

National Technical University of Athens  
School of Mechanical Engineering  
Thermal Engineering sector



Diploma dissertation

**“Process simulation and Life Cycle Assessment of ceramic pigments production”**

**Supervising professor:**

Founti Maria

**Student:**

Alifieris Olympios

Athens, July 2020

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών  
Τομέας Θερμότητας



Διπλωματική Εργασία

**«Προσομοίωση και ανάλυση κύκλου ζωής της διεργασίας παραγωγής  
κεραμικών χρωστικών»**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:** Φούντη Μαρία  
**Φοιτητής:** Αλιφιέρης Ολύμπιος

Αθήνα, Ιούλιος 2020

Υπεύθυνη δήλωση για λογοκλοπή και για κλοπή πνευματικής ιδιοκτησίας:

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για τη λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

## Table of contents

### Part A – English Description

Abstract.....	1
1. Inorganic pigments.....	2
1.1 Ceramic pigments.....	5
1.2 Ceramic pigment production methods.....	7
2. Simulation software and energy demand calculations.....	17
2.1 Rutile TiO <sub>2</sub> production; simulations and results – validation of computational model.....	17
2.2 Chromium(III) oxide green – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> production; simulations and results.....	27
2.3 Zirconium – Praseodymium yellow; simulations and results.....	33
3. Life Cycle Assessment of pigment production processes.....	41
3.1 Modifications to the SimaPro processes and main assumptions.....	42
3.2 LCA of rutile TiO <sub>2</sub> production process.....	43
3.3 LCA of Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pigment production process.....	51
3.4 LCA of Zirconium – Praseodymium yellow pigment.....	65
Conclusion.....	72

### Part B – Short Greek description/Σύντομη Ελληνική περιγραφή

Περίληψη.....	74
1. Ανόργανες χρωστικές.....	75
1.1 Κεραμικές χρωστικές.....	76
1.2 Μέθοδοι παραγωγής κεραμικών χρωστικών.....	76
2. Λογισμικό προσομοίωσης και υπολογισμοί ενεργειακών απαιτήσεων.....	79
2.1 Παραγωγή ρουτιλίου TiO <sub>2</sub> : προσομοιώσεις και αποτελέσματα.....	80
2.2 Πράσινο του οξειδίου του Χρωμίου(III) – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : προσομοιώσεις και αποτελέσματα.....	86
2.3 Κίτρινο Ζιρκονίου – Πρασεοδυμίου: προσομοίωση και αποτελέσματα.....	92
3. Ανάλυση κύκλου ζωής των διεργασιών παραγωγής χρωστικών.....	98
3.1 Μετατροπές στις διεργασίες του SimaPro και βασικές θεωρήσεις.....	99
3.2 Ανάλυση κύκλου ζωής της διεργασία παραγωγής ρουτιλίου TiO <sub>2</sub> .....	100
3.3 Ανάλυση κύκλου ζωής των διεργασιών για την παραγωγή πράσινης χρωστικής Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	106
3.4 Ανάλυση κύκλου ζωής κατά την παραγωγή της χρωστικής κίτρινο Ζιρκονίου – Πρασεοδυμίου.....	118
Συμπεράσματα.....	123
References.....	125

## Part A – English Description

### Abstract

Inorganic pigments have been known and used since prehistoric times, mainly for their colouring properties, while modern pigments are also used for their protective or magnetic properties. One sub-category of inorganic pigments are ceramic pigments, which are predominately used in the ceramic industry due to their thermal and chemical stability and their high tinting strength. The current study focuses on three of the most widespread ceramic pigments, produced by the traditional ceramic route (calcination at high temperatures using a rotary kiln): Titanium dioxide white (rutile  $\text{TiO}_2$ ), Chromium(III) oxide green ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and Zirconium-Praseodymium yellow  $[(\text{Pr,Zr})\text{SiO}_4]$ . In the first part of the study, the calcination stage during the production process of each pigment is simulated in “Aspen Plus” in order to determine the thermal energy demand during their production. Titanium dioxide white results are validated using a relevant scientific paper, while the production of the other pigments is based on U.S. and European patents, as well as published papers. Depending on the produced pigment, heat requirements vary due to the different reactions occurring during the production of each pigment. In the second part of the study, results from “Aspen Plus”, along with further data regarding electrical and thermal consumptions of a production plant, are used to perform a Life Cycle Assessment (LCA) in “SimaPro”, using a cradle-to-gate approach. The production of each pigment is assumed to occur in Greece under current conditions. Therefore, existing datasets are updated and incorporated into the LCA software, towards modelling the current Greek electricity and natural gas production and imports respectively. Results of the LCA include the  $\text{CO}_2$  emissions from fossil fuels in kg, GWP(100) in kg of  $\text{CO}_2$  equivalent and energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent, all referring to the respective cases of producing 1 kg of pigment. Reviewing the LCA results, it is concluded that the biggest part of the emissions during the production of each pigment originates from the production and transportation of its starting materials (contributing from 50%, up to 97% of total  $\text{CO}_2$  emissions) and other facilities (electricity, production plant etc.), rather than the calcination process (contributing from 1.2%, up to 30% of total  $\text{CO}_2$  emissions). Finally, the major technical findings are summarized and the methodological advantages and disadvantages of the collaborative use of Aspen Plus and SimaPro are listed.

## 1. Inorganic pigments

### **Definition of pigments and difference between organic pigments, inorganic pigments and extenders.**

The word “pigment” means a substance consisting of small particles, which is practically insoluble in the applied medium. Pigments are used on account of their colouring, protective or magnetic properties. Both pigments and dyes are used for their colouring properties, however the main characteristic that distinguishes pigments from soluble organic dyes is their low solubility in solvents and binders [1], [2].

Based on their chemical composition pigments can be characterized as either *organic* or *inorganic*. *Organic* pigments consist of materials made of organic compounds with pigment properties (carbon rings and carbon chains). They are generally derived from plants and other natural sources or can be synthesized from coal tars and other petrochemicals [1], [3]. *Inorganic* pigments are mainly oxides, sulfides, oxide hydroxides, silicates, sulfates or carbonates and normally consist of single component particles (e.g. red iron oxide,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), with well-defined crystal structures. They are either synthesized by relatively simple chemical reactions (most notably oxidation), or are found naturally as ores [1], [2].

*Extenders (fillers)* are substances in powder form that are practically insoluble in the medium in which they are applied. They are usually white or slightly coloured and are used on account of their physical or chemical properties. The distinction between an extender and a pigment lies in the purpose for which it is used. An extender is not a colourant, it is employed to modify the properties or increase the volume of a given material [2].

### **History of inorganic pigments.**

Natural inorganic pigments have been known and used since prehistoric times. Over 60 000 years ago, natural ocher was used in the Ice Age as a colouring material. Charcoal, ocher, manganese brown and clays were used in cave paintings found in southern France, northern Spain and northern Africa dating over 30 000 years ago. Around 2000 BC, natural ocher was burnt, sometimes in mixtures with manganese ores, to produce red, violet and black pigments for pottery. Painting, enamel, glass and dyeing techniques reached an advanced stage of development in ancient Egypt and Babylon.

From 4<sup>th</sup> to 6<sup>th</sup> century AD, until the end of the late Middle Ages, there were no notable additions to the range of colouring materials. New developments in the field of pigments first occurred during the early Renaissance. The pigment industry started in the 18<sup>th</sup> century with products such as Berlin blue (1704), cobalt blue (1777), Scheele’s green and chrome yellow (1778). In the 19<sup>th</sup> century ultramarine, Guignet’s green, cobalt pigments, iron oxide pigments and cadmium pigments were developed in quick succession.

In the 20<sup>th</sup> century, pigments increasingly became the subject of scientific investigation. In the past few decades, the synthetic coloured pigments cadmium red, manganese blue, molybdenum red and mixed oxides with bismuth came onto the market. Titanium dioxide with anatase or rutile structures and acicular Zinc oxide were introduced as new synthetic white pigments and extenders respectively. Luster pigments (metal effect, pearl/luster and interference pigments) have assumed increasing importance.

### Classification and uses of inorganic pigments.

Inorganic pigments can be classified following a system recommended by ISO and DIN (ISO 4618-1, DIN 55943), based on colouristic and chemical considerations.

Table 1.1: Classification of inorganic pigments based on ISO 4618-1 and DIN 55943 [2].

Term	Definition
White pigments	the optical effect is caused by nonselective light scattering (examples: titanium dioxide and zinc sulfide pigments, lithopone, zinc white)
Colored pigments	the optical effect is caused by selective light absorption and also to a large extent by selective light scattering (examples: iron oxide red and yellow, cadmium pigments, ultramarine pigments, chrome yellow, cobalt blue)
Black pigments	the optical effect is caused by nonselective light absorption (examples: carbon black pigment, iron oxide black)
Effect pigments	the optical effect is caused by regular reflection or interference
Metal effect pigments	regular reflection takes place on mainly flat and parallel metallic pigment particles (example: aluminum flakes)
Pearl luster pigments	regular reflection takes place on highly refractive parallel pigment platelets (example: titanium dioxide on mica)
Interference pigments	the optical effect of colored luster pigments is caused wholly or mainly by the phenomenon of interference (example: iron oxide on mica)
Luminescent pigments	the optical effect is caused by the capacity to absorb radiation and to emit it as light of a longer wavelength
Fluorescent pigments	the light of longer wavelength is emitted after excitation without a delay (example: silver-doped zinc sulfide)
Phosphorescent pigments	the light of longer wavelength is emitted within several hours after excitation (example: copper-doped zinc sulfide)

Based on their colour, inorganic pigments can be further classified with respect to their chemical composition, as shown in tables 1.2 and 1.3:

Table 1.2: Classification of black and white inorganic pigments [2].

Chemical class	White pigments	Black pigments
Oxides	titanium dioxide zinc white, zinc oxide	iron oxide black iron-manganese black spinel black
Sulfides	zinc sulfide lithopone	
Carbon and carbonates	white lead	carbon black

Table 1.3: Classification of coloured inorganic pigments [2].

Chemical class	Green	Blue-green	Blue	Violet	Red	Orange	Yellow	Brown
Oxides and oxide-hydroxides								
Iron oxide pigments					iron oxide red	iron oxide orange	iron oxide yellow	iron oxide brown
Chromium oxide pigments	chromium oxide	chromium oxide hydrate green						
Mixed metal oxide pigments		cobalt green and blue				chromium rutile orange	nickel rutile yellow, chromium rutile yellow	zinc iron spinel, Mn-Fe brown
Sulfide and sulfoselenide pigments					cadmium sulfoselenide cerium sulfide	cadmium sulfide, (Cd, Zn)S		
Chromate pigments	chrome green	molybdate red	chrome orange	chrome yellow, zinc yellow				
Ultramarine pigments	ultramarine green, blue, violet, and red							
Iron blue pigments			iron blue					
Others			manganese blue	cobalt manganese violet		(Ca,La)Ta(O,N) <sub>3</sub>	naples yellow, bismuth vanadate	

The most important areas of use for inorganic pigments are [2]:

- Paints, varnishes, artists colours
- Leather decoration, imitation leather
- Plastics, rubber, paper
- Building materials (mostly iron oxide and chromium oxide pigments), floor coverings
- Textiles and printing inks for papers
- Ceramic glazes, enamels
- Cosmetics

#### Key properties for pigment selection

Depending on the application, a number of factors have to be considered in order to choose the appropriate pigment. First and foremost, the colouring properties of the pigment (e.g. colour, tinting strength etc.) are essential in determining application efficiency and as a result economics. Other important properties include [2]:

1. *General chemical and physical properties*: chemical composition, moisture and salt content, content of water-soluble and acid-soluble matter, particle size, density and hardness.
2. *Stability properties*: resistance toward light, weather, heat and chemical anti-corrosive properties, retention of gloss.
3. *Behaviour in binders*: interaction with the binder properties, dispersibility, special properties in certain binders, compatibility and solidifying effects.



## 1.1 Ceramic pigments

### Definition and use of ceramic pigments

Ceramic pigments, as the name implies, are pigments used in the ceramic industry. A ceramic pigment is usually a metal transition oxide obtained by a calcination process with three vital for its use characteristics [4], [5]:

- Thermal stability, maintaining its identity at high temperatures.
- Chemical stability, maintaining its identity when fired with glazes or ceramic matrices.
- High tinting strength when dispersed and fired with glazes or ceramic matrices.

Other characteristics include high dispensability in vehicles, high refractive index, acid and alkali resistance, low abrasive strength.

### History of ceramic pigments

From 3000 to 1700 B.C. in ancient Egypt, there was a great demand for colourants that would be able to withstand the temperatures used in the ceramic firing process, usually in the range of 900 – 1200 K. The demand was initially met by the use of iron earths and copper compounds. The iron ores produced colours from yellow to green and brown, while copper compounds produced turquoise blue and green colours. These colours continued to be used as the main high-temperature colourants during the early Chinese periods up to about 1200. Later, Chinese workers introduced red cuprous oxide, yellow lead antimonate, blue cobalt silicate and manganese silicate, which produces a purple – brown colour [4].

Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) was introduced to Europe as a white colourant by Moorish craftsmen (Muslim inhabitants of Spain during the Middle Ages) and colloidal gold was known as a pink colourant for glass and pottery from 1580 onwards. However, European development of ceramic colourants was slow during the period up to 1700. From 1750, progress was more rapid as chemistry replaced alchemy and new materials became available. Chromium oxide came in use as a green colourant in 1802 in France and was used with Aluminium oxide to produce a pale pink at a slightly later date. In England Chromium salts were calcined with Tin oxide and fluorspar to produce a bright “English Pink” which was introduced around 1820 [4].

From 1800 to 1944 manufacturers of ceramic products mostly produced their own colourants. Each one bought his own colouring oxides, often in impure form, and then ‘stabilized’ them through calcination, using the pottery kilns that existed in the factory. This stabilization process included mixing the colouring oxides with a range of ‘developing’ and ‘fluxing’ materials. The secret formula book that contained the quantities of each ingredient used during the stabilization process was part of the assets of any ceramic factory and problems arose when the colour maker died, since some of the ingredients may not have been noted in the formula book in order to prevent theft [4].

Towards the end of the 19<sup>th</sup> century, a number of trading houses started to specialize in the manufacturing process of ceramic pigments. By the end of the second World War, the majority of the world’s temperature-resistant pigments were supplied by the ceramic colourant manufacturers and in-house manufacturing by pottery makers had almost ceased [4].

A new phase of improvement and development arose when the production of ceramic pigments was concentrated in a handful of manufacturers. Competition to produce stronger, cleaner and more stable pigments was fierce as new materials became available and led to the development of new production techniques. These factors shaped the ceramic pigment production industry as it is today [4].

### Classification of ceramic pigments

One way to classify ceramic pigments is based on the main element that the pigment consists of. Such a classification is presented in table 1.1.1:

Table 1.1.1: Classification of ceramic pigments based on the main element that they are consisted of and examples from each category [4].

Tin based pigments	Alumina based pigments	Titania based pigments	Zirconia based pigments	Zircon based pigments
Chromium-Tin pink pigment	Chrome-Alumina pink pigment	Chromium-Antimony-Titania orange pigment	Vanadium-Zirconia yellow and orange pigments	Vanadium-Zircon blue pigment
Tin-Antimony gray pigment	Manganese-Alumina pink pigment			Praseodymium-Zircon yellow pigment
				Iron-Zircon coral pigment

The most widely used classification scheme of pigments, is the American Dry Color Manufacturers Association (DMCA) classification. It comprises of 44 types of pigments divided into 14 different classes based on crystal structure. The pigments in each class differ in chemical composition which is directly related to the resulting colours. Pigments that are most frequently used in the ceramic industry belong to the following five DMCA classes [6]:

#### Class III, Corundum – Hematite

This class comprises four types of pigments:

- Chrome – Alumina pink corundum [  $(Al,Cr)_2O_3$  ]
- Manganese – Alumina pink corundum [  $(Al,Mn)_2O_3$  ]
- Chromium green – black hematite
- Iron brown hematite

#### Class XI, Rutile – Cassiterite

This class comprises twelve types of pigments:

- Yellow rutiles [  $(Ni,Ti,Sb)O_2$  and  $(Ni,Ti,Nb)O_2$  ]
- Buff rutiles [  $(Ti,Cr,Sb)O_2$ ,  $(Ti,Cr,Nb)O_2$ ,  $(Ti,Cr,W)O_2$  and  $(Ti,Mn,Sb)O_2$  ]
- Yellow cassiterite [  $(Sn,V)O_2$  ]
- Red cassiterite [  $(Sn,Cr)O_2$  ]
- Gray cassiterite [  $(Sn,Sb)O_2$  ]
- Brown rutiles [  $(Ti,Sb,Cr,Mn)O_2$  and  $(Ti,Nb,Mn)O_2$  ]

#### Class XII, Sphene

This group includes:

- Chrome – Tin crimson sphene [  $CaSnSiO_5 : Cr_2O_7$  ]

### Class XIII, Spinel

This is the most numerous group and comprises twenty types of pigments:

- Cobalt – Aluminate blue spinel [  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ]
- Cobalt – Zinc – Aluminate blue spinel [  $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  ]
- Cobalt – Tin – Alumina blue spinel [  $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$  ]
- Cobalt – Chromate green spinel [  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ]
- Cobalt – Titanate green spinel [  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  ]
- Iron – Chromite brown spinel [  $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Iron – Titanium brown spinel [  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  ]
- Nickel – Ferrite brown spinel [  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ]
- Zinc – Ferrite brown spinel [  $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe}_2\text{O}_4)$  ]
- Chrome – Iron – Manganese brown spinel [  $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Ce})_2\text{O}_4$  ]
- Chrome – Manganese – Zinc brown spinel [  $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Zinc – Iron – Chromite black spinel [  $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Copper – Chromite black spinel [  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ]
- Iron – Cobalt black spinel [  $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ]
- Iron – Cobalt – Chromite black spinel [  $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Manganese – Ferrite black spinel [  $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$  ]
- Chrome – Iron – Nickel black spinel [  $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Cobalt – Tin blue-gray spinel [  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  ]
- Cobalt – Chromite blue-green spinel [  $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  ]
- Chrome – Alumina pink spinel [  $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  ]

### Class XIV, Zircon

This class comprises three types of pigments

- Zirconium – Vanadium blue zircon [  $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$  ]
- Zirconium – Praseodymium yellow zircon [  $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$  ]
- Zirconium – Iron pink zircon [  $(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$  ]

## 1.2 Ceramic pigment production methods

### **Traditional ceramic route**

The most widespread method for producing ceramic pigments is by following the basic steps of the traditional ceramic route (TCR), which is also used in order to produce ceramics.

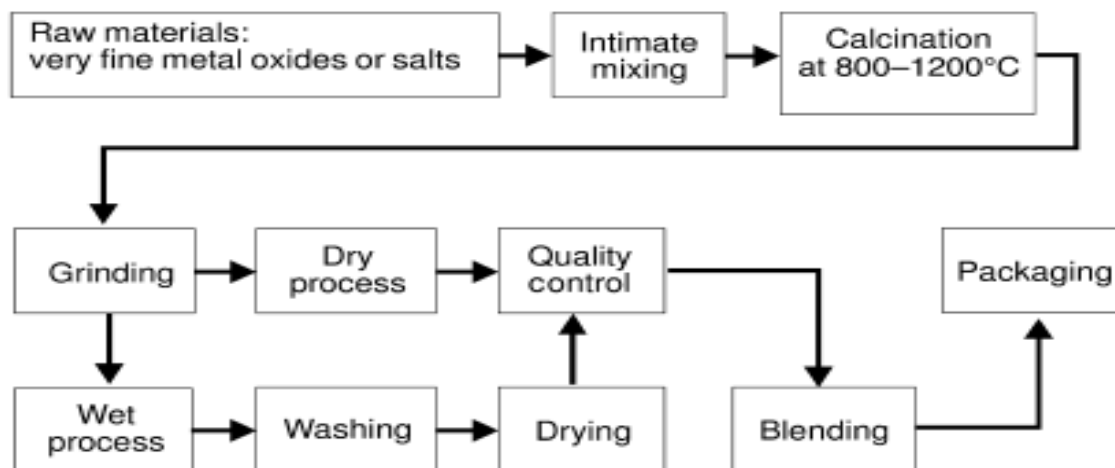
The TCR consists of the following steps [7]:

- Ball milling of the constituent high purity oxides.
- Calcination of the dried mixture in order to form the required crystal structures.
- Ball milling the calcined product in order to reduce its particle size.
- Adding a suitable organic binder and forming the required shape by pressing, extrusion or injection moulding.
- Sintering the formed pieces in an oxygen containing atmosphere (usually air) at a temperature between 1250 °C - 1400 °C.

During the production of ceramic pigments, shaping and sintering of the product are not required. These steps are substituted by washing and quality control. The process that is used for the production of pigments is [5]:

1. Grinding: The raw materials (usually oxides and carbonates) are carefully mixed in mills (such as ball mills), often with mineralizing agents (inorganic salts as NaCl, NaF, KNO<sub>3</sub>) in order to facilitate the pigment crystallization.
2. Calcination: The mixture is calcined in either kilns or continuous calciners. During the calcination process the material is heated to high temperatures (usually ranging from about 800° C to 1200° C, depending on the pigment), causing changes to its crystal structure and grain size.
3. Washing: After calcination, the produced powders are washed in order to eliminate residual salts from mineralizers and other leaching components. This step is crucial, so that future firing defects and environmental affections can be avoided and to achieve the expected pigment quality.
4. Micronization: The mixture is ground to necessary fineness in mills. Micronizers and jet mills are used to break agglomerates.
5. Tinting strength / quality control. The final production step involves careful control of the colour tone.

Figure 1.2.1: Schematic description of the traditional ceramic route [2].



Even though the traditional ceramic route has prevailed when it comes to ceramic pigment production, the energy demand is very high, mainly due to the fact that calcination takes place at temperatures around 1000 °C (or even above that in some cases) and requires prolonged processing times. Furthermore, washing of the resulting product does not completely remove residual salts and other impurities, leading to poorer colour quality and tinting strength.

### Other industrialized techniques

Apart from the traditional ceramic route that is mentioned above, there are a few more examples of ceramic pigment production methods that are used in the industry and are specific to the production of certain pigments.

#### Precipitation process

One method that has been industrialized is the *chemical precipitation* process. Chemical precipitation is most commonly used in removing dissolved (ionic) metals from solutions. The ionic metals are converted to an insoluble form by a chemical reaction between the soluble metal compounds and a precipitating reagent. The formed particles are removed from the solution by settling and/or by filtration. The effectiveness of the precipitation process depends on several factors such as [8]:

- Type and concentration of ionic metals present in the solution
- Precipitant used
- Reaction conditions (especially pH)
- Presence of other constituents that may inhibit the precipitation reaction

In some cases, the formed particles require further processing (washing, drying, grinding, mixing with other substances, calcination etc.) to receive a pigment with the desired characteristics.

Typical examples of pigments that can be produced through the precipitation process include: Synthetic iron oxide pigments, Cadmium pigments, Chromate pigments [2].

