://www.elval.gr/default.asp?pid=243&la=1>
- [46] Innoval Technology, available at: <https://www.innovaltec.com/aluminium-rolling-lubrication>
- [47] M. Okoro (2012), Environmental impact analysis of pulp and paper production, Term Paper
- [48] Guangji Hua, Jianbing Li, Guangming Zengb,(2013), Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review, Journal of Hazardous Materials Elsevier Journal of Hazardous Materials, 261, 470– 490
- [49] Ahmed Al-Futaisi et al., (2006), Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman, Journal of Hazardous

Materials, Department of Civil and Architectural Engineering, Sultan Qaboos University, 141, 557–564

[50] ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ (2009), Έκθεση Βιώσιμης Ανάπτυξης.

[51] http://195.134.76.37/chemicals/chem_nicotine.htm

[52] Environmental Protection Agency, (2008), Final Engineering Report: Tobacco Products Processing Detailed Study, Engineering and Analysis Division

Office of Water, Washington, U.S., chapter 4

[53] 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 Industry, Waste to Wealth” ,Word Journal of Engineering and Technology, Vol.5, p. 526-539

[54] Pratima Bajpai, (2018), Wood and Fiber Fundamentals, Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition), 2.2 Wood Chips and Sawdust

[55] BS EN 14899:2005, «Characterization of waste. Sampling of waste materials. Framework for the preparation and application of a sampling plan»

[56] LAGA PN 98 (2002) , «Guideline for procedures for physical, chemical and biological testing in connection with the recovery/disposal of waste», Erich Schmidt Verlag

[57] BS EN 15443: 2011, «Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the laboratory sample»

[58] EN 15400:2011: Solid recovered fuels - Determination of calorific value

[59] EN 15401:2010: Solid recovered fuels - Determination of bulk density

[60] EN 15402:2011: Solid recovered fuels - Determination of the content of volatile matter

[61] EN 15403:2011: Solid recovered fuels - Determination of ash content

[62] EN 15407-8:2011: Solid recovered fuels - Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content

[63] EN 15408:2011: Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content

- [64] EN 15414-1:2010: Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method
- [65] EPA 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
- [66] ISO 16993:2015: Solid biofuels-Conversion of analytical results from one basis to another
- [67] EPA Method 9045D (2004), «Soil and waste pH»
- [68] Method 200.7, Revision 4.4 (1994), «Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry»
- [69] Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου (2012), «Φασματομετρικές Μέθοδοι , Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, σελ.181-200
- [70] BS EN 13137: 2001, «Characterisation of waste. Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments»
- [71] EPA Method 9056A, (2007), «Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography»
- [72] PD CEN/TS 16023:2013, «Characterization of waste. Determination of gross calorific value and calculation of net calorific value»
- [73] ASTM D5058 – 12, «Standard Practices for Compatibility of Screening Analysis of Waste»
- [74] Giuseppe Bellussi (Eni, I); Matthias Bohnet (TU Braunschweig, D); James Bus (Dow Chemical, USA); Karlheinz Drauz (Evonik Degussa, D); Helmut Greim (TU München, D); (2011), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH
- [75] Wagland ST, Kilgallon P, Coveney R, Garg A, Smith R, Longhurst PJ, Pollard SJT, Simms N.(2011) Waste Manage., 31:1176-1183
- [76] Akdag AS ,Atımtay A, Sanin FD.(2016).Waste Manage., 47:217-224
- [77] ISO 16993:2015: Solid biofuels-Conversion of analytical results from one basis to another
- [78] Casado RR, Rivera JA, Garcva EB, Cuadrado RE, Liorente MF, Sevillano RB, Delgado AP.(2016) Waste Manage., 47:206-216.

- [79] EN 15359 (2011): Solid recovered fuels – specifications and classes
- [80] George Wypych (2001), HANDBOOK OF SOLVENTS, Chem Tec Publishing
- [81] IPEN: A TOXICS-FREE FUTURE FOR ALL,
https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25113/GAELP_CEE_10%20Alternatives%20to%20lead%20in%20paint.pdf?sequence=1&isAllowed=y

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στους πίνακες του παραρτήματος συγκεντρώνονται οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαγραμμάτων διακύμανσης (4.1.3)