### Laux process

Another industrialized method used in the production of ceramic pigments is the *Laux process*, which is used specifically for the production of Iron oxide pigments. The Laux process is an alteration of the Béchamp reduction (i.e., the reduction of aromatic nitro compounds with antimony or iron) [9]. By adding iron chloride or aluminium chloride solutions, sulphuric acid and phosphoric acid, Laux modified the process to yield high quality iron oxide pigments. Different types of pigments can be obtained by varying the reaction conditions (from yellow to brown and from red to black pigments). The type and quality of the pigments are not only determined by the nature and concentration of the additives, but also by the reaction rate. The Laux process is a very important method for producing iron oxides because of the co-production of aniline ( $C_6H_5NH_2$ ); it does not generate by-products that are harmful to the environment [2]. Reactions of the Laux process occur at approximately  $100^\circ C$ , while further calcination of the product (used to improve the tinting strength of the product) takes place in a non-oxidizing atmosphere at  $500^\circ C - 700^\circ C$  [2].

Figure 1.2.2: Schematic description of the Laux process [10].

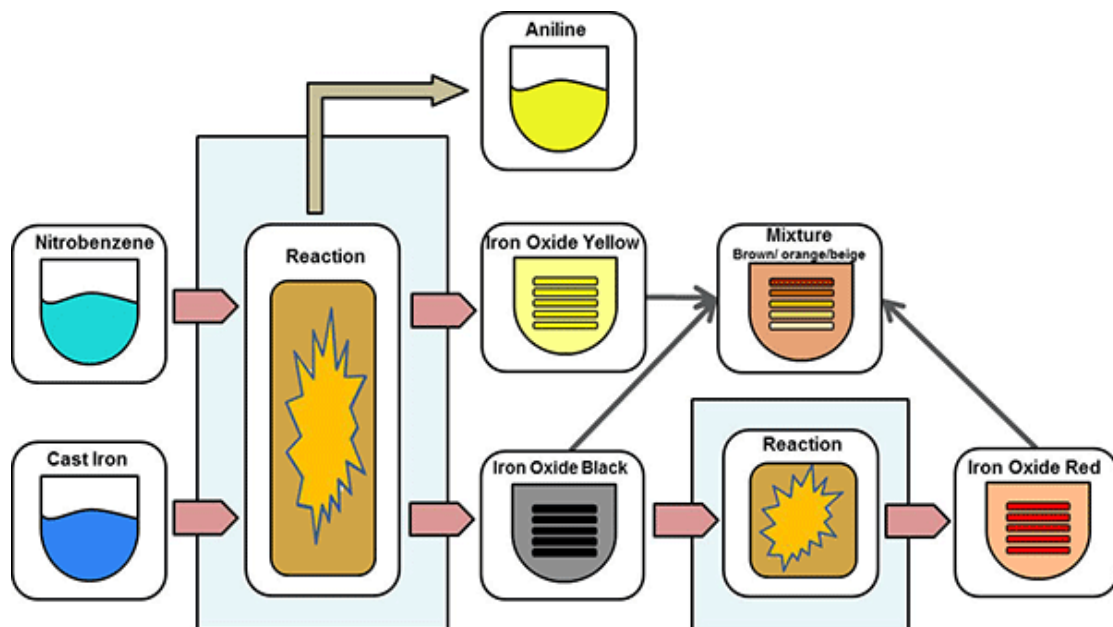
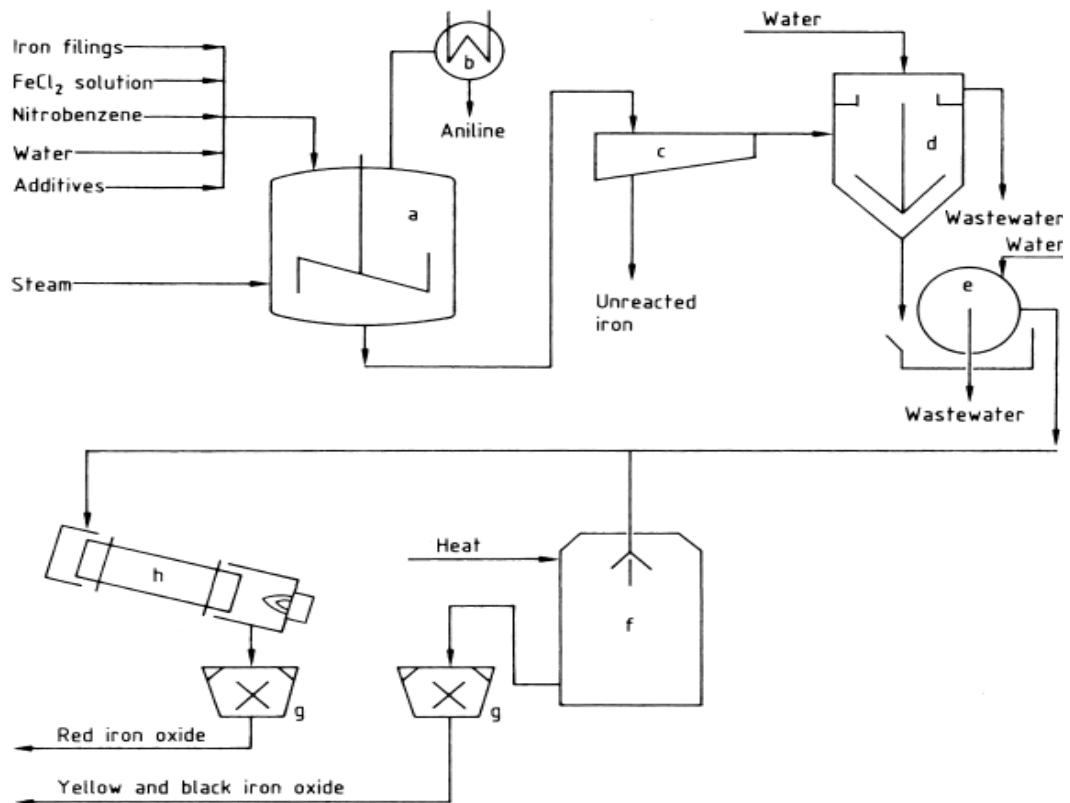


Figure 1.2.3: Detailed schematic description of the Laux process. a) reactor, b) condenser, c) classifier, d) thickener, e) filter, f) dryer, g) mill, h) rotary kiln [2].



### Dry/Wet mixing

Chrome green pigments can be prepared by *dry/wet mixing*. As the name of the method implies, yellow and blue pigments are mixed with the purpose of producing green coloured pigments.

In dry mixing, the precursors (pigments that will produce the desired colour when mixed) are mixed and ground in edge runner mills or high performance mixers or mills, resulting in intimate contact of the pigment particles. Excessive increase of temperature must be avoided, since it can lead to spontaneous combustion. Differences in the density and particle size of the components may result in segregation and floating of the pigment components in the coating system. Therefore, wetting agents are added to avoid these effects [2].

Through the wet mixing process, the components are wet-milled or mixed in suspension and then filtered. The pigment slurry is dried and the resulting pigment is ground until the desirable particle size is achieved [2].

### Sulfate and chloride processes for the production of TiO<sub>2</sub>

Titanium dioxide pigments are produced commercially through two different processes [2], [11], [12], [13]:

- The *sulphate process*, which is a modification of the TCR (with more steps).
- The *chloride process*, which is a chemical process and is not based on the TCR.

The overall process of manufacture is to take an impure TiO<sub>2</sub> feedstock and to convert this into the pure white TiO<sub>2</sub> pigment.

The sulfate process consists of the following steps [2], [11], [12], [13] :

1. **Drying and Grinding:** The titanium-bearing raw materials (ilmenite [  $\text{FeTiO}_3$  ], titanium slag or mixtures of the two) are dried to a moisture content  $<0.1\%$  with the purpose of preventing heating and premature reaction while mixing with sulfuric acid. The raw materials are then ground in ball mills until a mean particle size of  $<40\ \mu\text{m}$  is achieved.
2. **Digestion:** The ground raw materials are mixed with  $80\text{--}98\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The mixing enthalpy initiates the process, resulting in a vigorous digestion reaction with a maximum temperature of about  $200\ \text{°C}$  or more. After the maximum temperature is achieved, the mixture is allowed to mature for  $1\text{--}12\ \text{h}$ , depending on the raw materials, so that the titanium containing components become as soluble as possible. Digestion can be accelerated by blowing air through the mixture while the temperature increases and while the mixture matures. The resulting product is a solid cake that contains  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{TiOSO}_4$ .
3. **Removal of Iron(II) sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ):** The solid cake is dissolved in cold water. The solution is cooled under vacuum and as a result iron is crystallized and separated as  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , thus reducing the quantity of  $\text{FeSO}_4$  discharged with the waste acid. As a result, the remaining solution has an increased concentration of titanium sulfate ( $\text{TiOSO}_4$ ).
4. **Hydrolysis:** The remaining  $\text{TiOSO}_4$  bearing liquid is hydrolyzed adding steam. This procedure causes the precipitation of anatase crystallites of about  $5\text{--}15\ \text{nm}$  size. OH-groups are absorbed at the crystallite surfaces, resulting in a  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  composition.
5. **Purification of the hydrolyzate:** After hydrolysis, the liquid phase of the resulting solution still contains high concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and various amounts of dissolved sulphates, depending on the raw material. The hydrate is filtered off from the solution, washed with water or dilute acid, bleached with reducing agents so that remaining impurities are removed and after a second filtration and washing process, it is ready for the next stage of the process. The resulting hydrate still contains a small concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $5\text{--}10\%$ ) that will be removed by heating to a high temperature.
6. **Doping of the hydrate:** Depending on the desired pigment grade, the hydrate must be treated with alkali metal compounds and phosphoric acid that act as mineralizers, prior to calcination.
7. **Removal of water:** The doped hydrate is either filtered with rotary vacuum filters, pressure rotary filters or automatic filter presses, removing water until a water content of about  $55\ \text{wt.}\%$  is achieved.
8. **Calcination:** The dewatered product is calcined in a rotary kiln where moisture, absorbed water and remaining  $\text{H}_2\text{SO}_4$  are removed. Approximately two-thirds of the calcination time is spent on the drying procedure. The product reaches a maximum temperature of  $800\text{--}1100\ \text{°C}$  depending on pigment type, where the phase transformation from anatase to rutile (rutilisation) occurs.
9. **Grinding:** The produced agglomerates and aggregates can be reduced to pigment fineness by wet or dry grinding.

The overall chemistry of the process can be represented as:

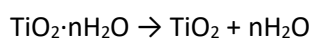
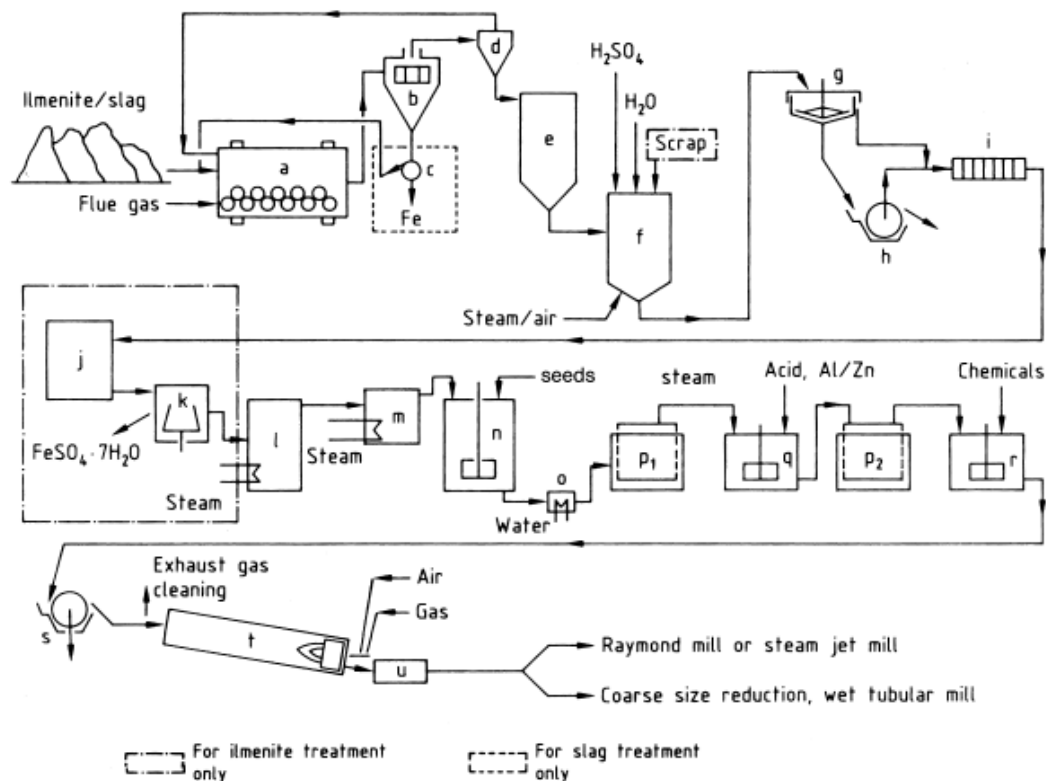


Figure 1.2.4: Production of  $TiO_2$  through the sulfate process. a) Ball mill/dryer, b) Screen, c) Magnetic separator (optional), d) Cyclone, e) Silo, f) Digestion vessel, g) Thickener, h) Rotary filter, i) Filter press, j) Crystallizer, k) Centrifuge, l) Vacuum evaporator, m) Preheater, n) Stirred tank for hydrolysis, o) Cooler, p) Moore filters, q) Stirred tank for bleaching, s) Rotary filter for dewatering, t) Rotary kiln, u) Cooler [2].



The chloride process consists of the following steps [2], [13], [14]:

1. Chlorination: The raw materials (that need to be as dry as possible to avoid HCl formation) are fed in a fluidized bed reactor in the presence of calcined petroleum coke (reducing agent in order to create a reducing atmosphere) and chlorine. At 800-1200 °C, the titanium in the raw material reacts with the chlorine and the coke and is converted to titanium tetrachloride  $[TiCl_4]$ , which is contained in the resulting gas stream. The resulting gas stream also contains carbon oxides and all the impurity metals from the raw materials in the form of metal oxides.
2. Gas cooling: The reaction gases are cooled using liquid  $TiCl_4$  either directly or indirectly. In the first stage, the gases are cooled down to a temperature where all the other metal chlorides are condensed or solidified (<300 °C) and can be separated from the  $TiCl_4$  gas stream. The remaining gas is cooled below 0 °C, causing most of the  $TiCl_4$  to condense. The remaining amounts of  $TiCl_4$  and  $Cl_2$  in the exhaust gas are removed by scrubbing with alkali.
3. Purification of  $TiCl_4$ : Vanadium tetrachloride  $[VCl_4]$  and Vanadium oxychloride  $[VOCl_3]$  have boiling points that are close to the boiling point of  $TiCl_4$ , thus their separation from  $TiCl_4$  is more challenging. Removing these substances requires the use of reducing agents (copper, titanium trichloride, hydrogen sulfide etc.) that cause these substances to form solid, low-valence vanadium chlorides. Subsequently,  $TiCl_4$  is evaporated and contains <5ppm Vanadium.
4. Oxidation of  $TiCl_4$  and Recovery of  $TiO_2$ : The purified  $TiCl_4$  is vaporized and the vapor is indirectly heated to 500-1000 °C since the recovery reaction requires high temperatures in order to proceed. The required oxygen for the reaction is also



preheated to  $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (by electric plasma flame, by reacting part of  $\text{O}_2$  with carbon monoxide or by indirect heating). The preheated reactants are then fed separately into a reaction chamber (plasma reactors or toluene burners) where they need to be mixed as rapidly as possible, to achieve a high reaction rate. The released chlorine is recycled back to the beginning of the reaction and the reformed  $\text{TiO}_2$  is collected and led to the next stage of the process.

5. Aftertreatment: The pure  $\text{TiO}_2$  is subjected to a range of chemical surface treatments, milling and drying operations until the desired pigment quality is achieved.

The overall chemistry of the chloride process can be represented as:

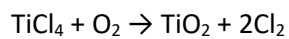
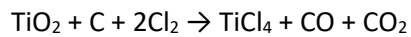


Figure 1.2.5: Flow diagram of the chloride production process [13].

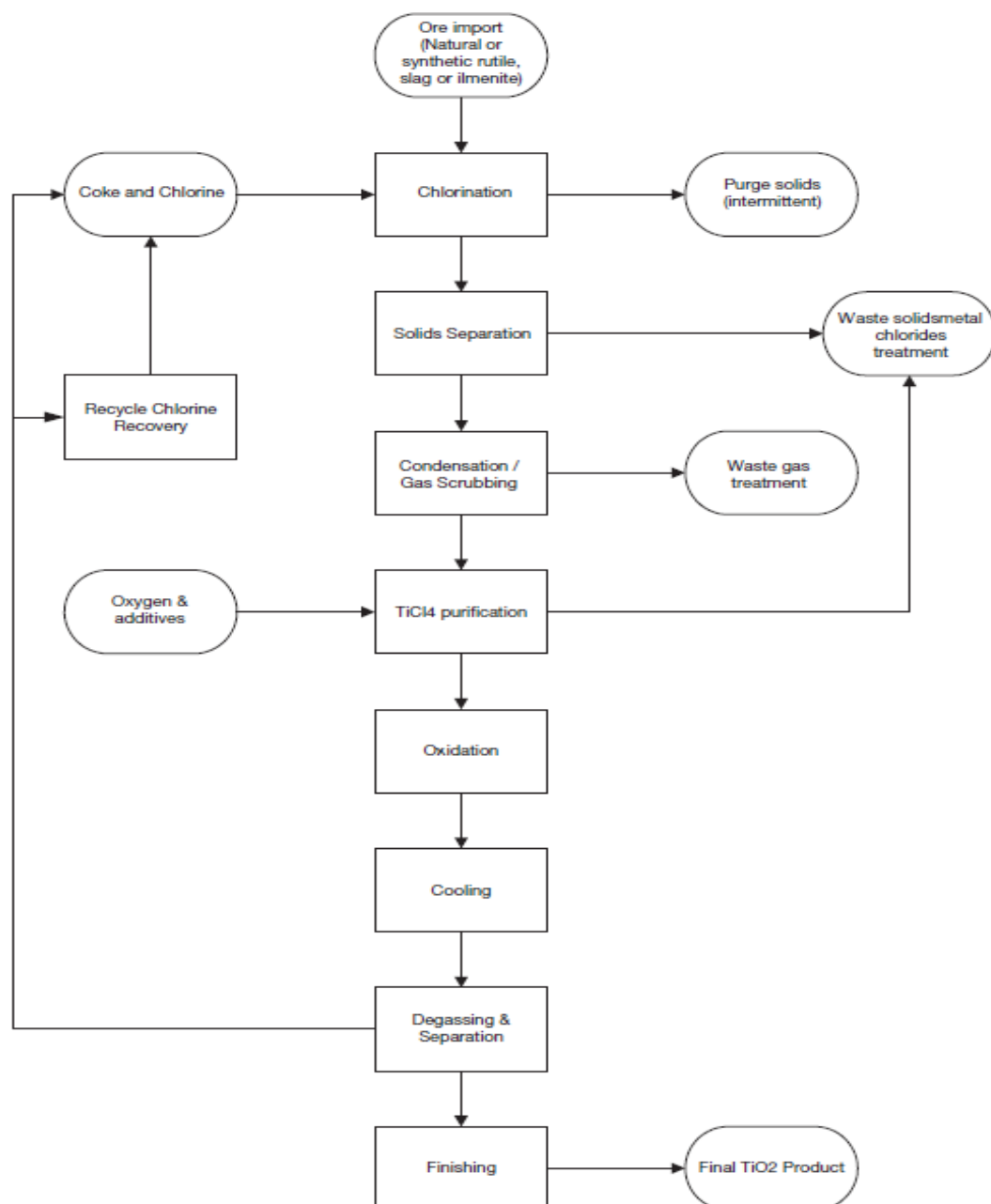
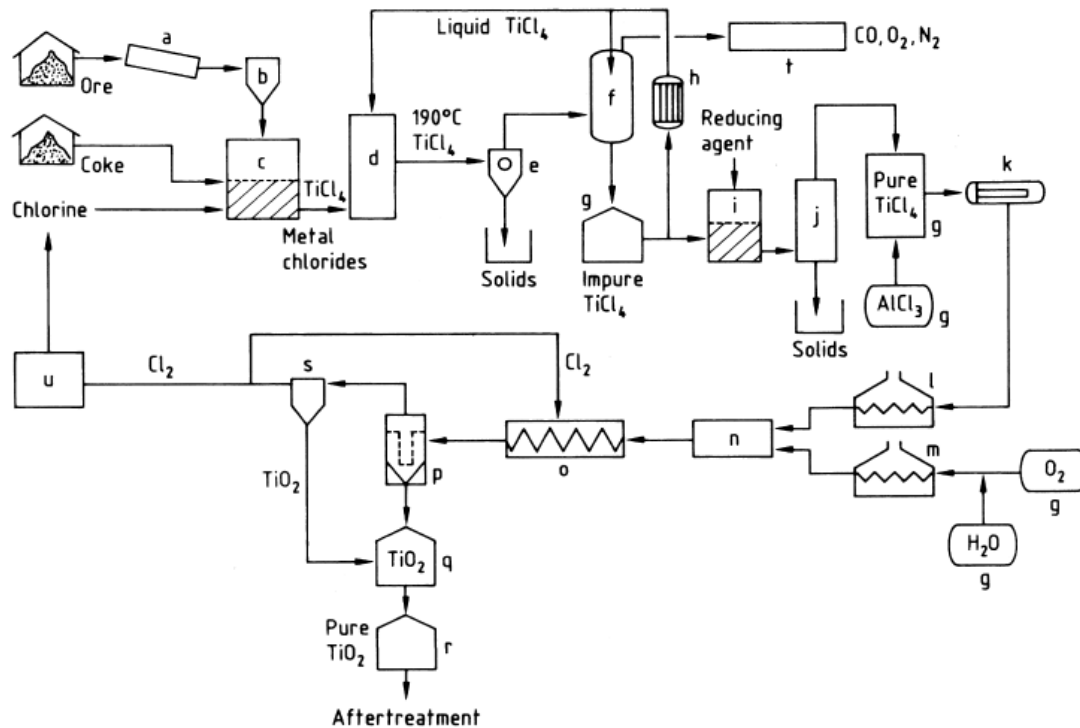


Figure 1.2.6: Production of  $\text{TiO}_2$  through the chloride process. a) Mill, b) Silo, c) Fluidized bed reactor, d) Cooling tower, e) Separation of metal chlorides, f)  $\text{TiCl}_4$  condensation, g) Tank, h) Cooler, i) Vanadium reduction, j) Distillation, k) Evaporator, l)  $\text{TiCl}_4$  superheater, m)  $\text{O}_2$  superheater, n) Burner, o) Cooling coil, p) Filter, q)  $\text{TiO}_2$  purification, r) Silo, s) Gas purification, t) Waste gas cleaning, u)  $\text{Cl}_2$  liquefaction [2].



Generally, pigments produced by the chloride process (chloride pigments) present better brightness and a more neutral hue than pigments produced through the sulphate process (sulphate pigments). However, which method will be used for the production of the pigment depends on the final application and the raw materials that are available.

### New routes of mixing ceramic pigment precursors

The main goals of research in the field of pigment production is reducing the energy requirements of the production processes, as well as increasing the quality of the produced pigments. Both of the parameters mentioned above are directly connected to the purity and the reactivity of the pre-calcined product [15], [16].