ΠΙΝΑΚΑΣ 13. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ 1

Έτος	Περιγραφή	ΕΚΑ	As+Co+Cr+Cu +Sb+Pb+Mn+ Ni+V (mg/Kg)	Hg+Cd+Pb (mg/Kg)	%Cl	F (mg/kg)	% SO4	% Τέφρα	% Πτητικά	GCV (Kcal/Kg)	NCV (Kcal/Kg)	Υγρασία από Απόσταξη (%)
2015	ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ	15 02 02*	384,8	4,1	0,05	100	0,44	6,3	70,7	6412	5939	20,7
2016			312,2	4,1	0,11	100	0,43	7,93	76,5	6241	5806	12,8
2017			344,79	4,1	0,0634	63,3	0,812	3,8	71,5	6592	6116	20,4
2018			213,57	4,192	0,0535	68,4	0,671	3	56,2	5435	5025	41,1
2019			328	9,3	0,07	70	0,358	6	50,2	5517	4995	42,4
2015	ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ	15 02 02*	3066,7	4,1	0,15	100	0,19	19	82,2	6830	6414	2,1
2016			492,66	4,1	0,1	200	0,24	25,4	67,9	5045	4744	1
2017			238	4,1	0,0598	409	0,0802	32,2	59,2	4474	4206	1
2018			484,27	4,1	0,0369	113	0,115	39,5	55,5	4198	3943	1
2019			354,14	9,3	0,0612	198	0,0612	23,2	70,2	4949	4640	1
2015	ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ	15 02 02*	255	6,1	0,09	300	0,13	65,7	35,3	3434	3243	5
2016			230,17	4,1	0,06	300	0,06	64,8	36,1	3564	3368	1
2017			317,79	4,1	0,0849	267	0,156	62,4	36,5	3777	3559	2,3
2018			179,22	4,1	0,0452	313	0,1	61,2	30,3	3901	3702	2,3
2019			170,1	9,3	0,0579	236	0,0579	62	37,9	4069	3845	1,2
2015	ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ	16 02 16	1744,3	14,1	0,64	300	0,26	11,6	78,4	6406	6036	0,91
2016			1307,59	4,1	0,694	318	0,128	12,1	81,5	6350	5981	1,1
2017			1707,18	4,18	0,572	242	0,112	11,7	77,4	6316	5947	1,7
2018			1010,63	4,1	0,699	456	1,37	11,6	88	6370	5957	1
2019			1482,4	9,3	0,664	340	0,14	9,4	80,3	6419	6043	1,4
2016	ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι	08 01 11*	643,31	4,1	0,0805	106	4,39	27,3	76,3	4830	4489	2,2
2017			37,35	4,1	0,0469	116	2,94	30,2	68,4	4317	4032	1
2018			128,72	4,1	0,08	255	3,35	26,9	72,5	4493	4186	2
2019			1064	9,1	0,0251	858	2,08	30	68,7	4731	4409	2
2016	ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ	08 03 14*	2112,75	4,1	0,57	200	0,66	11,7	76,14	5565	5229	1,2
2017			1832,14	4,1	0,711	76	0,519	17,7	70,7	5321	4995	2,4
2018			2211,3	12,1	0,766	83,1	1,07	9,7	80,8	5787	5432	1
2019			1001,8	9,3	1,29	30	0,149	2,2	88	5603	5232	2,1
2015	ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΙΙ	08 01 11*	1217,5	14,1	0,09	200	3,4	27,36	64,5	4315	3989	8,48
2016			49,2	4,1	0,14	200	1,45	17,7	79,4	4449	4119	3,1
2017			106,29	4,14	0,121	314	3,82	29,4	71	4418	4105	2,4
2018			64,5	4,1	0,0527	338	2,48	26,1	75,4	4296	3987	1
2019			40,73	9,1	0,196	196	1,08	32,7	64,6	3873	3599	2,1
2015	ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ	02 03 09	316,2	14,1	0,51	100	0,74	17,2	58,8	3387	3075	16,02
2016			212,5	14,1	0,38	100	0,55	14,5	57,2	3231	2901	20,7
2017			184,35	4,1	0,338	59,7	0,618	14,2	40,4	3479	3073	38,9
2018			189	4,1	0,39	20	0,667	15,8	67,6	3565	3266	9,2
2016	ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ	05 01 03*	1115,96	4,73	0,6	100	13,3	34,3	56,5	4656	4276	17,3
2017			1083,21	4,1	0,0622	55,5	0,913	47,4	39,1	4063	3715	19,9
2018			954,04	4,245	0,125	113	5,7	29,1	54,6	5950	5501	22,9
2019			701,3	10,25	0,1	100	9,27	20,2	30,9	5744	5444	16