Currently, increasing the reactivity of the precursor materials is achieved with the addition of mineralizers. Mineralizers are substances that aid the formation of the pigment crystal structure (e.g.  $\text{NaF}$  in the production of Zirconium-Praseodymium yellow pigments) by accelerating the element diffusion and the pigment crystallization rates and as a result the synthesis kinetics. However, the addition of mineralizers requires a further step of washing and drying after calcination and involves environmental problems related to gaseous emissions [15], [16].

The aforementioned reasons have led to the development of new techniques of mixing ceramic pigment precursors, resulting in lower calcination temperature demands as well as better control of the particle size distribution, composition and shape of powders [15], [16]. Such techniques are the *sol-gel processing*, the *Pechini method* and the *co-precipitation process*.

### Sol-gel processing

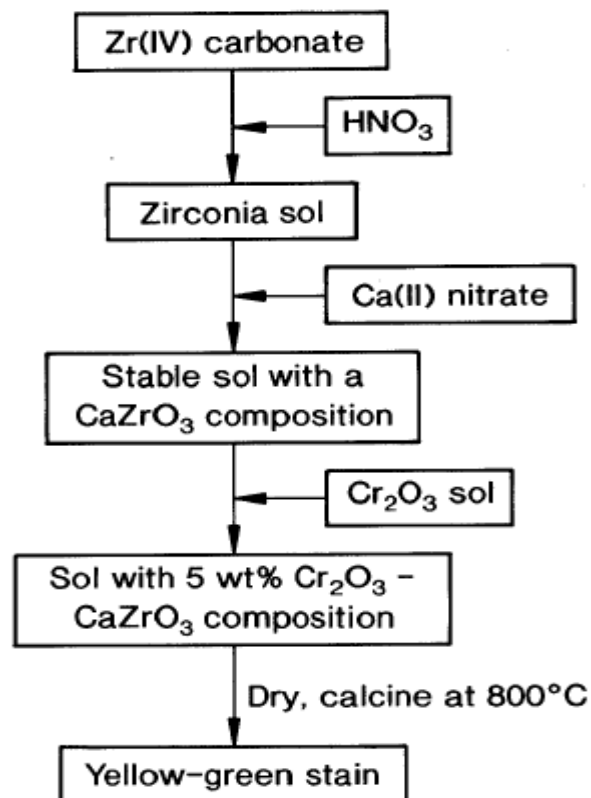
During the sol-gel process, dispersed oxide or hydroxide particles (sol) are transformed into a solid tri-dimensional network (gel) that is then dried and calcined until the desired crystalline phase occurs. When this procedure is applied to the synthesis of ceramic materials, it can be classified as either colloidal gel (CG) route or polymeric gel (OG) route, based on the nature of the precursors and the dispersing medium [16], [17].

In the CG route, water and soluble salts are used as the dispersing medium and as precursors respectively. The gel structure and its growth are controlled by the electrostatic forces between the particles [16].

In the PG route, an organic solvent acts as the dispersing medium and metallo-organic compounds act as the precursors. The gel structure and its growth are dominated by steric hindrances between the metallo-organic precursors [16].

The sol-gel process for producing precursors has both advantages and drawbacks. Lower firing temperatures and shorter processing times, as well as purer pigments are achieved. However, the raw materials necessary for the sol-gel processing are more expensive and long and complex treatments are required to obtain the pigment precursors [16].

Figure 1.2.7: Flow diagram of the production of a yellow-green Zr pigment using the sol-gel process [15].



### Pechini method

In the Pechini method, the precursors (a polymeric resin) are prepared in two stages [16]:

1. Chelation between the metallic cations and the citric acid.
2. Poly-esterification with ethylene glycol in a slightly acidified solution, with the formation of the polymeric resin, whose decomposition occurs at 250 °C.

The produced resin is subsequently calcined. The resulting pigments are of excellent colour quality, with finer particle size distribution [16].

### Co-precipitation process

During the co-precipitation process, the raw materials (water soluble salts) are dissolved in aqueous solutions. By varying the solution conditions (pH, temperature, solubility), simultaneous precipitation of the desired materials occurs. The precipitate is then separated from the liquid, washed, dried and calcined, usually at a temperature lower than that of the traditional ceramic route. The advantages of the co-precipitation process are difficult to evaluate since it has not been tested on many pigments yet. Nonetheless, it is theorized that due to the intimate contact of the precursors, pigments with better colour properties can occur [16], [18].

The main difference between the commercially available precipitation method and the co-precipitation method analyzed here, is that during the precipitation method the compounds that are precipitated are insoluble and a precipitating agent is responsible for the production of the desired precipitate [2]. On the other hand, during co-precipitation, soluble substances precipitate due to the induced solution conditions [18].

### **Other non-conventional/experimental production methods**

Different methods for either producing ceramic pigments or their precursors have also been studied, with the goal of reducing production time and fuel requirements. These methods require further research in order to determine whether the resulting pigments are of acceptable quality and the cost of production. Some of these methods include:

- Freeze-drying [19]
- Spray drying [19]
- Spray pyrolysis [19]
- In situ synthesis using photo-thermal activation mediated by laser [19]
- Hydrothermal synthesis [20]
- Combustion synthesis [21]

The aforementioned methods can either produce pigments ready for use (combustion synthesis, after drying of the product) or products that may need to be calcined first in order to receive the desired pigment.

## 2. Production process simulation and energy demand calculations

The goal of the present study is to evaluate the energy demand of ceramic pigments' production with a standard technology level. These results will then be used to perform a Life Cycle Assessment (LCA) of the production processes with a cradle-to-gate approach and determine their environmental impact (emission of pollutants and greenhouse gases).

The pigments used in the evaluation process are selected according to having the most widespread usage in the ceramic industry:

- Titanium dioxide white (rutile  $\text{TiO}_2$ ).
- Chromium(III) oxide green ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
- Zirconium – Praseodymium yellow  $[(\text{Pr},\text{Zr})\text{SiO}_4]$ .

In order to evaluate the energy demands of each pigment, the “Aspen Plus (AP)” software will be used to model their respective production processes. Aspen Plus is a chemical process simulation software which facilitates the building of process models and the consequent simulations through relevant calculations (energy and mass balances, kinetics and thermodynamics of chemical reactions etc.) [22], [23].

As mentioned in previous paragraphs, the production of ceramic pigments requires high temperatures, especially during the calcination process. These temperatures are achieved through the combustion of fossil fuels such as natural gas, coal, petroleum etc. In the simulations that are herewith presented, the required heat will be provided through the combustion of methane (assuming a LHV of 50 000 kJ/(kg of methane) [24]), which practically represents natural gas. Heat requirements for the production of each pigment will be calculated in kWh/(kg of produced pigment) as shown below:

$$ED = \frac{LHV * \dot{m}_f}{3600 * \dot{m}_{pigment}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Where:

- ED: heat required for the production of the pigment in [kWh/(kg of pigment)].
- LHV: lower heating value of the fuel in [kJ/(kg of fuel)].
- $\dot{m}_f$ : fuel mass flow, received through the AP simulation in [(kg of fuel)/h].
- 1/3600: conversion coefficient from kJ to kWh [h/s].
- $\dot{m}_{pigment}$ : mass flow of the pigment produced, received through the AP simulation in [(kg of pigment)/h].

Unless specified otherwise, all the blocks in AP (reactors, heat exchangers, separators etc.) in the present study operate at 1.01325 bar and with zero heat duty (when it is necessary to be specified in order for the block to operate). It is assumed that ambient temperature is 25° C and that every calcination occurs in a rotary kiln.

### 2.1 Rutile $\text{TiO}_2$ production; simulations and results

#### Basic reactions

As mentioned in paragraph 1.2 of the current study,  $\text{TiO}_2$  can be produced through the chloride and sulfate processes. Simulations in the present section focus on the reproduction and implementation of the sulfate method, as presented by Buxbaum et al. [2]. The simulation in AP consists of the part of the production process during which the material enters the kiln,

the reactions that take place in it and the final material received, since this is the most energy demanding part due to the high temperature requirements.

The material enters the kiln in the form of a mixture (so called "cake") with the following composition:  $0.936\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 0.064(\text{TiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 4.295\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot 0.064\text{SO}_3 \cdot 5.295\text{H}_2\text{O}$  [12].

Using the composition of the "cake", the mole and mass fractions of its constituting materials can be calculated as follows:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Where:

- $x_i$ : mole fraction of the material i.
- $n_i$ : moles of the material i, derived from the composition of the "cake".
- $n_{tot} = \sum_1^N n_i$ : total moles of all the materials that the "cake" is comprised of.

$$M_{tot} = \sum_1^N M_i * x_i \quad (\text{Eq. 3})$$

Where:

- $M_{tot}$ : molecular weight of the "cake".
- $M_i$ : molecular weight of each component i that the cake is consisted of.

$$y_i = \frac{x_i * M_i}{M_{tot}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Where:

- $y_i$ : mass fraction of each component i of the "cake".

The results of equations 2 and 4 for the "cake" are presented in table 2.1.1:

Table 2.1.1: Mole and mass fractions of the materials that the "cake" inserted in the kiln is consisted of.

Material	$n_i$	$x_i$	$M_i$	$y_i$
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	0.936	0.177	97.8811	0.5083
$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.064	0.0121	177.9443	0.0632
$\text{H}_2\text{O}$	4.295	0.8109	18.0153	0.4285
<b>Sum</b>	5.295	1	-	1

The total molecular weight of the "cake" is calculated using Eq. 3:

$$M_{tot} = 34.0867 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

As the material passes through the kiln, the following reactions take place [12], [11], [25]:

1.  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
2.  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_{2(a)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
3.  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
4.  $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{TiO}_{2(a)} + \text{SO}_{2(g)} + 0.5\text{O}_2$
5.  $\text{TiO}_{2(a)} \rightarrow \text{TiO}_{2(r)}$

During the evaporation of moisture (Reaction 1), the temperature of the material does not exceed 100° C. The evaporation of adsorbed water (reactions 2 and 3) is finished at about

500° C, while the removal of the sulfate groups (reaction 4) takes place between 600 °C and 700° C. Finally, transition of anatase TiO<sub>2</sub> to rutile TiO<sub>2</sub> (reaction 5) occurs at 700 °C to 900 °C [12], [11]. The final product is a ceramic pigment of white colour.

The necessary heat for the reactions to take place is provided by the combustion of fuel. Flue gas produced from the combustion is led inside the kiln and flows over the material, usually in a countercurrent flow. Heat is transferred through convection and radiation from flue gas to the material.

### Simulation data input

Most of the chemical components that participate in the production of rutile TiO<sub>2</sub> already exist in the database of Aspen Plus. However TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and TiOSO<sub>4</sub> do not, so they have to be user defined. The simulation also requires input for the density, molecular structure and specific heat capacity of each of these components, as well as the solid enthalpy of formation (they were all considered solids in this simulation).

All the components that participate in the calcination process (including the components that participate in the combustion reactions that will provide the heat required for the reactions) need to be inserted in AP. The Selection tab of the Properties/Components folder should look like this:

Figure 2.1.1: Components that participate in the calcination process for the production of rutile TiO<sub>2</sub>.

Component ID	Type	Component name	Alias
TiO(OH)2	Solid		TiO(OH)2
TiO2-A	Solid	TITANIUM-DIOXIDE-ANATASE	TiO2-A
H2O	Conventional	WATER	H2O
TiOSO4.W	Solid		TiOSO4.H2O
TiOSO4	Solid		TiOSO4
SO2	Conventional	SULFUR-DIOXIDE	O2S
O2	Conventional	OXYGEN	O2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
TiO2	Solid	TITANIUM-DIOXIDE-RUTILE	TiO2

It should be noted that many of the components listed in figure 2.1.1 are products of incomplete combustion and have been included to increase the precision of the simulation.

Density and specific heat capacity were considered constant and inserted through the DNSDIP-1 and CPSP01-1 functions respectively, in the Properties/Methods/Parameters/Pure Components folder of Aspen Plus.

Table 2.1.2: Density and specific heat capacity of components participating in reactions 1 through 5 [12].

Material	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	C [J/(mol*K)]	Material	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	C [J/(mol*K)]
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1000	76	TiO <sub>2(a)</sub>	3900	70
TiO <sub>2(r)</sub>	4240	70	TiO(OH) <sub>2</sub>	2540	142
TiOSO <sub>4</sub>	2890	133	TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2430	208

Table 2.1.3: Molecular weights (MW) of components participating in reactions 1 through 5 [25].

Component	MW (kg/kmol)
TiO(OH) <sub>2</sub>	97.88
TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	177.94
TiOSO <sub>4</sub>	159.93
TiO <sub>2(a)</sub>	79.87
TiO <sub>2(r)</sub>	79.87
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	18.02
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	18.02

Molecular weights of the components were used to convert the density units from [kg/m<sup>3</sup>] to [kmol/m<sup>3</sup>], that are required in the DNSDIP-1 function.

The molecular structure of each unknown component was inserted through the Properties/Components/Molecular structure folder of Aspen Plus, under the tab formula, where the number of occurrences of each element that comprise each substance is inserted (e.g. for TiO(OH)<sub>2</sub> see figure 2.1.2).

Figure 2.1.2: Example of how to insert the molecular structure of component TiO(OH)<sub>2</sub>.

	Atom type	Number of occurrences
▶	Ti	1
	O	3
	H	2

The enthalpy of formation of each reactant is calculated according to the following equation:

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum m * \Delta H_{form}^{\circ}(\text{products}) - \sum n * \Delta H_{form}^{\circ}(\text{reactants}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Where m and n are the stoichiometric coefficients of each of the products and the reactants respectively.



Table 2.1.4: Enthalpies of reaction at 25° C for the chemical reactions during the calcination of TiO<sub>2</sub>. Positive values indicate endothermic reactions [11].

$\Delta h_{\text{Reaction (1)}}$	$44.0 \pm 0.06$	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (2)}}$	$89.7 \pm 8.0$	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (3)}}$	$89.7 \pm 8.0$	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (4)}}$	$396.9 \pm 172.6$	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (5)}}$	$-5.6 \pm 0.8$	kJ/mol

Table 2.1.5: Known enthalpies of formation at 25° C of the components participating in chemical reactions 2, 3, and 4, during the calcination of TiO<sub>2</sub> [26].

$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{SO}_2(\text{g}))$	-296.84	kJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{O}_2)$	0	kJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{TiO}_2(\text{s}))$	-938.72	kJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$	-241.82	kJ/mol

Using the data from tables 2.1.4 and 2.1.5 as well as equation 5, the formation enthalpies of TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and TiOSO<sub>4</sub> are calculated.

Table 2.1.6: Enthalpies of formation at 25° C of TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and TiOSO<sub>4</sub>.

$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{TiO}(\text{OH})_2)$	-1270.238	kJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-1963.978	kJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{\text{form}}(\text{TiOSO}_4)$	-1632.46	kJ/mol

The solid enthalpy of formation of each component was inserted through the User Defined button, located in the Properties/Components folder of Aspen Plus, in the Solid enthalpy of formation cell.

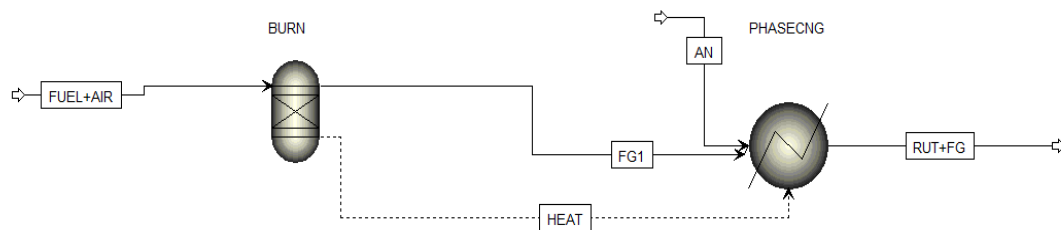
### Simplified process simulation and results

First, the calcination process was modelled as a simple heating of TiO<sub>2</sub> from atmospheric conditions (25° C, 1.01325 bar) to 900° C, where the transformation from anatase to rutile is considered to have finished [12], [11], [25]. This simple model was used to evaluate the differences in fuel mass flow and energy demand that may occur with the use of different reactors to model the kiln.

The mass flow of the material that is fed to the reactor is assumed to be 100 kg/h while the incoming mixture of fuel and air is considered to be close to stoichiometry ( $\lambda \approx 1$ ). A design spec is used to evaluate the mass flow of stoichiometric air and fuel mix required, in order to reach the desired temperature of the solid. The burner is modelled (and will be modelled in all the simulations) as a Gibbs reactor. Gibbs reactors in AP operate by performing reactions and equilibriums based on Gibbs free energy minimization, in order to determine what the products of the outlet stream will be.

The following 3 models were examined:

Figure 2.1.3: Anatase to Rutile transformation with the use of a heater.

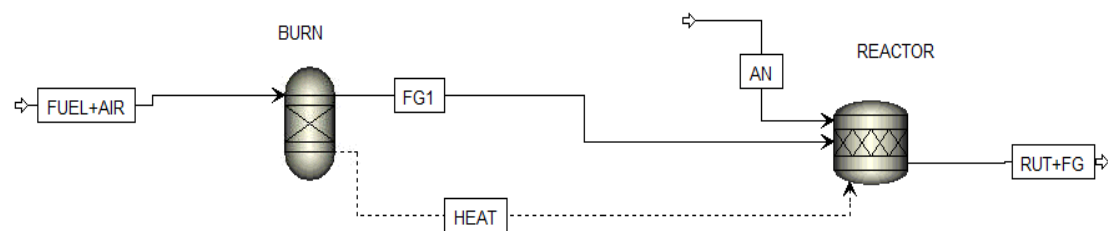


In the model presented in figure 2.1.3, no reactions occur in the heater. It is assumed that rutile  $\text{TiO}_2$  is fed to the heater (block PHASECNG), which is heated by flue gas provided by the burner until it reaches the desired temperature. The fuel and energy consumption as well as  $\text{CO}_2$  production of the simulation presented in figure 2.1.3 are presented in table 2.1.7:

Table 2.1.7: Fuel and energy consumption and  $\text{CO}_2$  production for the production of 100 Kg/h rutile  $\text{TiO}_2$  with the model presented in figure 2.1.3.

Methane mass flow (kg/h)=	2.65168
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
$\text{TiO}_2$ rutile mass flow (kg/h)=	100
$\text{CO}_2$ produced by combustion (kg/h)=	7.27493
Outlet Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )=	900
Heat Produced by combustion (kJ/h)=	132584
Required heat per kg of $\text{TiO}_2$ (kWh/kg $\text{TiO}_2$ )=	0.368289

Figure 2.1.4: Anatase to Rutile transformation with the use of a stoichiometric reactor.



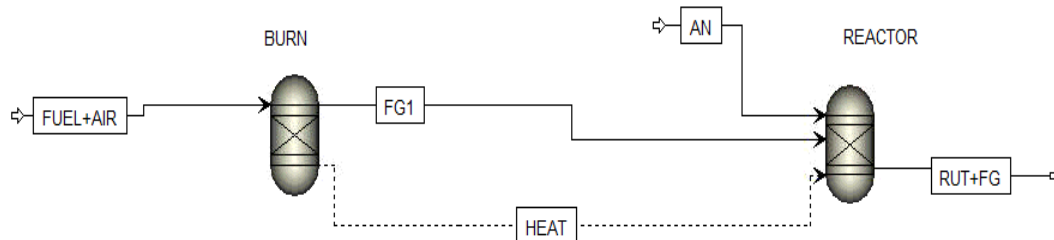
In the model presented in figure 2.1.4, the stoichiometric reactor (block REACTOR) is fed with anatase  $\text{TiO}_2$  which is in turn heated by flue gas and transformed into rutile  $\text{TiO}_2$  (reaction 5). Stoichiometric reactors in AP require a reaction and a fractional conversion of a specific component to be specified in order to operate. A fractional conversion of 1 of anatase  $\text{TiO}_2$  is used. Furthermore, the heat of reaction can either not be calculated at all by AP, calculated by AP or specified by the user. When the heat of reaction is either not calculated at all or calculated by AP (-6.028 kJ/mol, found in the Reactions tab of the Simulation/Blocks/ANTORUT/Results folder of AP) the calculated energy consumption is 0.333496 kWh/kg $\text{TiO}_{2,(r)}$ . When the heat of reaction is specified by the user, the calculated energy consumption is 0.335385 kWh/kg $\text{TiO}_2$ . The difference of the calculated energy consumption is very small and the enthalpy of reaction calculated by AP is within margin of

error of the value proposed by Ginsberg et al. ( $-5.6 \text{ kJ/mol} \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$ ) [12], [11]. The following results are calculated with AP calculating the enthalpy of reaction. The fuel and energy consumptions and  $\text{CO}_2$  production of the simulation presented in figure 2.1.4 are listed in table 2.1.8:

Table 2.1.8: Fuel and energy consumptions and  $\text{CO}_2$  production for the production of 100 Kg/h rutile  $\text{TiO}_2$  with the model presented in figure 2.1.4.

Methane mass flow (kg/h)=	2.40147
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
$\text{TiO}_2$ rutile mass flow (kg/h)=	100
$\text{CO}_2$ produced by combustion (kg/h)=	6.5879
Outlet Temperature ( $^\circ\text{C}$ )=	900
Heat Produced by combustion(kJ/h)=	120073.5
Required heat per kg of $\text{TiO}_2$ (kWh/kg $\text{TiO}_2$ )=	0.333538

Figure 2.1.5: Anatase to Rutile transformation with the use of a Gibbs reactor.



In the model presented in figure 2.1.5, anatase  $\text{TiO}_2$  is fed to a Gibbs reactor (block REACTOR) and is transformed to rutile  $\text{TiO}_2$ , with heat provided by flue gas. The fuel and energy consumptions and  $\text{CO}_2$  production of the simulation presented in figure 2.1.5 are presented in table 2.1.9:

Table 2.1.9: Fuel and energy consumption for the production of 100 Kg/h rutile  $\text{TiO}_2$  with the model presented in figure 2.5.

Methane mass flow (kg/h)=	2.40147
Methane LHV (kJ/Kg)=	50000
$\text{TiO}_2$ rutile mass flow (kg/h)=	100
$\text{CO}_2$ produced by combustion (kg/h)=	6.5879
Outlet Temperature ( $^\circ\text{C}$ )=	900
Heat Produced by combustion(kJ/h)=	120073.5
Required heat per kg of $\text{TiO}_2$ (kWh/kg $\text{TiO}_2$ )=	0.333538

Comparing the required heat results of tables 2.1.7, 2.1.8 and 2.1.9, it is observed that both stoichiometric and Gibbs reactors present the same results, whereas the heater presents increased fuel and energy consumption. This is due to the fact that the transformation of anatase  $\text{TiO}_2$  to rutile  $\text{TiO}_2$  is an exothermic reaction, meaning that less heat provided by external sources is required to reach the calcination temperature. However, in the heater no reaction occurs (since rutile  $\text{TiO}_2$  is heated from room temperature up to its calcination temperature) and as a result more external heat is required.



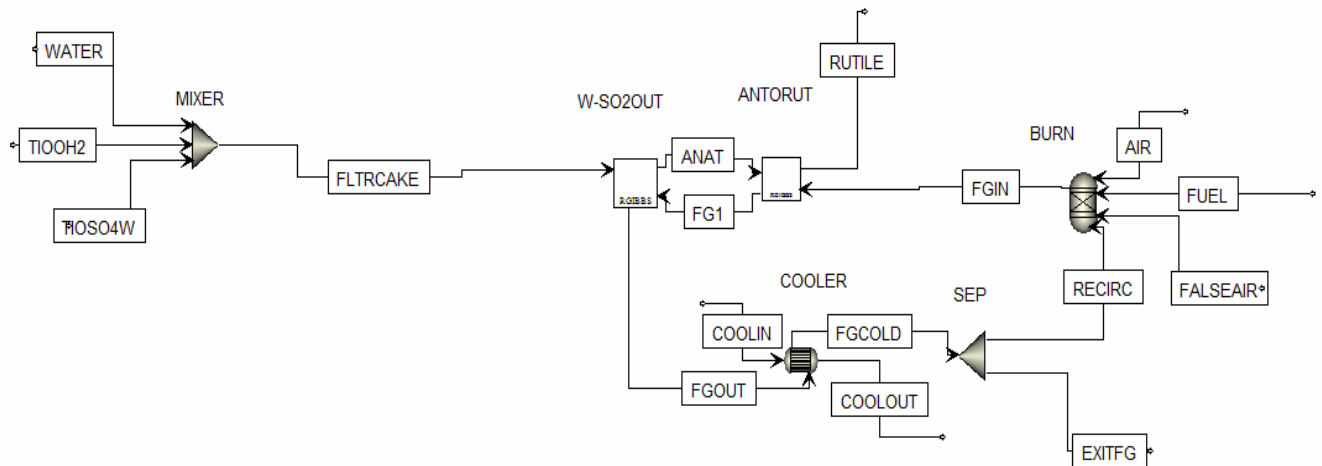
The input and output values of the plant presented in figure 2.1.6 are listed in table 2.1.10:

Table 2.1.10: Input and output values of the unit presented in figure 2.1.6 [12].

<b>Measured input values</b>	
Primary air temperature	$T_{PrA} = 169\text{ }^{\circ}\text{C}$
Primary air flow rate	$\dot{V}_{PrA} = 8570\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Recycle gas temperature	$T_{RcG} = 303\text{ }^{\circ}\text{C}$
Recycle gas flow rate	$\dot{V}_{RcG} = 5810\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Natural gas flow rate	$\dot{V}_{NaG} = 740\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Lower heating value of natural gas	$H_{u,NaG} = 10.2\text{ kWh/m}^3\text{ STP}$
Filter cake throughput	$\dot{m}_{FC} = 8250\text{ kg/h}$
Flow rate of volatiles from filter cake	$\dot{V}_{vol,FC} = 5500\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Clinker throughput	$\dot{m}_{Cl} = 3650\text{ kg/h}$
Excess recycle gas flow rate	$\dot{V}_{RcG,Ex} = 6640\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Recycle gas flow rate to kilns 2 and 3	$\dot{V}_{RcG,2,3} = 12,020\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Depression within kiln	$\Delta p = 0.30\text{ mbar}$
False air flow rate	$\dot{V}_{FA} = 3850\text{ m}^3\text{ STP/h}$
False air parameter	$K_{FA} = 702.9\text{ m}^3\text{ STP h}^{-1}\text{ Pa}^{-1/2}$
Ambient temperature	$T_A = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$
Wind velocity	$v_A = 4.8\text{ km/h}$
<b>Measured output values</b>	
Clinker temperature	$T_{Cl} = 924\text{ }^{\circ}\text{C}$
Off gas temperature	$T_{G,off} = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$

Modelling of the rotary kiln in AP is achieved with the use of Gibbs reactors with the flue gas flowing counter-currently to the input material [27]. The flow sheet of the model is presented in figure 2.1.7:

Figure 2.1.7: Model of the rotary kiln presented in figure 2.1.6, in Aspen Plus.



The “cake” that enters the rotary kiln is modelled as a mixture of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  and  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with the mass fractions presented in table 2.1.1 and a total mass flow of 8250 kg/h, as listed in table 2.1.10. As shown in figure 2.1.7, the rotary kiln has been separated in 2 parts, each one modelled with a Gibbs reactor [27]. In the first reactor (block W-SO2OUT), reactions 1 through 4 take place producing anatase  $\text{TiO}_2$ , which is fed to the second reactor (block ANTORUT), where phase transformation from anatase to rutile takes place (reaction 5). Flue gas exiting the block W-SO2OUT is cooled with the use of water until it reaches the temperature of the recirculating flue gas (the cooler was used in the simulation to emulate the temperature drop of the recirculating flue gas) and is then split in 2 parts, one of which is led back to the burner (block BURN). The quantities of air, false air and recirculating flue gas that enter the burner have been defined in AP as mass flows, instead of STP (standard temperature and pressure conditions –  $0^\circ\text{C}$  and 1 bar) volume flows as shown in table 2.1.10,

due to errors occurring when STP flows were used (AP would calculate arbitrary mass flows, resulting in false results). Conversion of STP volume flows to mass flows was achieved with the use of air density, calculated in STP conditions (initially, it was assumed that flue gas has the same density as air). For the conversion of air and flue gas STP volume flows to mass flows, a value of  $\rho_{\text{air, STP}}=1.292 \text{ kg/m}^3$  [28] was used. The required fuel consumption to achieve an exit temperature of  $924^\circ \text{C}$  (clinker output temperature according to the data listed in table 2.1.10) is calculated with the use of a design spec.

After running the simulation once, the composition of the recirculating flue gas is received. Using this composition of the recirculating flue gas, we can calculate its actual density.

In a new simulation, we create a mixer and feed it with the components of the flue gas in STP conditions, each one with a mass flow equal to the mass flow it has in the recirculating flue gas. The resulting flow at the exit of the mixer has the same composition as the recirculating flue gas but is in STP conditions. Executing this simulation, Aspen Plus calculates the density of the resulting flow to be  $\rho_{\text{RCG, STP}}=1.789 \text{ kg/m}^3$ .

With the actual density of the flue gas calculated, we can calculate the recirculating air mass flow with higher precision. The results of the simulation regarding fuel and energy consumption and  $\text{CO}_2$  production are listed in table 2.1.11:

Table 2.1.11: Fuel and energy consumption of the simulation presented in figure 2.1.7.

Methane mass flow (kg/h)=	535.069
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
TiO <sub>2</sub> rutile mass flow (kg/h)=	3655.79
CO <sub>2</sub> produced by combustion(kg/h)=	1467.86
Outlet Temperature (°C)=	924.008
Heat Produced by combustion(kJ/h)=	26753450
Required heat per Kg of TiO <sub>2</sub> (kWh/kgTiO <sub>2</sub> )=	2.032807

Energy consumption of the original plant studied is calculated with the use of the STP volume flow of NG (Natural Gas), the LHV of NG and the mass flow of the resulting calcined product, presented in table 2.1.10. The resulting consumption is:

$$\text{Real plant consumption} = \frac{\dot{V}_{\text{NaG}} * H_{u,\text{NaG}}}{\dot{m}_{\text{Cl}}} = \frac{740 \left[ \frac{\text{m}^3 \text{STP}}{\text{h}} \right] * 10.2 \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right]}{3650 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]} \approx 2.068 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$$

The results of the simulation present a small deviation in both the mass flow of the final product and the required heat consumption. Specifically, the mass flow of the final product calculated in the simulation is  $\frac{3655.79-3650}{3650} * 100\% \approx 0.159\%$  more than in the real production plant, a very small difference probably caused by rounding when calculating the mass fractions of each component of the inlet “cake”. On the other hand, the energy consumption calculated in the simulation is  $\frac{2.03281-2.068}{2.068} * 100\% \approx -1.7\%$  compared to the energy consumption of the real production plant. The calculated difference in energy consumption is small and can be attributed to the fact that the specific heat capacities of  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiOSO}_4$  were considered constant throughout the kiln, whereas in reality they change as the temperature changes, thus introducing errors to the simulation.

## 2.2 Chromium(III) oxide green – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production; simulations and results

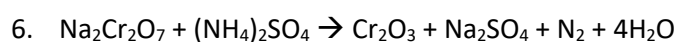
### Basic reactions

Chromium(III) oxide can be used in both pigment and metallurgical applications with the basic difference being the purity of the oxide and the size of the produced crystal grains.

Pigment quality chromium(III) oxide (otherwise known as chrome green [29]) is most commonly used in the formulation of paints, coatings, enamels and plastic products as well as in the mass colouration of construction materials (decorative concrete and mortar). A special form of chrome green with high infrared reflectance is also used in military coating applications [30].

Metallurgical quality chromium(III) oxide is used for the production of chromium (Cr) metal through the aluminothermal process (exothermal chromium oxide reduction with the use of aluminum through the following reaction:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Chromium is subsequently used to induce hardness and chemical resistance in steel and other metallurgical products [31].

Production of both metallurgical and pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be achieved through various ways, each one with a distinct production procedure and reactions. One of the reactions used in the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is [32]:



The production process described in the current study is based on two patents. One describing the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (US 4,296,076 – Swales et al.) [33] and one describing the conversion of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to pigment quality (EU 0 068 787 – Rao) [34].

According to example 1 of Swales et al. [33], 113 kg of sodium dichromate (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) are mixed with 30 kg of water and 60 kg of ammonium sulfate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]. The resulting mixture is heated to 600° C, where reaction 6 occurs. The products of the reaction are washed to remove soluble salts, dried and then calcined at 1150° C. The calcined product is washed with water and dried, resulting in the desired metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> product [33].

According to example 1 of Rao [34], 100g of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are mixed with 5g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (quantity of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is 5 weight% of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The resulting mixture is then calcined at 982° C and the calcined product is washed and filtered to remove any existing soluble salts, resulting in a pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> product [34].

At first, the production of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is simulated based on the patent of Swales et al. [33]. The produced Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is then used to simulate the production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on the patent of Rao [34].

In the final simulation, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is produced by reaction 6 with the quantities of reactants described in example 1 of Swales et al. [33]. The products of the reaction are then washed, until a mixture with the same mass fractions as in example 1 of Rao [34] is achieved. The resulting mixture is then calcined at 982° C and separated from the soluble salt, producing pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The last simulation is a combination of both patents; pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is produced using reaction 6, without the intermediate production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Simulation data input

In contrast to the production process of rutile  $\text{TiO}_2$ , all the elements participating in the production of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  are present in the AP properties database, resulting in a much easier input procedure. Products and reactants of reaction 6, as well as products and reactants that participate in the combustion process which will provide the necessary heat for the reactions to occur, are inserted in the Selection tab of the Properties/Components folder in AP. The components table should look like this (including products of incomplete combustion):

Figure 2.2.1: Components participating in the production of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Part 1

Select components

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ <b>CH4</b>	Conventional	<b>METHANE</b>	<b>CH4</b>
▶ <b>O2</b>	Conventional	<b>OXYGEN</b>	<b>O2</b>
▶ <b>N2</b>	Conventional	<b>NITROGEN</b>	<b>N2</b>
▶ <b>H2O</b>	Conventional	<b>WATER</b>	<b>H2O</b>
▶ <b>CO2</b>	Conventional	<b>CARBON-DIOXIDE</b>	<b>CO2</b>
▶ <b>CO</b>	Conventional	<b>CARBON-MONOXIDE</b>	<b>CO</b>
▶ <b>NO2</b>	Conventional	<b>NITROGEN-DIOXIDE</b>	<b>NO2</b>
▶ <b>NO</b>	Conventional	<b>NITRIC-OXIDE</b>	<b>NO</b>
▶ <b>H2</b>	Conventional	<b>HYDROGEN</b>	<b>H2</b>
▶ <b>H2SO4</b>	Conventional	<b>SULFURIC-ACID</b>	<b>H2SO4</b>
▶ <b>NAHSO4</b>	Solid	<b>SODIUM-BISULFATE</b>	<b>NAHSO4</b>
▶ <b>NA2CR2O7</b>	Solid	<b>SODIUM-DICHROMATE</b>	<b>NA2CR2O7</b>
▶ <b>CR03</b>	Solid	<b>CHROMIUM-TRIOXIDE</b>	<b>CR03</b>
▶ <b>CR2O3</b>	Solid	<b>ESKOLAITE</b>	<b>CR2O3</b>
▶ <b>NA2SO4</b>	Solid	<b>SODIUM-SULFATE</b>	<b>NA2SO4</b>

Find    Elec Wizard    User Defined    Reorder    Review

Figure 2.2.2: Components participating in the production of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Part 2

Select components

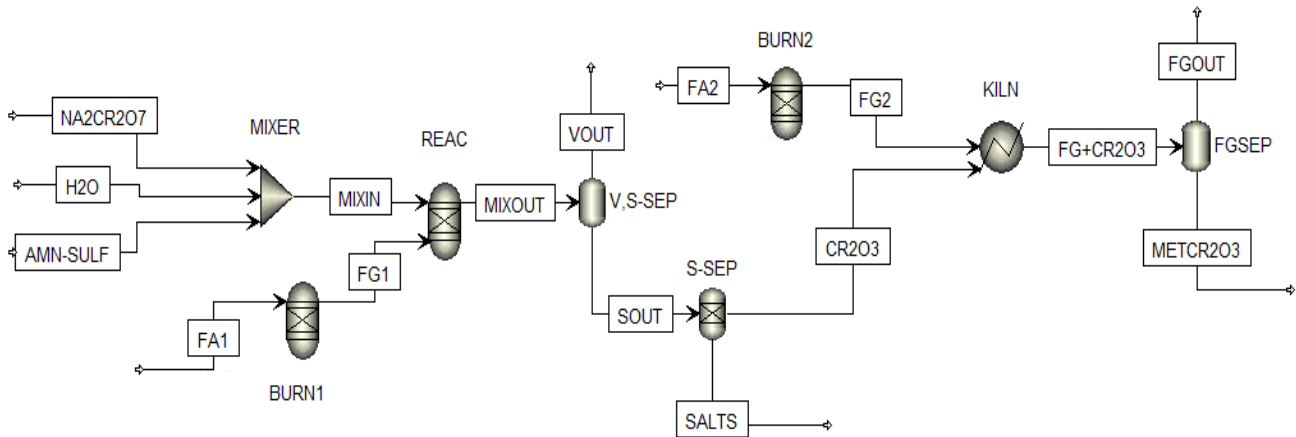
Component ID	Type	Component name	Alias
▶ <b>H2O</b>	Conventional	<b>WATER</b>	<b>H2O</b>
▶ <b>CO2</b>	Conventional	<b>CARBON-DIOXIDE</b>	<b>CO2</b>
▶ <b>CO</b>	Conventional	<b>CARBON-MONOXIDE</b>	<b>CO</b>
▶ <b>NO2</b>	Conventional	<b>NITROGEN-DIOXIDE</b>	<b>NO2</b>
▶ <b>NO</b>	Conventional	<b>NITRIC-OXIDE</b>	<b>NO</b>
▶ <b>H2</b>	Conventional	<b>HYDROGEN</b>	<b>H2</b>
▶ <b>H2SO4</b>	Conventional	<b>SULFURIC-ACID</b>	<b>H2SO4</b>
▶ <b>NAHSO4</b>	Solid	<b>SODIUM-BISULFATE</b>	<b>NAHSO4</b>
▶ <b>NA2CR2O7</b>	Solid	<b>SODIUM-DICHROMATE</b>	<b>NA2CR2O7</b>
▶ <b>CR03</b>	Solid	<b>CHROMIUM-TRIOXIDE</b>	<b>CR03</b>
▶ <b>CR2O3</b>	Solid	<b>ESKOLAITE</b>	<b>CR2O3</b>
▶ <b>NA2SO4</b>	Solid	<b>SODIUM-SULFATE</b>	<b>NA2SO4</b>
▶ <b>AMN-SULF</b>	Solid	<b>AMMONIUM-SULFATE</b>	<b>(NH4)2SO4</b>



### Process simulation and results

The flow sheet of the simulation, based on the patent of Swales et al. [33] is presented below, in figure 2.2.3:

Figure 2.2.3: Aspen Plus flow sheet of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process based on the patent by Swales et al.



An aquatic solution of the reactants of reaction 6 [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] is fed to a reactor (block REAC) where reaction 6 occurs at 600° C. Flue gas is separated from the products in a flash2 separator (block V,S-SEP) and the solid products are fed to a separator (block S-SEP) where Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by reaction 6 is separated from the rest of the products. The outlet temperature of the flash2 block is set to 100° C to emulate the temperature that the solids will have after the washing and drying process that is necessary to separate the soluble salts from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Since the quantity of water used during the washing process is unknown, the drying process has not been modelled in the current simulation, even though heat (fuel and energy consumption) is required to dry the product. It can be assumed that heat required for drying can be extracted from hot flue gas exiting the flash2 separators (blocks V,S-SEP and FGSEP) and that no further energy demand occurs. However further information regarding the water content of the washed product is necessary to evaluate our assumption.

After separating Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from soluble salts, it is fed to a heater (block KILN) and heated to 1150°C where calcination of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs, producing metallurgical grade chromic(III) oxide (in this simulation, as well as the following ones, a heater is used to model the kiln since no chemical reactions justifying the use of a reactor occur. The grain size of the material is the only thing that changes). Flue gas is separated from the final product with the use of a flash2 separator (block FGSEP).

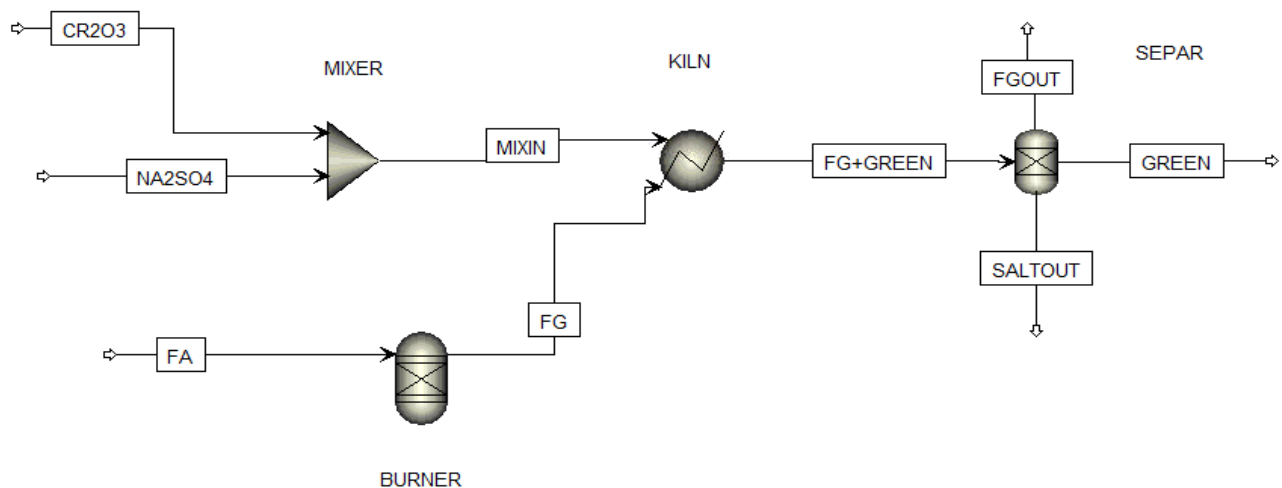
The heat and fuel consumptions for the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are listed in table 2.2.1:

Table 2.2.1: Heat and fuel consumptions and CO<sub>2</sub> emissions during the production of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	2.32421
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	2.59597
Total methane mass flow (kg/h)=	4.92018
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in VOUT stream(kg/h)=	6.37595
CO <sub>2</sub> in FGOUT stream(kg/h)=	6.43718
Total CO <sub>2</sub> emitted(kg/h)=	12.81313
Metallurgical Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> output mass flow (kg/h)=	65.5612
Metallurgical Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outlet temperature (°C)=	1150
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	116210.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	129798.5
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	246009
<b>Required heat per kg of produced Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in BURN1 (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	0.492375
<b>Required heat per kg of produced Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in BURN2 (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	0.549946
<b>Total required heat per kg of produced metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	1.042321

Metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced according to the patent by Swales et al. [33] will be used to produce pigment grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on the patent by Rao [34]. The flow sheet of the simulation described by Rao is presented in figure 2.2.4:

Figure 2.2.4: Aspen Plus flow sheet of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process based on the patent by Rao.



Metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mixed with 5 weight% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and fed to a heat exchanger (block KILN) where calcination occurs at 982° C. The calcined pigment is separated from the flue gas and washed to remove soluble salts (block SEPAR). After drying the washed product, pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is received. As in the case presented in figure 2.2.3, the drying process requires heat. However it is assumed that the required heat is provided by flue gas exiting the

separator (block SEPAR) due to lack of data regarding the mass of water used in the washing process.

Heat and fuel consumptions as well as CO<sub>2</sub> production of the simulation presented in figure 2.2.4 are listed in table 2.2.2:

Table 2.2.2: Heat and fuel consumption and CO<sub>2</sub> emissions during the production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Methane mass flow in BURNER (kg/h)=	2.13395
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in FGOUT stream(kg/h)=	5.29152
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> output mass flow (kg/h)=	65.5612
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outlet temperature (°C)=	982
<b>Heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	<b>106697.5</b>
<b>Required heat per kg of produced pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	<b>0.452069</b>

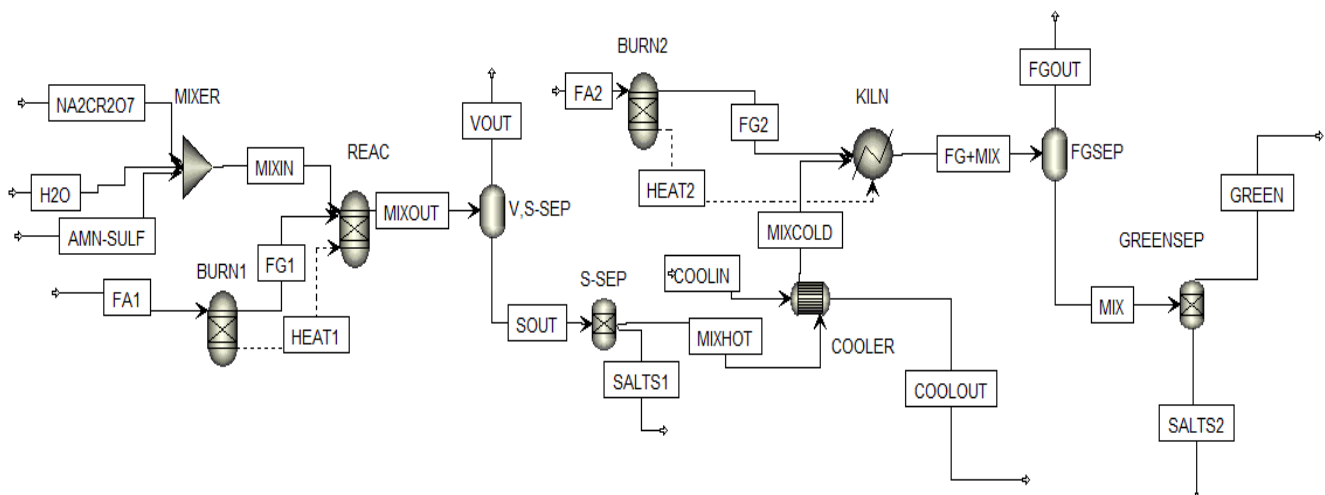
The total fuel and heat consumptions and the total CO<sub>2</sub> production, in order to produce pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on the simulations presented in figures 2.2.3 and 2.2.4 are listed in table 2.2.3:

Table 2.2.3: Total CO<sub>2</sub> production and heat and fuel consumptions for the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that is subsequently used to produce pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Total methane mass flow (kg/h)=	7.05413
Total CO <sub>2</sub> production (kg/h)=	18.10465
Total heat requirements (kWh/kgCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=	1.49439

In the simulation presented in figure 2.2.5, a combination of both patents is used to produce pigment grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a single production step. The following simulation does not correspond to an existing production method. However, based on the methodologies proposed by Swales et al. [33] and Rao [34], it is likely that pigment quality can be produced through it. This simulation was used to evaluate energy and fuel savings and reduction of CO<sub>2</sub>, compared to the two step production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> described above.