ΠΙΝΑΚΑΣ 14. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ 2

Έτος	Περιγραφή	ΕΚΑ	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Tl	V	Sb
2015	ΦΙΛΤΡΑ ΘΕΡΜΗΣ ΕΛΑΣΗΣ	15 02 02*	2	4	4	52,5	176	0,1	95,9	12,7	30		11,7	
2016			2	2	2	60	99,3	0,1	93,8	20,5	14,9	2	14,9	4,8
2017			2	2	2	35	163	0,1	111	10,1	6,29	2	11,8	3,6
2018			2	2	2	30,8	78	0,192	80,7	5,69	4,24	2	8,14	2
2019			4	1	2	47	113	0,3	126	13	8,54	8	4,46	10
2015	ΦΙΛΤΡΑ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ	15 02 02*	2	4	4	28,3	2960	0,1	28,4	33,2	30		10,8	
2016			2	2	4,86	56,5	218	0,1	96,2	24,5	5,17	2	10,6	40
2017			2	2	2,5	45,7	22,8	0,1	43,9	13,6	46,3	2	12,3	47,6
2018			2	2	2	93,8	236	0,1	27	31	8,56	2	8,27	42,1
2019			4	1	2,5	137	13,4	0,3	31,5	75,6	4,39	8	7,14	41,5
2015	ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΙΛΤΡΩΝ	15 02 02*	2	4	4	43,4	28,3	0,1	83,9	29,3	30	2	34,1	
2016			2	2	5,91	26,7	20,3	0,1	103	43,6	8,06	2	20,6	
2017			2	2	4,02	25,9	16,5	0,1	84,8	159	2,27	2	21,3	2
2018			2	2	4,36	39,8	24,5	0,1	76,9	7,24	2,52	2	19,9	2
2019			2	1	10	26	29,9	0,3	57,1	10	10	8	15,1	10
2015	ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ	16 02 16	2	4	4	40,8	1600	0,1	68,4	19,1	30	10	10	
2016			2	2	3,2	60	1100	0,1	103	22,4	42,5	2	8,81	8,18
2017			2	2	2,42	98,6	1460	0,18	93	41,6	32,8	2	4,11	5,45
2018			2	2	3,23	66,6	761	0,1	59,8	114	36	2	2	2
2019			10	1	10	52,1	1290	0,3	79,4	20,9	37,1	8	10	10
2016	ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι	08 01 11*	2	2	4,54	369	5,6	0,1	35,3	203	2	2	16	5,87
2017			2	2	2	4,71	7,07	0,1	3,46	2,53	4,04	2	9,54	2
2018			2	2	2	48	64,1	0,1	4,37	2	2,25	2	2	2
2019			4	1	2,6	613	11,1	0,1	74,5	344	4	8	0,8	10
2016			ΛΑΣΠΕΣ ΜΕΛΑΝΙΩΝ	08 03 14*	2	2	2,2	7,42	2080	0,1	2	3,13	2,57	2
2017	2	2			2	2,17	1810	0,1	2	2	2	2	9,97	2
2018	10	10			10	12	2110	0,1	10	10	10	2	39,3	10
2019	4	1			2	4	978	0,3	1	2	4	8	0,8	10
2015	ΣΚΟΝΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΙΙ	08 01 11*			2	4	4	191	46	0,1	14,5	6	944	10
2016			2	2	2	11,3	8,13	0,1	13	2	6,35	2	4,42	
2017			2	2	2	6,01	69,4	0,14	3,22	2	7,96	2	11,7	2
2018			2	2	2	7,75	12	0,1	3,7	2	27,6	2	5,45	2
2019			4	1	2	4	8,47	0,1	1,84	2	4	8	4,42	10
2015	ΣΚΟΝΗ ΚΑΠΝΟΥ	02 03 09	2	4	4	10	14,2	0,1	240	6	30	10	10	
2016			2	4	4	10	12,5	0,1	138	6	30	10	10	
2017			2	2	2	6,65	12,7	0,1	151	3,78	2,22	2	2	2
2018			2	2	2	7,14	11,9	0,1	155	4,28	2,65	2	2,03	2
2016			ΛΑΣΠΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ	05 01 03*	10,8	2	6,61	62,1	350	0,73	520	44,3	75,7	2
2017	10,4	2			7,09	196	85,3	0,1	390	56,3	258	2	75,4	4,72
2018	9,36	2			7,08	249	69,5	0,245	351	59,2	125	2	77,2	6,7
2019	10,9	1,95			11,1	67,9	128	0,3	242	81,5	58,9	8	91	10