Figure 2.2.5: Aspen Plus flow sheet of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process based on the patents by Swales et al. and Rao.



In the first part of the production process, the starting materials [ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] are mixed in water and fed to a Gibbs reactor where reaction 6 occurs at  $600^\circ\text{C}$ , with heat provided by the combustion of methane. After exiting the reactor, flue gas is separated from the solid products of the reaction in a flash2 separator (block V,S-SEP). Washing of the solid products and removal of soluble salts (until the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contained in the resulting mix is 5weight% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) is modelled with the use of a separator (block S-SEP), where unwanted salts are removed, and a heat exchanger (block COOLER), where the pre-calcined product is cooled to a temperature of  $100^\circ\text{C}$  with the use of cold water.

The exit temperature from the cooler is selected to be  $100^\circ\text{C}$  in order to simulate the drying process, during which water evaporates and temperature is assumed to be constant. Just like in the cases above, heat is required to dry the product. However, due to lack of experimental data it is assumed that the required heat is provided by flue gas exiting the separators (blocks V,S SEP and FGSEP).

The dry pre-calcined product exiting the COOLER block is then fed to a heater (block KILN). It is heated to  $982^\circ\text{C}$  and separated from flue gas with the use of a flash2 separator (block FGSEP) and the remaining soluble salts with the use of a separator (block GREENSEP).

The required heat and energy consumption and  $\text{CO}_2$  production, for the production of the final pigment are presented in table 2.2.4:

*Table 2.2.4: Heat and fuel consumption requirements for the production of pigment quality  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  according to the combined production process described above.*

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	2.31691
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	1.9891
Total methane mass flow (kg/h)=	4.30601
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
$\text{CO}_2$ in VOUT stream(kg/h)=	6.35595
$\text{CO}_2$ in FGOUT stream(kg/h)=	4.93234
Total $\text{CO}_2$ emitted(kg/h)=	11.28829
Calcined $\text{Cr}_2\text{O}_3$ output mass flow (kg/h)=	65.5612
Calcined $\text{Cr}_2\text{O}_3$ outlet temperature ( $^\circ\text{C}$ )=	982
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	115845.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	99455
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	215300.5
<b>Required heat per kg of produced <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> in BURN1 (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.490829
<b>Required heat per kg of produced <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> in BURN2 (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.421383
<b>Total required heat per kg of produced pigment <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.912212

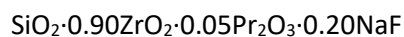
Comparing the results of table 2.2.4 to the results of table 2.2.3 it is obvious that heat and fuel consumption as well as  $\text{CO}_2$  production are reduced in this case. This is mainly due to the fact that one calcination step has been removed from the modified procedure (which in turn means that one less combustion is required), resulting in lower emissions and demands. As mentioned above however, this simulation does not correspond to an existing production process and the assumption that pigment quality  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  can occur through it requires validation.

## 2.3 Zirconium – Praseodymium yellow; simulations and results

### Basic reactions

Zirconium – Praseodymium yellow pigments have a general composition of  $(\text{Pr,Zr})\text{SiO}_4$ . Depending on the quantities of Pr and Zr in the crystal structure of the pigment, different variations of yellow, with different calcination temperatures and hues can be produced. In the current study two different cases were simulated, based on a report by Badenes et al. [35] and US patent 3,510,332 by Weber [36].

Badenes et al. [35] studied the effects that the production method has on a Praseodymium-Zircon yellow pigment with a composition of:



This composition will be used to model the yellow pigment in the following AP simulations.

It is assumed that the reaction responsible for the production of yellow pigment is:



Reaction 7 is a theoretical representation used to simulate the creation of the pigment with the composition proposed by Badenes [35] and does not actually occur in one step.

According to example 2 of the patent by Weber [36], 183 Kg of  $\text{ZrSiO}_4$  are mixed with 106 Kg of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and the mixture is calcined to a temperature of  $1000^\circ\text{C}$  where  $\text{ZrSiO}_4$  breaks down to  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  ( $\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ). The calcined product is mixed with 250 Kg of water, 9 kg of NaF, 127 kg of 96% sulfuric acid and 9 kg of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (which corresponds to approximately 8.718 kg of  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , which will be used in the simulation instead of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , since this element already exists in the AP database. It should also be noted that  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  disintegrates, creating  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  according to the following reaction  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \rightarrow 3\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ , before reacting [37]). The resulting mixture is dried and fed to a rotary furnace where it is heated to  $1100^\circ\text{C}$ . After exiting the furnace, the calcined product is washed to remove soluble salts and consequently dried to receive the final yellow pigment.

### Simulation data input

Most of the components used in the production of the yellow pigment with the composition proposed by Badenes et al. [35] already exist in the AP library. The only component that needs to be user defined is the yellow pigment itself. Specific heat capacity, solid enthalpy of formation, density and molecular structure need to be defined for the simulation to be as precise as possible. Calculating these values will be achieved by assuming the yellow pigment to be a mixture (alloy) of the components that it is comprised of.

Under the Selection tab of the Properties/Components folder of AP, all the chemical compounds that participate in the formation of yellow pigment are inserted (including the reactants and products of combustion). The completed Selection tab should look like this:

Figure 2.3.1: Components participating in the production of yellow pigment - Part 1.

Component ID	Type	Component name	Alias
<b>YELLOW</b>	<b>Solid</b>		<b>PRZRPIGMENT</b>
CH4	Conventional	METHANE	CH4
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
ZRSIO4	Solid	ZIRCONIUM-ORTHOSILICATE	ZRSIO4
NA2CO3	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
NAF	Solid	SODIUM-FLUORIDE	NAF
NA2SO4	Solid	SODIUM-SULFATE	NA2SO4

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Figure 2.3.2: Components participating in the production of yellow pigment - Part 2.

Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
ZRSIO4	Solid	ZIRCONIUM-ORTHOSILICATE	ZRSIO4
NA2CO3	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
NAF	Solid	SODIUM-FLUORIDE	NAF
NA2SO4	Solid	SODIUM-SULFATE	NA2SO4
PR2O3	Solid	PRASEODYMIUM-OXIDE	PR2O3
ZRO2	Solid	ZIRCONIUM-DIOXIDE	ZRO2
SIO2	Solid	SILICON-DIOXIDE	SIO2

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Mole and mass fractions of each component of yellow as well as the molecular weight of the pigment were calculated with the use of equations 2, 3 and 4 and are presented below:

Table 2.3.1: Mole and mass fractions of the components that comprise the yellow pigment and its molecular weight.

Material	$n_i$	$x_i$	$M_i$	$y_i$
SiO <sub>2</sub>	1	0.465	60.08	0.3067
ZrO <sub>2</sub>	0.9	0.4186	123.218	0.5661
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.0233	329.813	0.0843
NaF	0.2	0.093	41.9882	0.0429
<b>Sum</b>	2.15	1.000	-	1

$$M_{tot} = 91.112 \frac{kg}{kmol}$$

Specific heat capacity of an alloy is calculated with the use of Neumann-Kopp rule [38] according to which the heat capacity of an alloy is approximately equal to the weighed sum of the heat capacities of its constituents. The weight function used is the mass fraction of each component.

$$C_{p,tot} = \sum_1^N C_{p,i} * y_i \quad \text{(Eq. 6)}$$

The heat capacity of each component is found in NIST [26] apart from the heat capacity of  $Pr_2O_3$  which is calculated with the equation derived by Pankratz and presented by Konings et al. [39]. The total heat capacity of the yellow pigment in different temperatures is calculated using the data of each component:

Table 2.3.2: Specific heat capacity values of yellow pigment.

T (K)	Cp (J/mol*K)
298	57.403
300	57.608
400	65.257
500	69.849
600	73.092
700	75.778
800	78.423
900	77.507
1000	78.602
1100	79.796
1200	80.972

Inserting the heat capacity values of table 2.3.2 in AP requires calculation of the parameters used by function CPSP01. The solid heat capacity polynomial that is used by AP when using the function CPSP01 is:

$$C_{p,i}^{*,S} = C_{1i} + C_{2i} * T + C_{3i} * T^2 + \frac{C_{4i}}{T} + \frac{C_{5i}}{T^2} + \frac{C_{6i}}{\sqrt{T}} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Using a fitting tool created in MS Excel and the values of temperature and heat capacity of table 2.3.2, the parameters  $C_{j,i}$  of equation 7 are calculated:

Table 2.3.3: Parameter values of CPSP01 function of AP for yellow pigment.

$C_{1,i}$	136.5243526
$C_{2,i}$	-0.0206422
$C_{3,i}$	0.0000034
$C_{4,i}$	0.0009198
$C_{5,i}$	0.0098016
$C_{6,i}$	-1266.9693141

Values from table 2.3.3 are used to define the specific heat capacity of yellow pigment in Properties/Methods/Parameters/Pure Components folder of AP using function CPSP01. Parameters  $C_{7i}$  and  $C_{8i}$  are the temperature limits in which the values of  $C_p$  presented in table 2.3.2 are valid ( $C_{7i} = 298$  K,  $C_{8i} = 1200$  K). For temperatures outside the temperature bounds, AP uses linear extrapolation to calculate the value of the specific heat capacity.

The enthalpy of formation of the yellow pigment is calculated with the use of equation 5. As an enthalpy of reaction, a value of  $\Delta h_{rxn} = -16.5$  kJ/mol is used, proposed by Trojan [37] for the production of a Praseodymium-Zircon yellow pigment with a general formula of  $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ . Enthalpies of formation of the components are presented in table 2.3.4:

Table 2.3.4: Enthalpies of formation at 25° C of the components of yellow pigment [26], [39].

$\Delta H_{form}^{\circ}(SiO_{2(s)})$	-910.86	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(ZrO_{2(s)})$	-1097.46	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(Pr_2O_{3(s)})$	-1809.9	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(NaF_{(s)})$	-569.0	kJ/mol

$$\Delta h_{form}^{\circ}(yellow_{(s)}) = -2119.369 \frac{kJ}{mol}$$

The enthalpy of formation of the pigment is inserted in AP through the User Defined button of the Properties/Components folder of AP, in the Solid enthalpy of formation cell.

Density of the yellow pigment is calculated by the densities of its components through the following equation:

$$\rho_{yellow} = \frac{m_{mix}}{V_{mix}} = \frac{m_{mix}}{V_{SiO_2} + V_{ZrO_2} + V_{Pr_2O_3} + V_{NaF}} = \frac{m_{mix}}{\frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + \frac{m_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} + \frac{m_{Pr_2O_3}}{\rho_{Pr_2O_3}} + \frac{m_{NaF}}{\rho_{NaF}}} \rightarrow$$

$$\rho_{yellow} = \frac{1}{\frac{y_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + \frac{y_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} + \frac{y_{Pr_2O_3}}{\rho_{Pr_2O_3}} + \frac{y_{NaF}}{\rho_{NaF}}} \quad \text{(Eq. 8)}$$

The density of each component is presented in table 2.3.5:

Table 2.3.5: Density of the components constituting yellow pigment.

$\rho_{SiO_2}(kg/m^3)$	2650
$\rho_{ZrO_2}(kg/m^3)$	5680
$\rho_{Pr_2O_3}(kg/m^3)$	6900
$\rho_{NaF}(kg/m^3)$	2560

Using the values of table 2.3.5 and equation 8, the density of yellow pigment is calculated:

$$\rho_{yellow} = 4092.05 \frac{kg}{m^3} \rightarrow \frac{\rho_{yellow}}{M_{tot}} = 44.9123 \frac{kmol}{m^3}$$

Density of yellow is inserted through the DNSDIP-1 function, in the Properties/Methods/Parameters/Pure Components folder of Aspen Plus.

Molecular structure is inserted through the Properties/Components/Molecular structure folder of Aspen Plus, under the tab Formula. The completed tab should like this:





simulation, so that a yellow pigment with the composition proposed by Badenes [35] is produced) and sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ). The resulting mixture is fed to a heater (block WEVAP), where it is heated until water is completely evaporated and is separated from flue gas that was used to heat it in a flash2 separator (block FG2-SEP). The dried material is subsequently fed to another heater (block CALCIN2) where final calcination and production of the yellow pigment (mix of  $ZrSiO_4$ ,  $Pr_2O_3$  and NaF) occurs at  $1100^\circ C$  (the content of the resulting pigment in  $ZrO_2$  and  $SiO_2$  will be slightly different from the composition proposed by Badenes [35] since heaters were used in the modelling process and as a result breakdown of  $ZrSiO_4$  does not occur). Flue gas is separated in a flash2 separator (block FG3-SEP, heat duty=0) and the remaining soluble salts and sulfuric acid are removed with the use of a separator (block SALTSEP). The heat and fuel consumptions as well as  $CO_2$  production of the simulation presented in figure 2.3.4 are listed in table 2.3.6:

Table 2.3.6: Heat and fuel consumption and  $CO_2$  production of the simulation presented in figure 2.3.4.

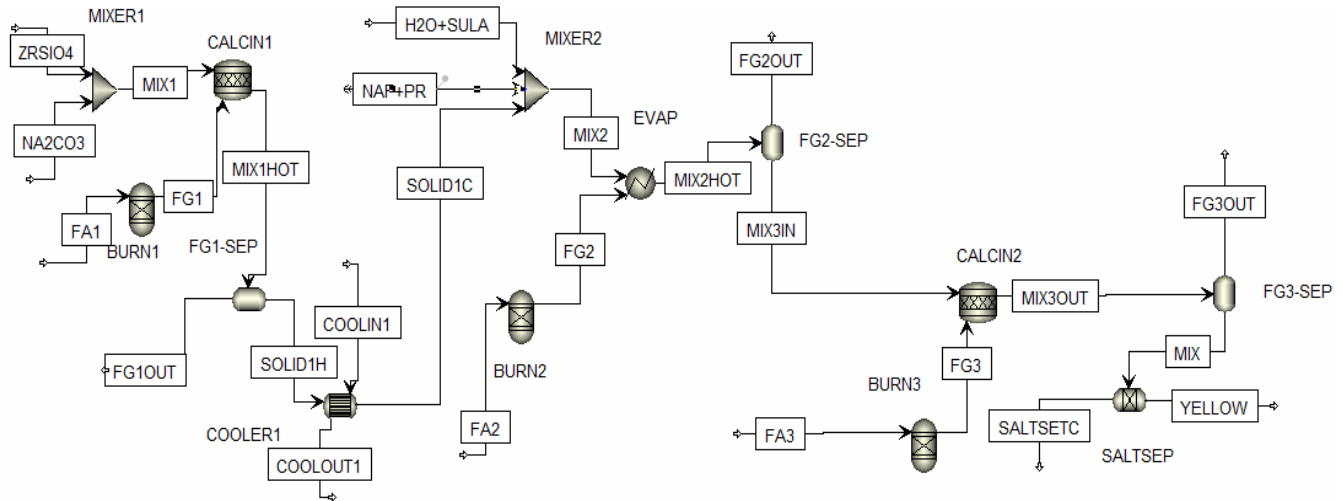
Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	13.156
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	19.4335
Methane mass flow in BURN3 (kg/h)=	15.255
Total methane mass flow (kg/h)=	47.8445
Methane LHV (kJ/Kg)=	50000
$CO_2$ in FG1OUT stream (kg/h)=	32.6228
$CO_2$ in FG2OUT stream (kg/h)=	48.1890
$CO_2$ in FG3OUT stream (kg/h)=	37.8277
Total $CO_2$ emitted (kg/h)=	118.6395
Yellow output mass flow (kg/h)=	208.5
Yellow outlet temperature ( $^\circ C$ )=	1100
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	657800.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	971675.5
<b>Heat produced by combustion in BURN3 (kJ/h)=</b>	762751.0
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	2392227.0
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN1 (kWh/kgYellow)=</b>	0.87637
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN2 (kWh/kgYellow)=</b>	1.29453
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN3 (kWh/kgYellow)=</b>	1.01619
<b>Total required heat per kg of produced yellow (kWh/kgYellow)=</b>	3.18709

### Simulation with the use of reactors and results.

In the case presented below, the process described in the patent by Weber [36] is simulated and the composition of the produced pigment is assumed to be the same as the one proposed by Badenes [35]. The simulation was modelled using the same quantities of reactants as in the simulation presented in figure 2.3.4 but instead of simple heating of the materials, reactors were used to simulate the production of yellow pigment through reaction 7.

The flow sheet of the simulation is presented below, in figure 2.3.5:

Figure 2.3.5: Flow sheet of the patent described by Weber in AP.



Zirconium silicate ( $ZrSiO_4$ ) and sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ ) are mixed and fed to a stoichiometric reactor (block CALCIN1, heat of reaction is not calculated by the reactor or specified by the user) where the calcination of  $ZrSiO_4$  and its disintegration into  $ZrO_2$  and  $SiO_2$  occurs at  $1000^\circ C$  ( $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ ). Flue gas is separated from the resulting mix and the solid product is cooled down to  $25^\circ C$  with the use of a heat exchanger and cool water, to emulate the temperature drop that occurs during mixing of the hot materials with water. The cool solid (stream SOLID1C) is mixed with  $NaF$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $H_2O$  and  $H_2SO_{4(aq)}$  and the resulting mixture (stream MIX2) is fed to a heater (block EVAP), where it is heated until no water can be traced in the resulting dry product (stream MIX3IN). The dry product is fed to a stoichiometric reactor (block CALCIN2) where the second calcination and production of yellow pigment occurs at  $1100^\circ C$  according to reaction 7. The required heat consumption of the second stoichiometric reactor (block CALCIN2) can differ, depending on whether the heat of reaction is calculated by the reactor ( $0.804475 \text{ kWh/kgYellow}$ ) or is specified by the user ( $0.791087 \text{ kWh/kgYellow}$ ). This difference exists because the heat of reaction calculated by AP ( $-12.3718 \text{ kJ/mol}$ , found in the Reactions tab of the Simulation/Blocks/CALCIN2/Results folder of AP) is different to the one specified by the user ( $-16.5 \text{ kJ/mol}$ ). However, the difference in energy consumption is small and either option can be used (in the presentation of results the user specified heat of reaction was used since it was also used to calculate the heat of formation of yellow). The calcined product is separated from soluble salts with the use of a separator (block SALTSEP) and yellow pigment with the same composition produced by Badenes et al. [35] is received.

Heat and fuel requirements and  $CO_2$  production of the simulation presented in figure 2.3.5, are listed in table 2.3.7:

Table 2.3.7: Heat and fuel requirements of the simulation presented in figure 2.3.5.

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	13.8206
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	19.4363
Methane mass flow in BURN3 (kg/h)=	11.2610
Total methane mass flow (kg/h)=	44.5179
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in FG1OUT stream (kg/h)=	34.2707
CO <sub>2</sub> in FG2OUT stream (kg/h)=	48.1960
CO <sub>2</sub> in FG3OUT stream (kg/h)=	27.9239
Total CO <sub>2</sub> produced by combustion (kg/h)=	110.3906
Yellow output mass flow (kg/h)=	195.545
Yellow outlet temperature (°C)=	1100
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	691030
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	971815
<b>Heat produced by combustion in BURN3 (kJ/h)=</b>	563052
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	2225897
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN1 (kWh/kgYellow)=</b>	0.98163
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN2 (kWh/kgYellow)=</b>	1.38049
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN3 (kWh/kgYellow)=</b>	0.79983
<b>Total required heat per kg of produced yellow (kWh/kgYellow)=</b>	3.16196

Comparing the results of tables 2.3.6 and 2.3.7, it is evident that both the total heat and fuel consumptions and CO<sub>2</sub> production are reduced in the case where stoichiometric reactors were used. This is due to the fact that stoichiometric reactors offer the option of specifying the heat of reaction. The biggest difference occurs in the second calcination (block CALCIN2) since the reaction responsible for the production of yellow is exothermic, resulting in smaller heat requirements to reach the desired temperature of calcination.

### 3. Life Cycle Assessment of pigment production processes

Environmental impact of each production process will be evaluated with the “SimaPro” software (version 7.2), following a cradle-to-gate approach. The software package SimaPro is used for building inventory and impact assessment analysis. A cradle-to-gate assessment refers to the emissions and requirements from the mining process of the starting materials, to the finished material at the production factory exit.

- The main database that will be used for the simulations is the Ecoinvent library, version 2.2.
- The impact assessment method which will provide the evaluation results is the EPD (2008), version 1.03.

The goal of a LCA is to conduct an environmental assessment of the production process of each pigment. This is achieved by calculating carbon dioxide emissions originating from fossil fuels (kg), GWP(100) impact (kg of CO<sub>2</sub> equivalent) and energy from non-renewable (fossil) fuels (MJ equivalent), expressed for the respective production of 1 kg of pigment. For this purpose, existing inventories/processes of SimaPro and new ones, created by the user, were used. Table 2.3.1 describes where the data used in the simulations originates from [pre-existing inventories in SimaPro (PE), results from Aspen Plus (AP) and data from other sources (O)].

Table 2.3.1: Origin of data used in SimaPro simulations.

Chloride process	Sulfate process	Metallurgical Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Combined process-pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yellow pigment
All of the data used in this process (PE)	Fuel requirements (AP)	Fuel requirements (AP)	Fuel requirements (AP)	Fuel requirements (AP)	Fuel requirements (AP)
	On-site emissions (AP)	On-site emissions (AP)	On-site emissions (AP)	On-site emissions (AP)	On-site emissions (AP)
	Electricity consumption (O)	Electricity consumption (O)	Electricity consumption (O)	Electricity consumption (O)	Electricity consumption (O)
	Upstream processes/emissions (PE)	Upstream processes/emissions (PE)	Upstream processes/emissions (PE)	Upstream processes/emissions (PE)	Upstream processes/emissions (PE)

Processes in the Ecoinvent library (version 2.2) of SimaPro version 7.2 are either based on older data (e.g. Greek electricity production mix from 2010) or are based on data from other countries [e.g. Ilmenite (mineral used in the production of TiO<sub>2</sub> through the sulfate or chloride process) mining based on Australian data]. In this study, it is assumed that the production of pigments occurs in Greece. As a result, it is necessary to update the processes which will be used, to reflect the modern Greek energy system.

### 3.1 Modifications to the SimaPro processes and main assumptions

#### Natural gas import mix

It is necessary to update the natural gas import mixture of Greece to include Liquefied Natural Gas (LNG) imports. The required data regarding natural gas imports is obtained from the official website of DEPA (Public Gas Company), which is the main natural gas importer in Greece [40]. According to DEPA, natural gas imported into Greece consists of:

- 67% natural gas originating from Russia, provided by Gazprom.
- 16% natural gas originating from Algeria and imported as LNG, provided by Sonatrach.
- 17% natural gas originating from Russia and Middle East, provided by BOTAS.

Due to lack of information regarding transportation of natural gas supplied by BOTAS to Greece, two assumptions were made:

1. Emissions during mining of natural gas are the same, for natural gas provided by BOTAS and Gazprom.
2. Emissions during transportation of natural gas provided by BOTAS and Gazprom are the same.

As a result of the aforementioned assumptions, natural gas imported into Greece will be consisted of:

- 84% natural gas originating from Russia, provided by Gazprom.
- 16% natural gas originating from Algeria and imported as LNG, provided by Sonatrach.

Using these results, the mix of natural gas imported into Greece is updated to fit modern data.

#### Electricity production mix

Ecoinvent library (version 2.2) of SimaPro, version 7.2, contains data regarding the electricity production mix of Greece. However, this information originates from data gathered in 2010 and is outdated when compared to more recent data, mainly due to new environmental laws imposed by the European Union (EU). Updated data regarding Greek electricity mix are acquired from LAGIE (officer of the Greek electricity market) [41] (official data are only available in Greek). According to LAGIE, the Greek electricity production mix for the year of 2018 was produced from:

- 29.95% natural gas combustion.
- 29.28% lignite combustion.
- 12.38% wind power.
- 11.29% hydroelectric power.
- 9.01% oil combustion.
- 7.46% solar power.
- 0.59% biomass combustion.
- 0.05% other fossil fuels combustion.

Apart from domestic production, electricity is also imported from neighboring countries (Italy, Bulgaria and FYROM). However, to simplify the simulation and due to lack of recent data, it is assumed that all of the electricity required is produced in Greece. A different assumption having the same effect would be that emissions due to the production of imported electricity are similar to the ones in the Greek electricity production system.

### Other assumptions

Apart from heat consumption in the rotary kiln, further data on heat and electricity consumptions are required to perform a cradle-to-gate analysis of the pigment production process. Due to lack of required data for pigments, it is assumed that data on heat and electricity requirements of processes that do not exist in the Ecoinvent libraries, version 2.2, are equal to those of a conventional cement production plant. The reason for using data from cement production as “proxy” are the similarities regarding the two production lines, since the core heat driven process occurs in a rotary kiln, followed by an air cooler [42].

According to Atmaca and Yumrutas [43] who used data from a cement plant located in Gaziantep, Turkey, total electrical energy consumption for cement production is 110 kWh/t of cement or 0.11 kWh/kg of cement. A big part of this electrical consumption is used in the rotary kiln, which requires approximately 0.065 kWh/kg of material produced. This electrical consumption is assumed to be equal to the electrical consumption of each rotary kiln used in the production of ceramic pigments.

Atmaca and Yumrutas [43] also state that the rotary kiln system is the most energy intensive stage in cement production, accounting for approximately 90% thermal energy use. As a result, the total required heat consumption during the production process of a pigment will be calculated (where it is necessary) as:  $ED/0.9$  (Eq. 9), where ED is the energy demand for the production of the pigment in kWh/kg of material produced, received from AP.

The final step before performing the LCA for each pigment, is to specify the emissions originating from buildings and facilities used in the production process. To achieve this, a process for the production of rutile TiO<sub>2</sub> through the chloride method, found in the Ecoinvent library, version 3.01 of SimaPro, version 8.3 was used. According to this process (named: “Rutile production, synthetic, 95% titanium dioxide GLO”), for the production of 1kg rutile TiO<sub>2</sub>, 4E-10 “pieces” of a chemical factory, used for organic chemicals production (buildings and facilities included), is required. This value of plant “pieces” is the reciprocal number of the lifetime production in kg, or in other words, “how many plants does it take to produce 1 kg of product”. It is assumed that the lifetime production of the pigment facility can be calculated from the corresponding annual production capacity and lifetime of the typical organic chemical plant included in the Ecoinvent library.

Using the aforementioned assumptions and modifications to existing SimaPro processes, all the processes that will be used in the LCA of each pigment are modified to take into account the new data. All of the results presented below refer to the production of 1kg of pigment.

### 3.2 LCA of rutile TiO<sub>2</sub> production process

As mentioned earlier in paragraph 1.2, TiO<sub>2</sub> can be produced either through the chloride or the sulfate method. The sulfate method has been used to create the Aspen Plus simulation, however due to the existence of the chloride method as a process of SimaPro, version 8.3, a LCA was created for both methods.

#### LCA of chloride production process

The chloride production process was created according to the pre-existing process found in Ecoinvent library, version 3.01 of SimaPro, version 8.3 named “Rutile production, synthetic, 95% titanium dioxide GLO”, which was modified to fit the Greek energy system. It is assumed that 2 kg of ilmenite are required for the production of 1 kg of rutile TiO<sub>2</sub>. The following process was created in SimaPro version 7.3 to conduct the LCA:

Table 3.2.1: Processes used in SimaPro to simulate chloride production process of rutile TiO<sub>2</sub>.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Rutile TiO <sub>2</sub> , chloride process	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin/m <sup>3</sup>	0.0016 m <sup>3</sup>
Water, cooling, unspecified natural origin/m <sup>3</sup>	0.024 m <sup>3</sup>
<b>Materials/fuels</b>	
Ilmenite, 54% titanium dioxide, at plant, U (modified to fit modern Green energy system)	2 kg
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Hydrochloric acid, 30% in H <sub>2</sub> O, at plant (modified to fit modern Greek energy system)	1.098 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Heat, natural gas, at industrial furnace >100kW, U (modified to fit modern Greek energy system)	2 MJ
Electricity, medium voltage, production GR, at grid (modified to fit modern Greek energy system)	0.333 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Chlorine	0.044 kg
Hydrogen	0.0013 kg
Water	9.27 kg
<b>Waste to treatment</b>	
Disposal, residue from TiO <sub>2</sub> prod. Cl, 56% water, to residual material landfill/CH U	3.61 kg

Results of the simulation in SimaPro described in table 3.2.1 are presented in table 3.2.2 and in figures 3.2.1 and 3.2.2, below. The percentage mentioned on the description of each diagram indicates under what contribution percentage processes are not visible on the network, to avoid cluster. At the top of the diagram appears the total contribution of the complete process in emissions/non-renewable fuel requirements. Below each process, appears the contribution of that specific process to the emissions/non-renewable fuel requirements.



Table 3.2.2: LCA results of Rutile TiO<sub>2</sub> using the chloride production process.

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	2.03 kg
GWP(100)	2.17 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	34.5 MJ equivalent

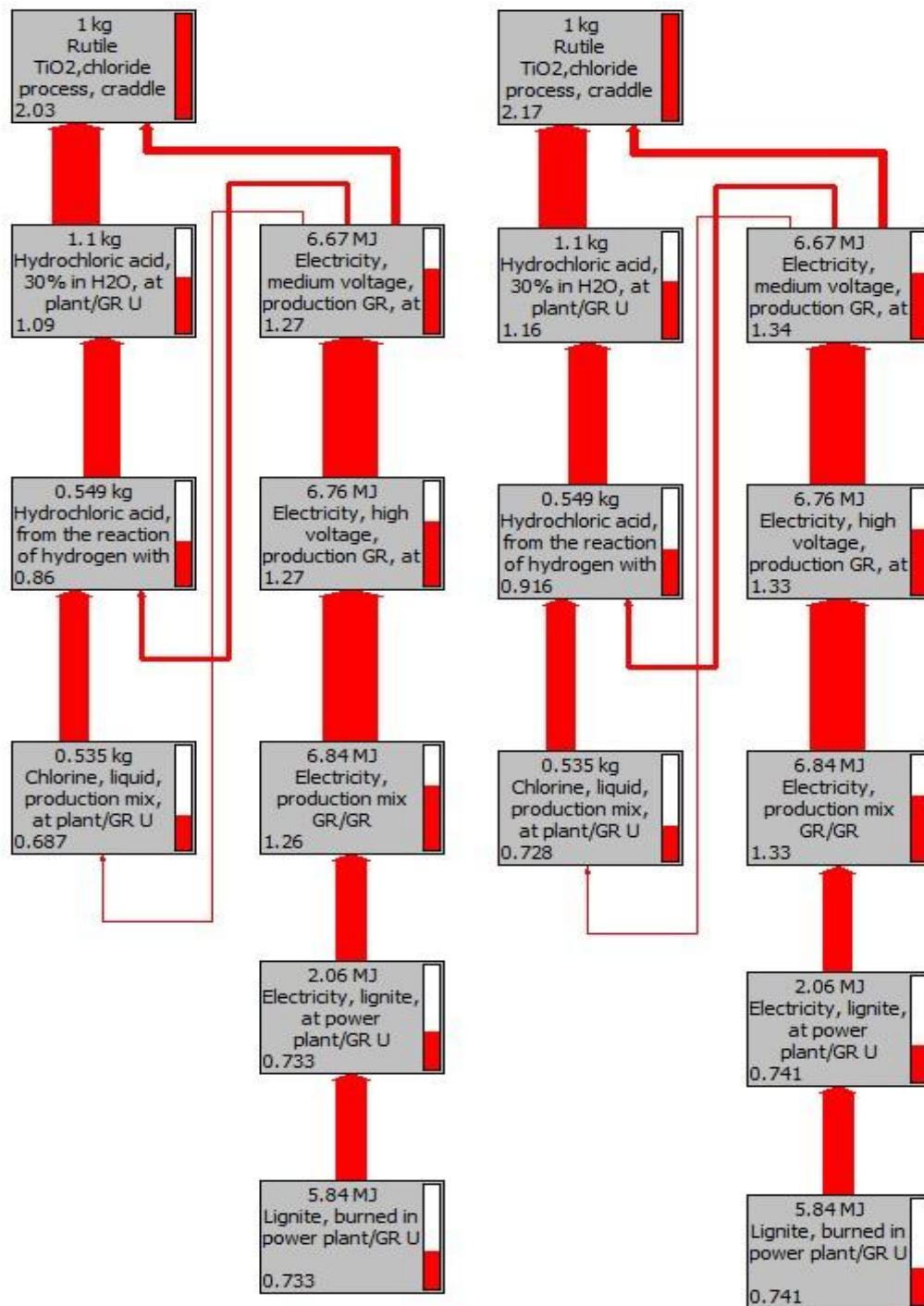
Figure 3.2.1: CO<sub>2</sub> emitted from fossil fuels in kg (left diagram) and GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent (right diagram) using chloride production process. Results contributing 24% or more are visible.

Figure 3.2.2: Energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent for the production of rutile  $\text{TiO}_2$  using chloride production process. Results contributing 24% or more are visible.

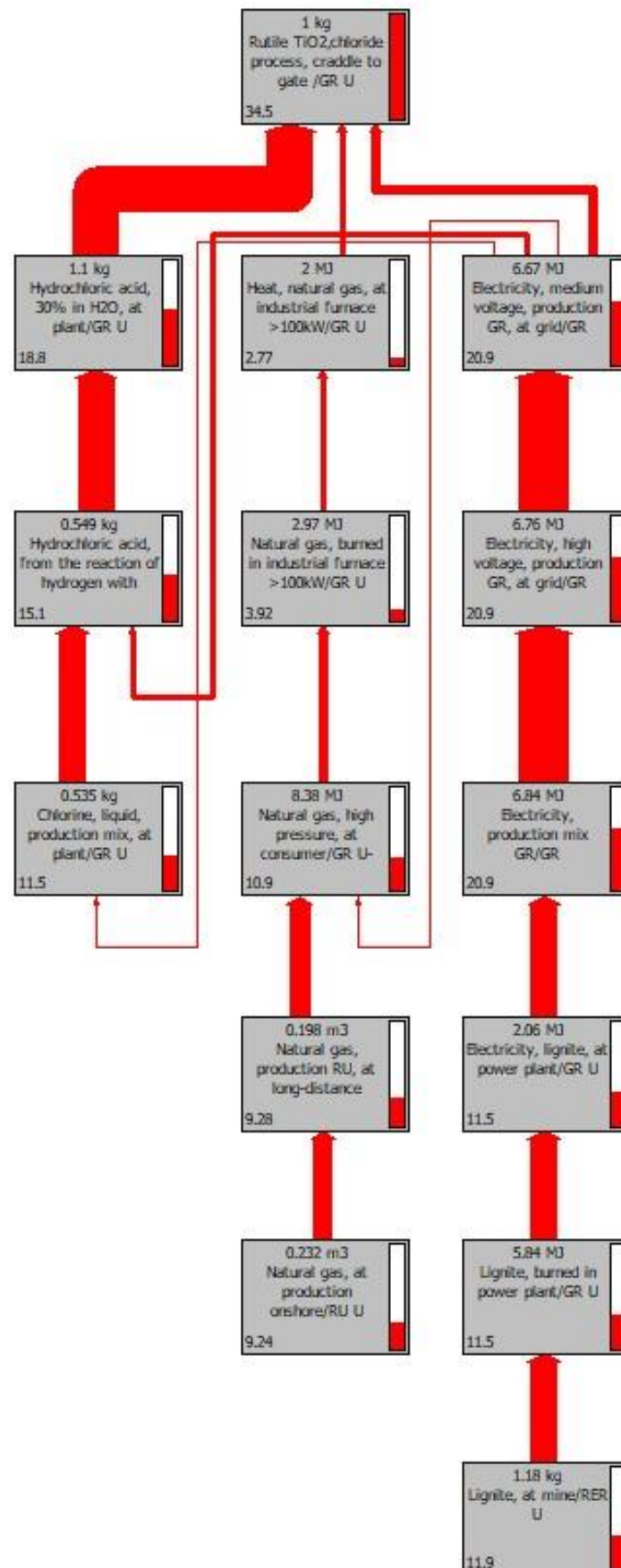


Table 3.2.3: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements of the chloride production process (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
<b>Ilmenite</b>	23.89% (0.486)	23.74% (0.515)	20.89% (7.2)
<b>Hydrochloric acid</b>	53.58% (1.09)	53.47% (1.16)	54.55% (18.8)
<b>Heat</b>	7.27% (0.148)	7.61% (0.165)	8.04% (2.77)
<b>Electricity</b>	11.21% (0.228)	11.06% (0.24)	10.88% (3.75)
<b>Disposal</b>	1.54% (0.0313)	1.59% (0.0344)	3.31% (1.14)
<b>Chemical plant</b>	2.51% (0.0511)	2.53% (0.0549)	2.34% (0.806)
<b>Total</b>	100% (2.0344)	100% (2.169)	100% (34.466)

As observed by the results of table 3.2.3, the biggest part of emissions/energy requirements originates from the production of hydrochloric acid.

#### LCA of Sulfate production process

The sulfate production process did not exist in SimaPro version 7.2 and is necessary to be created by the user. The electricity requirement is assumed to be equal to that of a cement production plant as stated above, while total heat requirements are calculated using equation 9. Emissions to air are received from the results of the AP simulation and divided by the total mass of rutile TiO<sub>2</sub> produced to calculate emissions per kg produced. According to Buxbaum and Pfaff [2], the mass of sulfuric acid used is 1.8 to 2.2 times more than that of produced TiO<sub>2</sub> (assuming that all the TiO<sub>2</sub> produced in the digestion step of the sulfate process turns to rutile TiO<sub>2</sub>). The process created in SimaPro consists of the following:

Table 3.2.4: Process used in SimaPro to simulate sulfate production process of rutile TiO<sub>2</sub>.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Rutile TiO <sub>2</sub> , sulfate process	1 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	2.26 kWh
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Ilmenite, 54% titanium dioxide, at plant, U (modified to fit modern Green energy system)	2 kg
Sulphuric acid, liquid, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	2 kg
<b>Electricity/Heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.11 kWh

Emissions to air	
Water	1.52 kg
Sulfur dioxide	0.051 kg
Oxygen	0.45 kg
Methane	9.85E-62 kg
Nitrogen	3.37 kg
Carbon dioxide, fossil	0.40 kg
Carbon monoxide, fossil	5.58E-18 kg
Nitrogen dioxide	7.46E-7 kg
Nitric oxide	6.048E-7 kg
Hydrogen	4.41E-17 kg

Results of LCA using SimaPro are presented below, in table 3.2.4 and in figures 3.2.3 and 3.2.4:

*Table 3.2.5: LCA results of Rutile TiO<sub>2</sub> using the sulfate production process.*

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	1.37 kg
GWP(100)	1.48 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	23.9 MJ equivalent

Figure 3.2.3: CO<sub>2</sub> emitted from fossil fuels in kg (left diagram) and GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent (right diagram) using the sulfate production process. Results contributing 9.5% (for CO<sub>2</sub>) and 12% (for GWP) or more are visible.

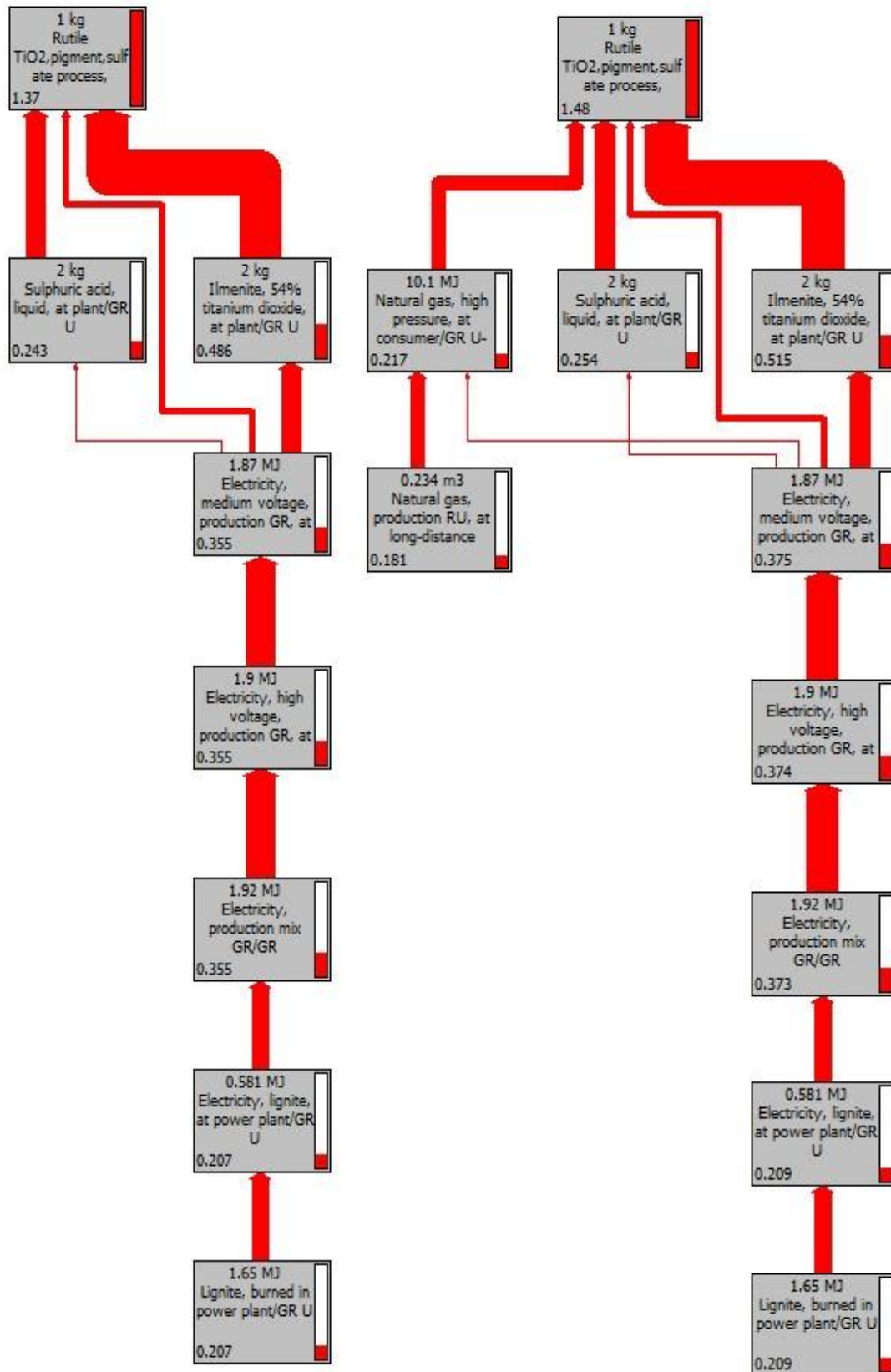


Figure 3.2.4: Energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent for the production of rutile TiO<sub>2</sub> using the sulfate production process. Results contributing 15% or more are visible.

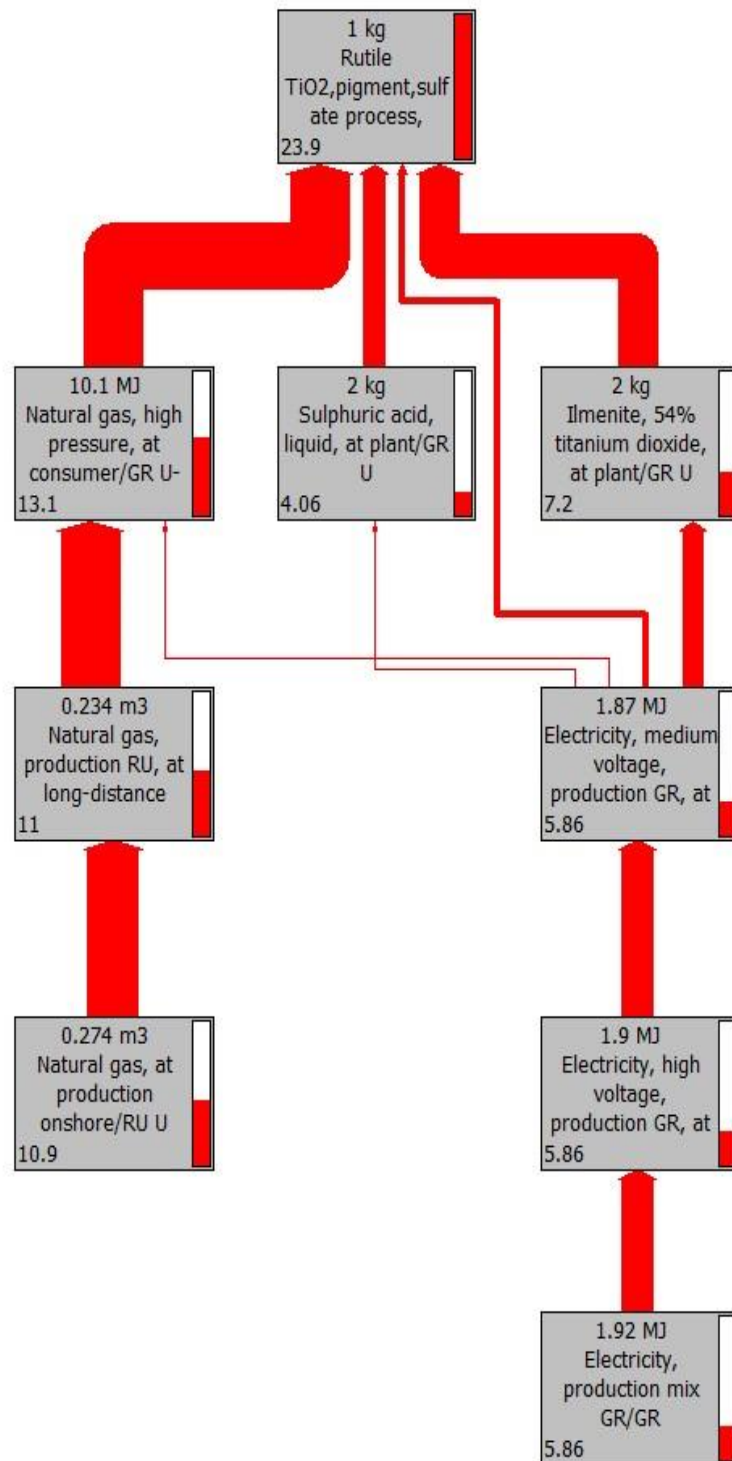


Table 3.2.6: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements of the sulfate production process (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
Sulfuric acid	17.74% (0.243)	17.16% (0.254)	16.98% (4.06)
Natural gas	8.03% (0.11)	11.89% (0.176)	44.34% (10.6)
Ilmenite	35.47% (0.486)	34.80% (0.515)	30.12% (7.2)
Electricity	5.49% (0.0752)	5.36% (0.0794)	5.19% (1.24)
Chemical plant	3.73% (0.0511)	3.71% (0.0549)	3.37% (0.806)
Emissions during calcination	29.54% (0.405)	27.08% (0.401)	-
Total	100% (1.37)	100% (1.48)	100% (23.906)

The production process of Ilmenite extraction and transportation as well as emissions during calcination contribute the most to the emissions of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases. However, the extraction and usage of Natural gas contributes the most to the total non-renewable energy requirements.

Reviewing the results from the simulations of the sulfate and chloride processes it can be observed that the chloride process has higher emissions (0.6644 more kg of CO<sub>2</sub> emitted) and non-renewable fuel requirements (10.56 MJ equivalent required) than the sulfate process. However, it must be stated that the sulfate process was modelled with the use of data from a cement production plant (heat and electricity requirements) due to lack of data specific to this process.

### 3.3 LCA of Green Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigment production process

In paragraph 2.2 of this study, it was stated that chromium oxide green pigment is manufactured through calcination of metallurgical quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A combined process was also evaluated with the assumption that the final product is Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of pigment quality. Both production processes will be evaluated with a cradle-to-gate approach, using SimaPro to determine their environmental impact.

#### Metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production

The first process that was evaluated was the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as described in paragraph 2.2. Thermal consumption was received from AP while electricity consumption is considered to be equal to 0.065 kWh/kg of pigment (electricity required for the operation of 1 rotary kiln). The SimaPro process that was created consists of the following:

Table 3.3.1: Process used in SimaPro to simulate metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metallurgical	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	0.46 kg

<b>Materials/fuels</b>	
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.042 kWh
Sodium dichromate, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.72 kg
Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.92 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.065 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.0044 kg
Nitrogen	1.17 kg
Water	1.099 kg
Carbon dioxide, fossil	0.195 kg
Carbon monoxide, fossil	0.0066 kg
Nitrogen dioxide	0.000000465 kg
Nitric oxide	0.0017kg
Hydrogen	0.000195 kg

Results of LCA using SimaPro are presented below in table 3.3.2 and figures 3.3.1 to 3.3.3:

*Table 3.3.2: LCA results of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process.*

<b>Parameter</b>	<b>Result</b>
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	11.3 kg
GWP(100)	12.1 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	148 MJ equivalent



Figure 3.3.1: CO<sub>2</sub> emitted from fossil fuels in kg during metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production. Results contributing 6.6% or more are visible.

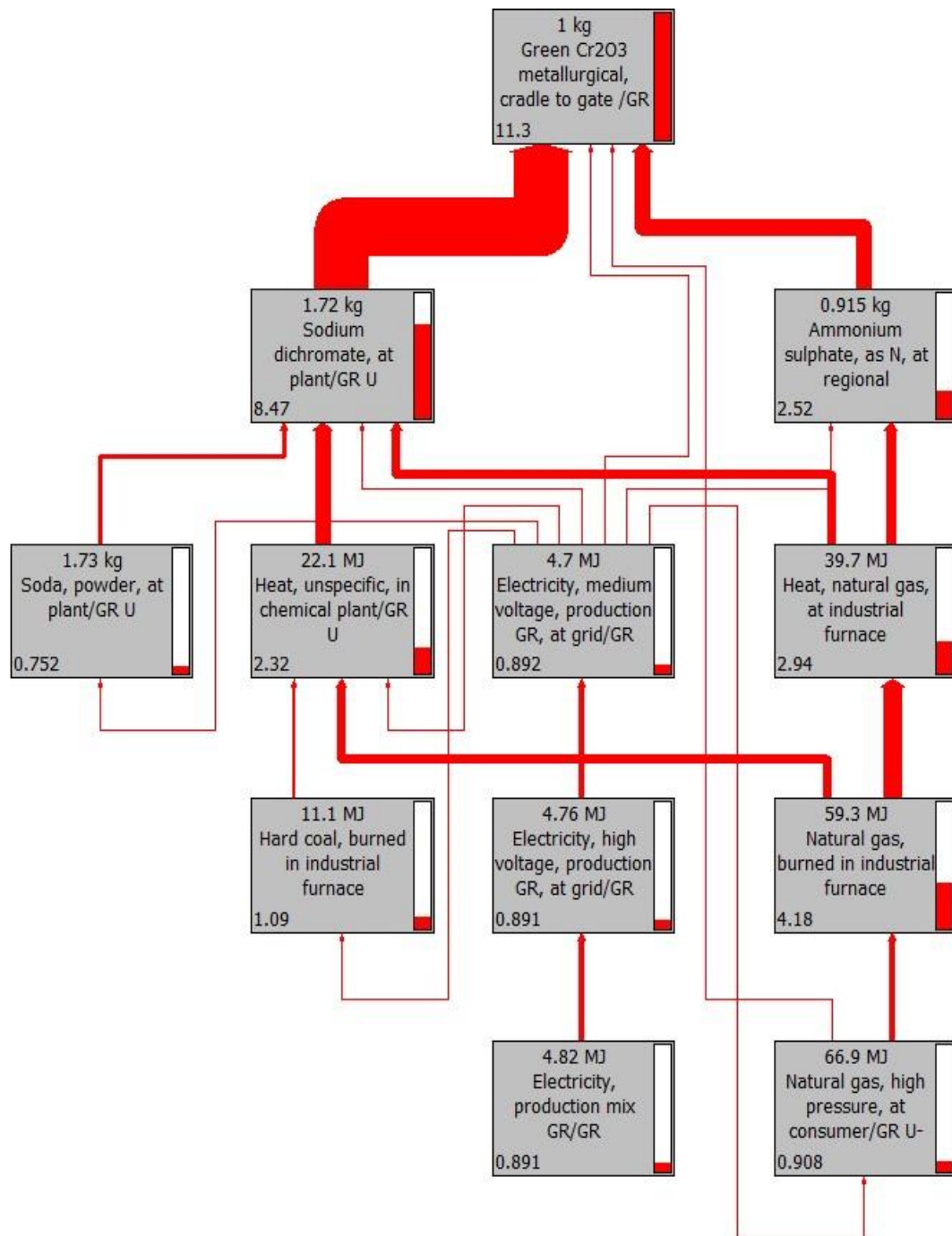


Figure 3.3.2: GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent during metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production. Results contributing 6.6% or more are visible.

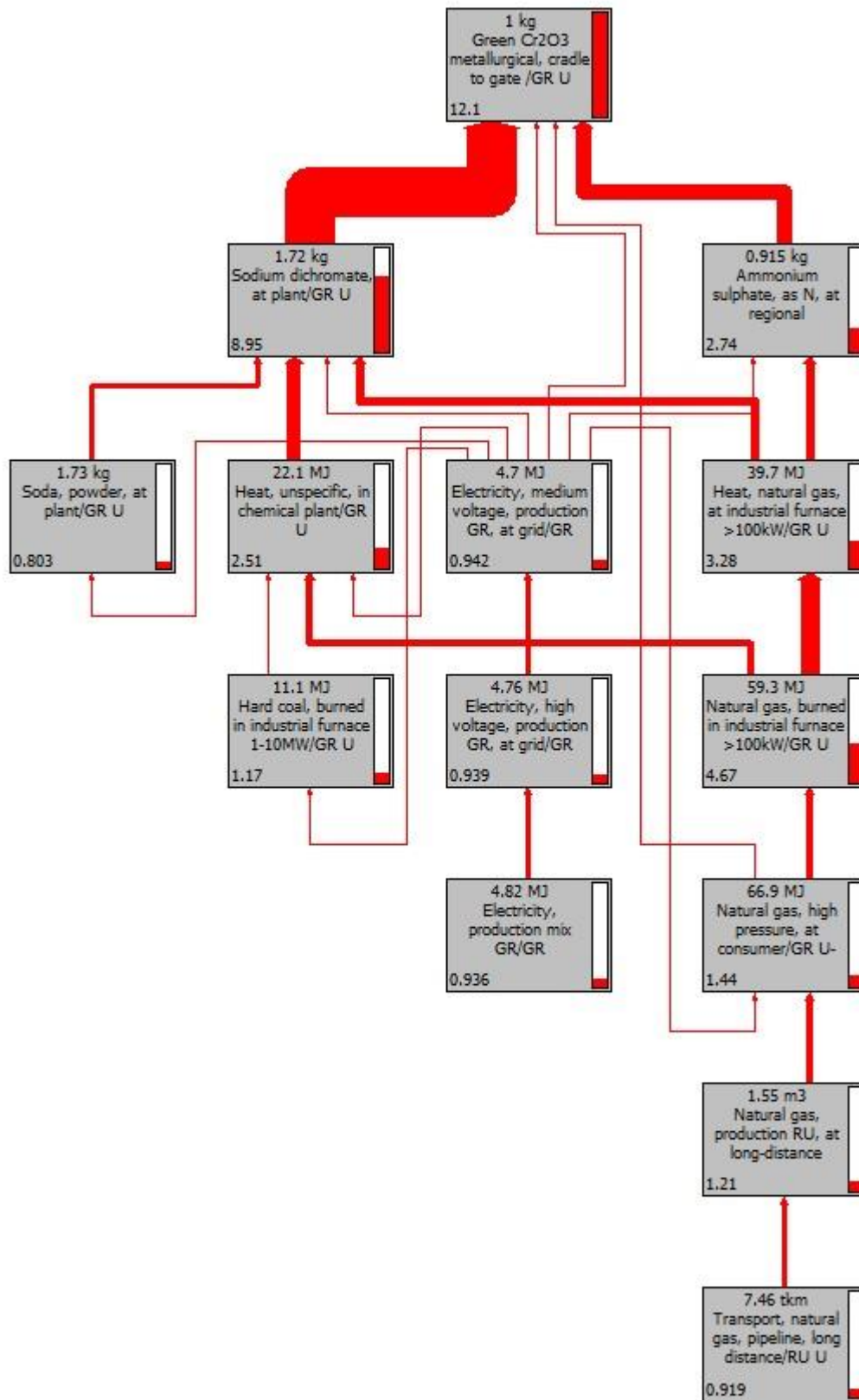


Figure 3.3.3: Energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent during the production of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Results contributing 10% or more are visible.

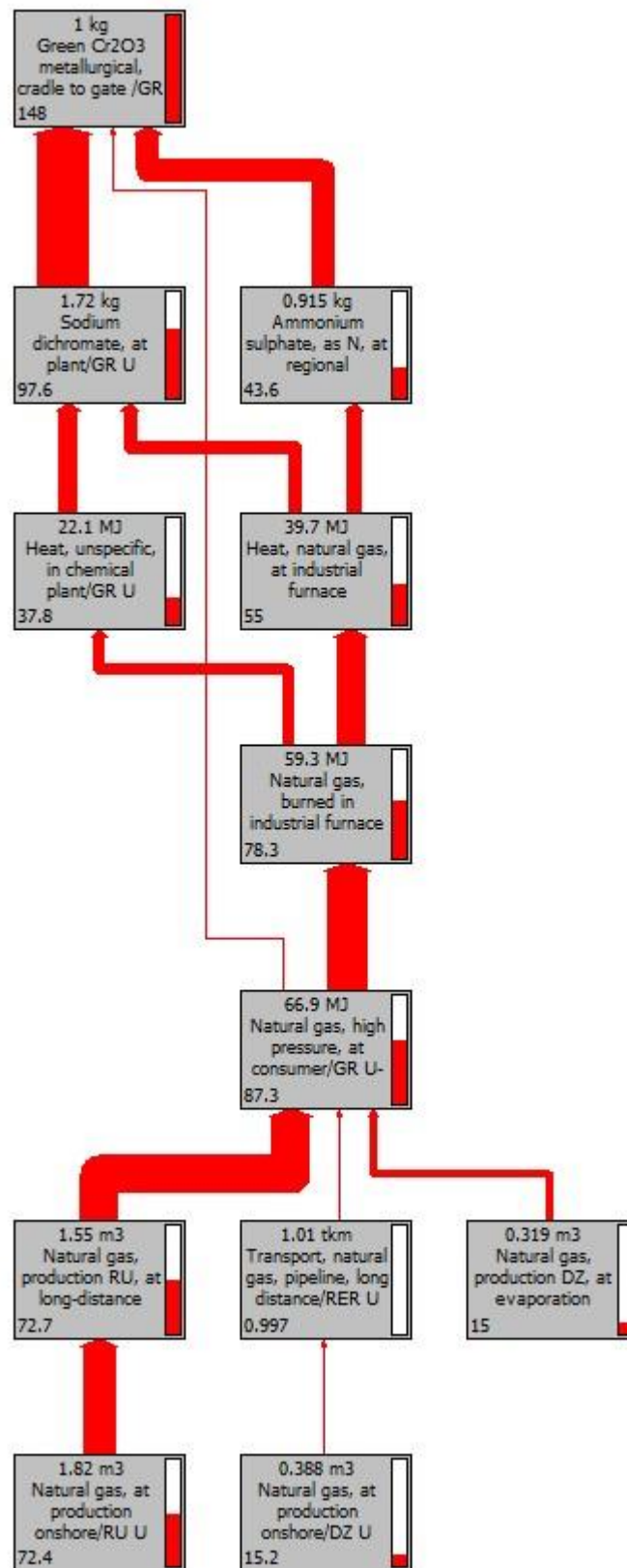


Table 3.3.3: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements for the production of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
<b>Sodium dichromate</b>	74.96% (8.47)	73.97% (8.95)	66.11% (97.6)
<b>Natural Gas</b>	0.45% (0.0509)	0.67% (0.081)	3.32% (4.9)
<b>Electricity</b>	0.39% (0.0444)	0.39% (0.0469)	0.50% (0.733)
<b>Chemical plant</b>	0.45% (0.0511)	0.45% (0.0549)	0.55% (0.806)
<b>Ammonium sulfate</b>	22.30% (2.52)	22.64% (2.74)	29.52% (43.6)
<b>Emissions during calcination</b>	1.45% (0.164)	1.88% (0.227)	-
<b>Total</b>	100% (11.3)	100% (12.1)	100% (147.639)

According to the results of table 3.3.3, the production of sodium dichromate is responsible for the biggest part of the emissions and energy requirements from non-renewable fuels, during the production of metallurgical grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Pigment grade Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production

Production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporates the process of metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production and requires further fuel consumption and emissions (results from AP) and electricity consumption (for the operation of 1 rotary kiln), since it requires another calcination. It is assumed that the production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs in the same production plant that metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is produced. As a result the process for the production of the chemical plant is not used here. The SimaPro process that was created consists of the following:

Table 3.3.4: Process created in SimaPro to simulate pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pigment	1 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.452 kWh
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metallurgical	1 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.065 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.0036 kg
Nitrogen	0.427 kg
Water	0.072 kg

Carbon dioxide, fossil	0.0807 kg
Carbon monoxide, fossil	0.0055 kg
Nitrogen dioxide	3.83E-7 kg
Nitric oxide	0.00142 kg
Hydrogen	0.00016 kg

Results of the LCA using SimaPro are presented below in table 3.3.4 and figures 3.3.4 to 3.3.6:

Table 3.3.5: LCA results of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process.

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	11.5 kg
GWP(100)	12.2 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	150 MJ equivalent

Figure 3.3.4: CO<sub>2</sub> from fossil fuels emitted in kg during the production process of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Results contributing 8% or more are visible.

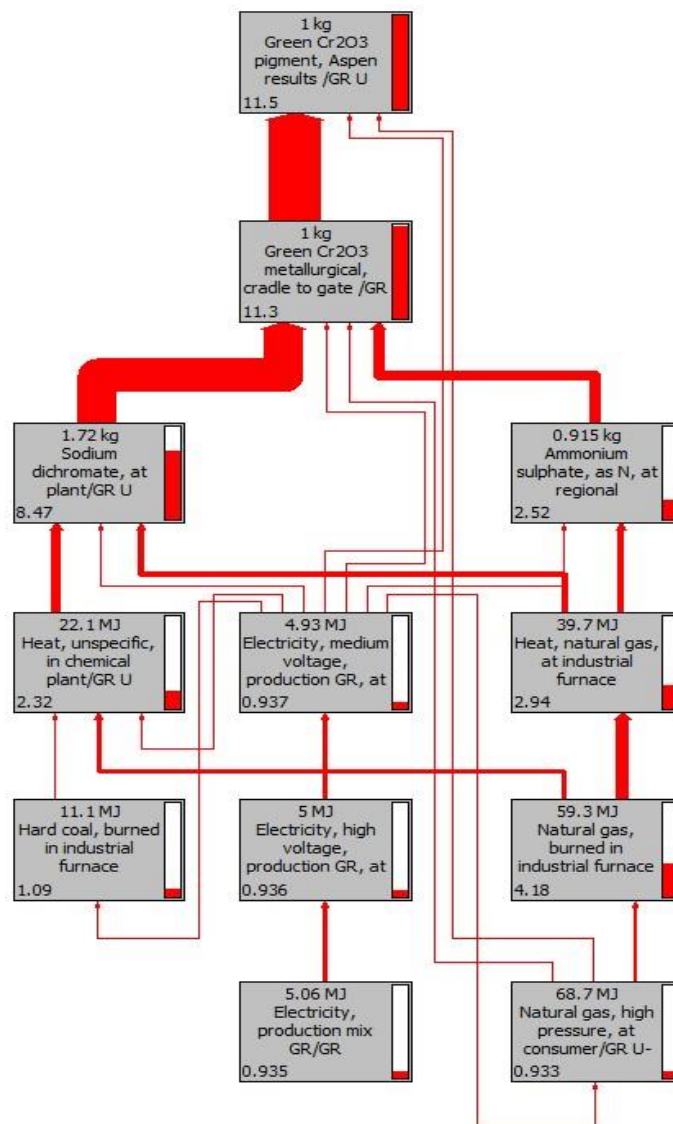


Figure 3.3.5: GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent during the production process of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Results contributing 10% or more are visible.

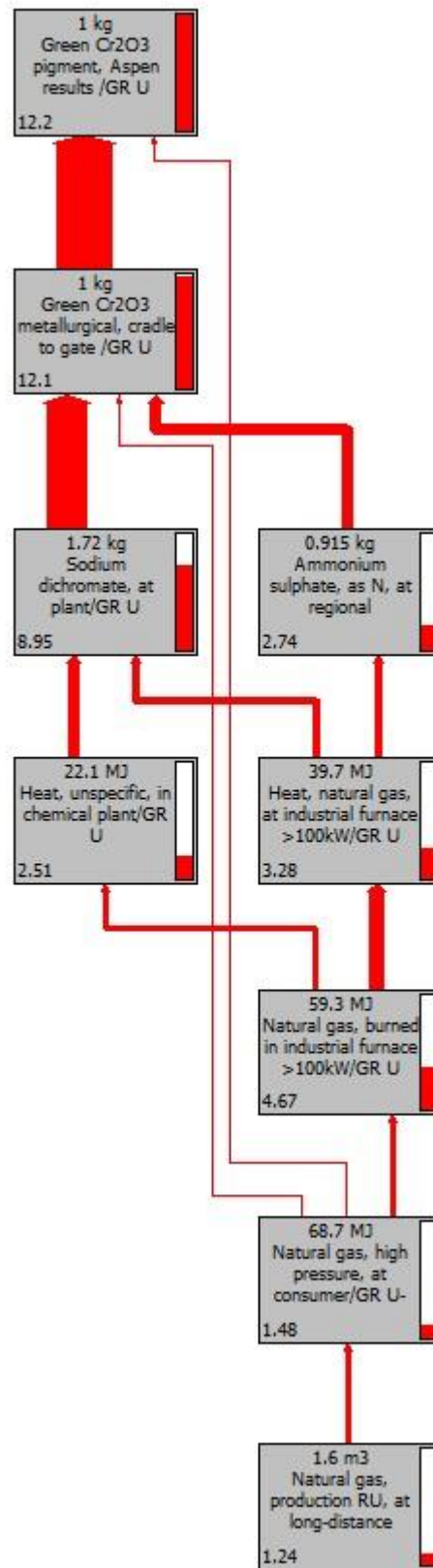


Figure 3.3.6: Energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent for the production process of pigment quality  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Results contributing 10% or more are visible.

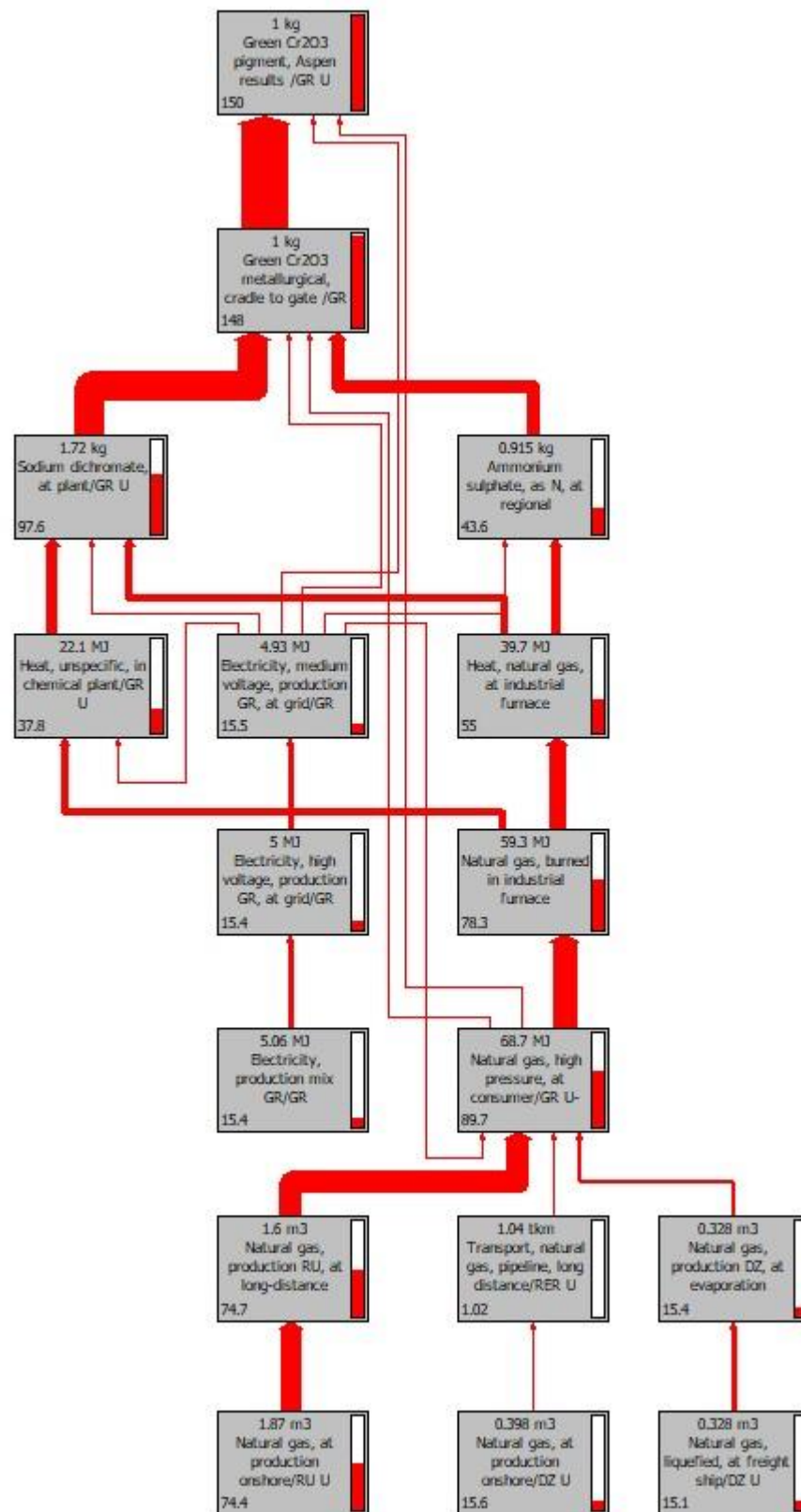


Table 3.3.6: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements for the production of pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
<b>Natural gas</b>	0.19% (0.0221)	0.29% (0.0351)	1.41% (2.12)
<b>Metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	98.26% (11.3)	99.33% (12.1)	98.11% (148)
<b>Electricity</b>	0.39% (0.0444)	0.38% (0.0469)	0.48% (0.733)
<b>Emissions during calcination</b>	1.16% (0.133)	-	-
<b>Total</b>	100% (11.5)	100% (12.182)	100% (150.853)

According to the results of table 3.3.6, the production of Metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is responsible for the biggest part of the emissions and energy requirements, during the production of pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Combined process

The combined process, as mentioned previously, removes one of the calcination steps and (presumably) produces pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> directly. The production process is the same as it was described in paragraph 2.2. Thermal consumption and emissions are received from AP whereas electricity requirements are assumed to be 0.065 kWh per kg of pigment produced (1 rotary kiln). The process created in SimaPro consists of the following processes:

Table 3.3.7: Process created in SimaPro to simulate the modified production process of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> from combined process	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	0.458 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.912 kWh
Sodium dichromate, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.724 kg
Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.915 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.065 kWh
<b>Emissions to air</b>	



Oxygen	0.0034 kg
Nitrogen	1.047 kg
Water	1.078 kg
Carbon dioxide, fossil	0.172 kg
Carbon monoxide, fossil	0.00509 kg
Nitrogen dioxide	3.57E-7 kg
Nitric oxide	0.0013 kg
Hydrogen	0.00015 kg

Results of the LCA using SimaPro are presented in table 3.3.5 and in figures 3.3.7 to 3.3.9:

*Table 3.3.8: LCA results of modified pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production process.*

<b>Parameter</b>	<b>Result</b>
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	11.3 kg
GWP(100)	12 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	147 MJ equivalent

Figure 3.3.7: CO<sub>2</sub> from fossil fuels emitted in kg during the modified production process of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Results contributing 6.7% or more are visible.

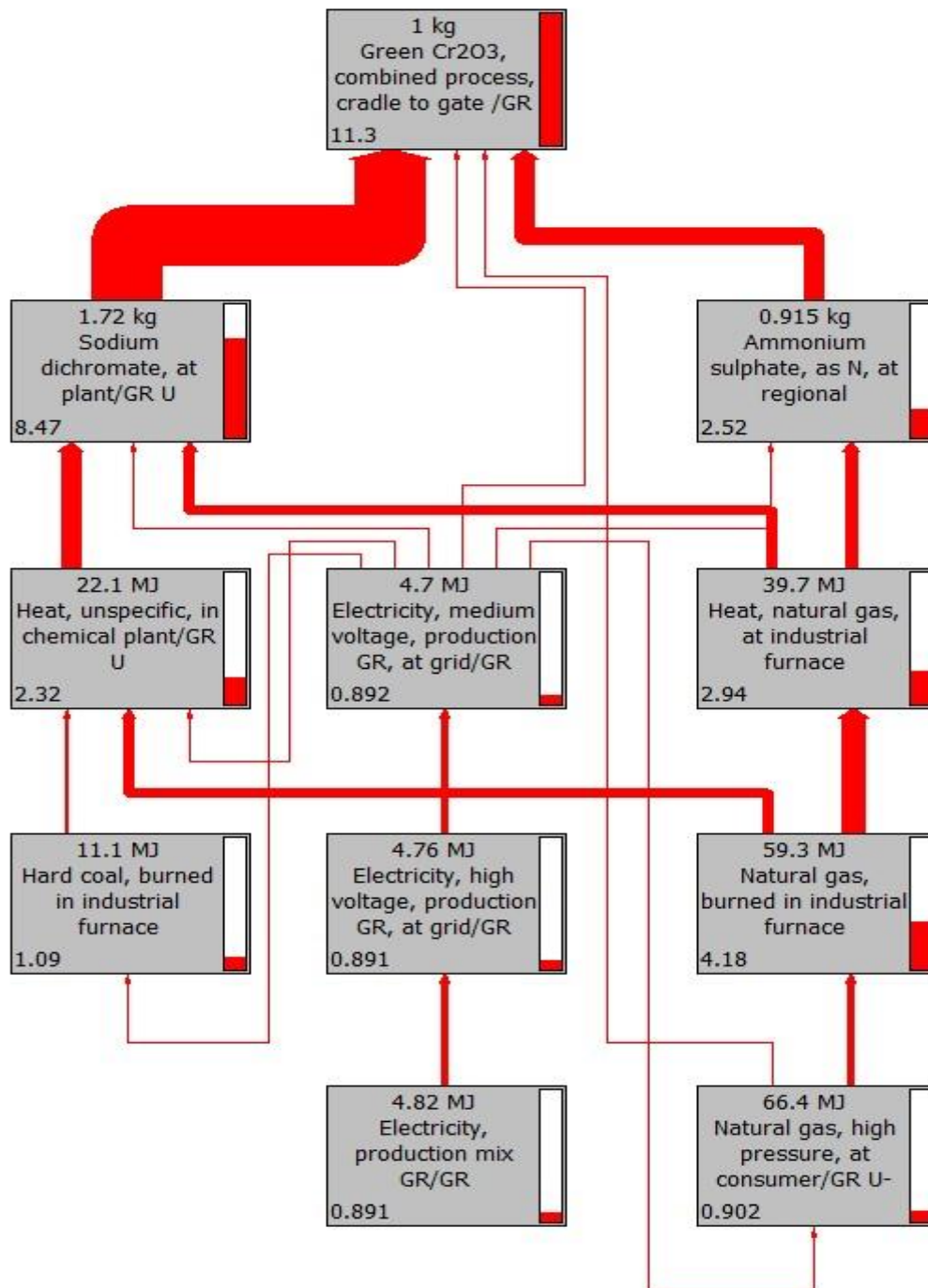


Figure 3.3.8: GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent during the modified production process of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Results contributing 6.7% or more are visible.

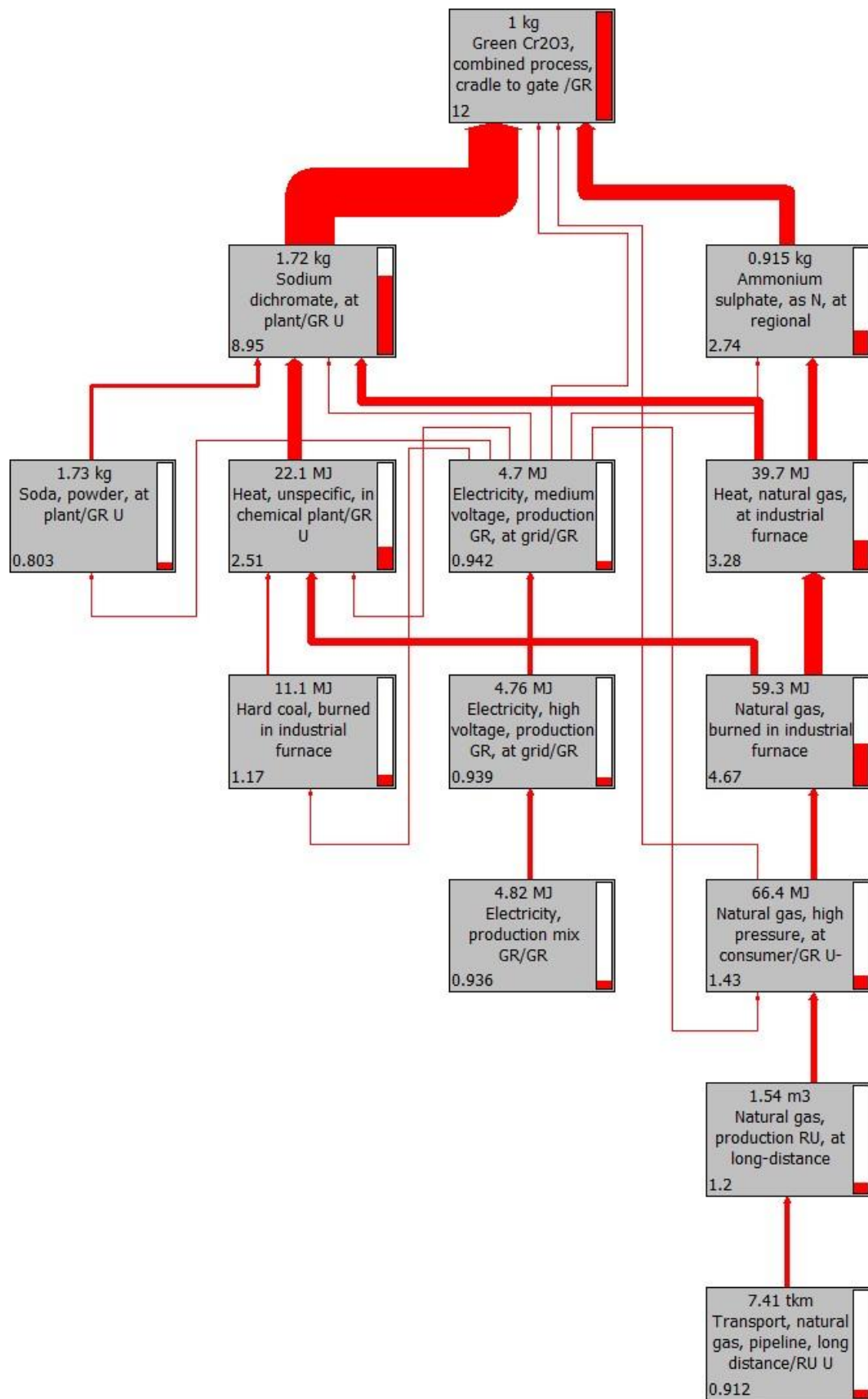


Figure 3.3.9: Energy from non-renewable (fossil) fuels required in MJ equivalent during the modified production process of pigment quality  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Results contributing 10% or more are visible.

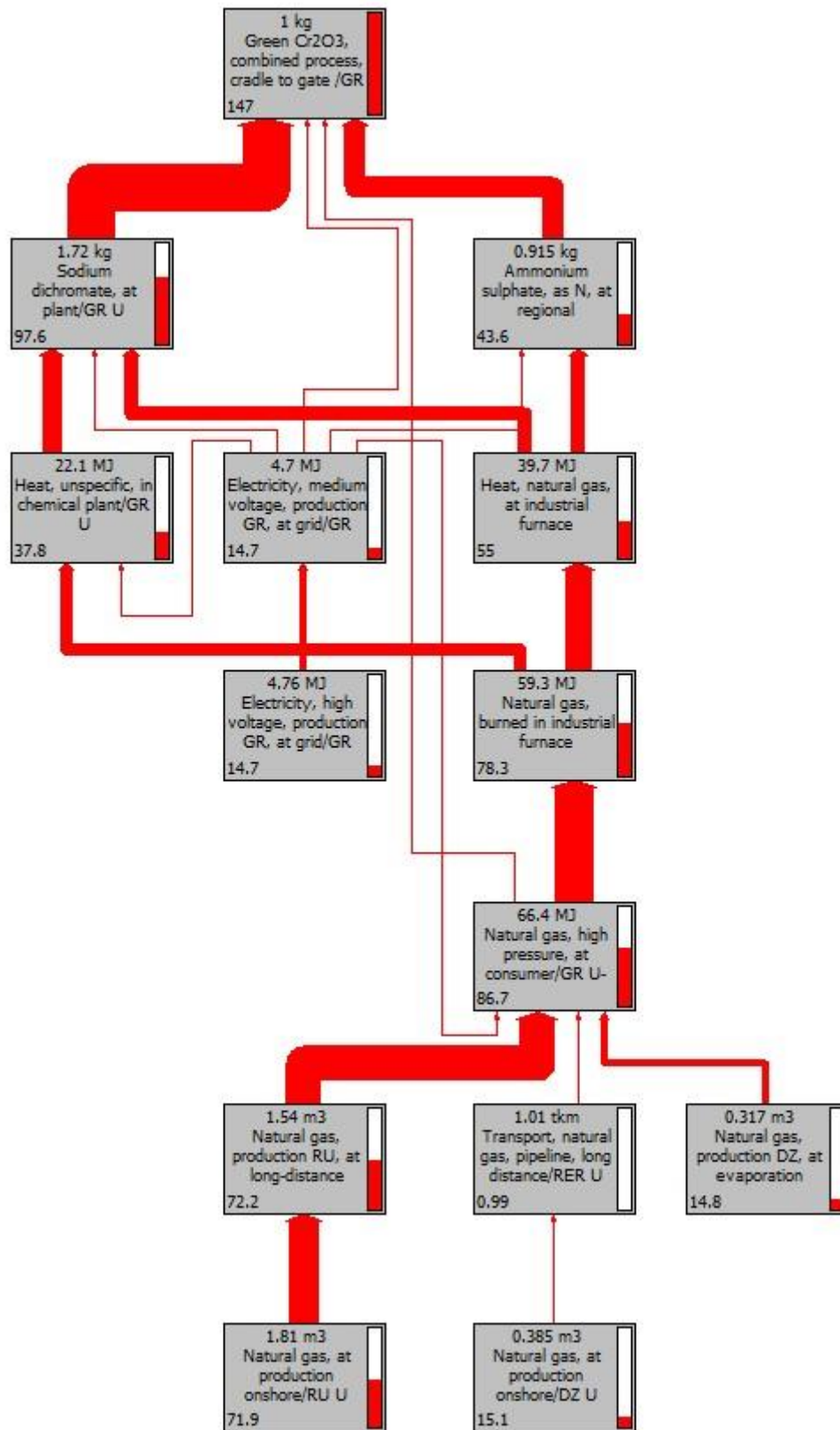


Table 3.3.9: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements for the production of pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the combined process (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
<b>Sodium dichromate</b>	74.96% (8.47)	74.58% (8.95)	66.38% (97.6)
<b>Natural gas</b>	0.39% (0.0446)	0.59% (0.0709)	2.92% (4.29)
<b>Electricity</b>	0.39% (0.0444)	0.39% (0.0469)	0.50% (0.733)
<b>Chemical plant</b>	0.45% (0.0511)	0.46% (0.0549)	0.55% (0.806)
<b>Ammonium sulfate</b>	22.30% (2.52)	22.83% (2.74)	29.65% (43.6)
<b>Emissions during calcination</b>	1.51% (0.1699)	1.15% (0.1373)	-
<b>Total</b>	100% (11.3)	100% (12)	100% (147.029)

Reviewing the results of table 3.3.9, it is observed that during the manufacture of pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the combined process, approximately 75% of greenhouse gases emissions and 66% of energy from non-renewable fuels originates from the production of Sodium dichromate (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Comparing the LCA results for the production of pigment quality Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced either from metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or from the modified procedure, it is evident that the modified patent has fewer emissions (0.2 less kg of CO<sub>2</sub> emitted – 1.74% less) and non-renewable fuel requirements (3.824 less MJ equivalent required – 2.53% less). However, the emission/energy requirement results do not differ significantly. This is due to the fact that the biggest part of the emissions originates from the production of sodium dichromate (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and ammonium sulfate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], that are required for the production of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [the same amount of Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is required in both cases]. As a result, even though it might be more economically advantageous to use the combined process due to lower fuel consumption, from a LCA point of view the difference is quite small. It should also be stated that the LCA did not include the use of water for cooling, since no data are available regarding the quantities used (the results of the simulation should not be affected significantly).

### 3.4 LCA of Zirconium – Praseodymium yellow pigment

As it was described in paragraph 2.3, yellow was produced with two processes, one using heaters and one using reactors. In the LCA for the pigment, the process using reactors was used since it took into account heat produced from the reaction and the final pigment produced was the same as the one in the paper of Badenes et al. [35].

#### Simulation setup in SimaPro and results

The production of the pigment is according to the procedure described in paragraph 2.3, with the same starting materials. However, in SimaPro Praseodymium(III,IV) oxide (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) will be used instead of Praseodymium(III) oxide (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) that was used in AP, since its production process can be found in the Ecoinvent library, version 2.2. The required amount of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> for the production of 1 kg yellow pigment is calculated as follows:  $\frac{9 \cdot 16.5}{8.718} \cdot \frac{1}{195.545} = 0.08711 \text{ kg}$ , where 195.545 kg is the total amount of pigment produced, 16.5 kg is the amount of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

required to produce 195.545 kg of yellow, and  $\frac{9}{8.718}$  is the quantity of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  required for the production of 1 kg  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Furthermore, due to lack of data regarding the production process of Sodium Fluoride (NaF) in SimaPro, it was not included in the simulation. Nevertheless, the required amount of NaF for the production of 1 kg of yellow is very small ( $\frac{9}{195.545} = 0.046025 \text{ kg}$ ) and since its production process is relatively simple, the results of the simulation should not be affected significantly.

Fuel consumptions were received from the results of the AP simulation. Two rotary kilns are used during the production of yellow ( $2 * 0.065 = 0.13 \text{ kWh}$  of electricity per kg of produced pigment). The process that was created in SimaPro consists of the following processes:

Table 3.4.1: Process created in SimaPro to simulate the production process of yellow pigment.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Yellow pigment	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	1.304 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	3.162 kWh
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Zircon, 50% zirconium, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.94 kg
Praseodymium oxide, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.087 kg
Sodium carbonate from ammonium chloride production, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.54 kg
Sulphuric acid, liquid, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.62 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.131 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.0254 kg
Nitrogen	2.98 kg
Water	1.81 kg
Carbon dioxide, fossil	0.565 kg
Carbon monoxide, fossil	0.0382 kg

Nitrogen dioxide	2.68E-6 kg
Nitric oxide	0.0099 kg
Hydrogen	0.0011 kg
Sulfuric acid	0.62 kg

Results of the LCA using SimaPro are presented below in table 3.4.2 and figures 3.4.1 to 3.4.3:

*Table 3.4.2: LCA results of yellow pigment production process.*

<b>Parameter</b>	<b>Result</b>
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	6.07 kg
GWP(100)	6.56 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	116 MJ equivalent

Figure 3.4.1: CO<sub>2</sub> from fossil fuels emissions in kg during the production process of yellow pigment. Results contributing 8.8% or more are visible.

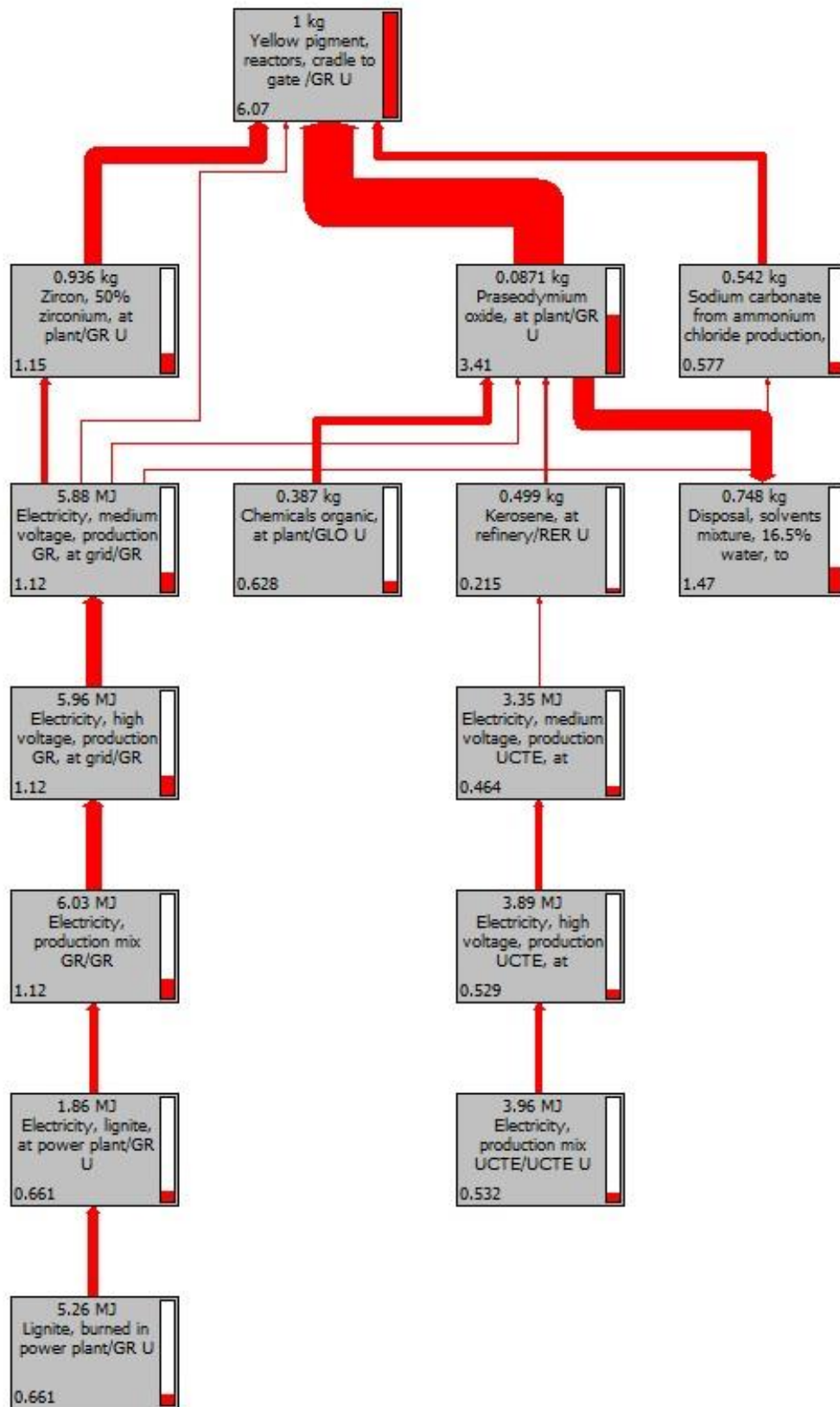




Figure 3.4.2: GWP(100) in kg of CO<sub>2</sub> equivalent during the production process of yellow pigment. Results contributing 8.8% or more are visible.

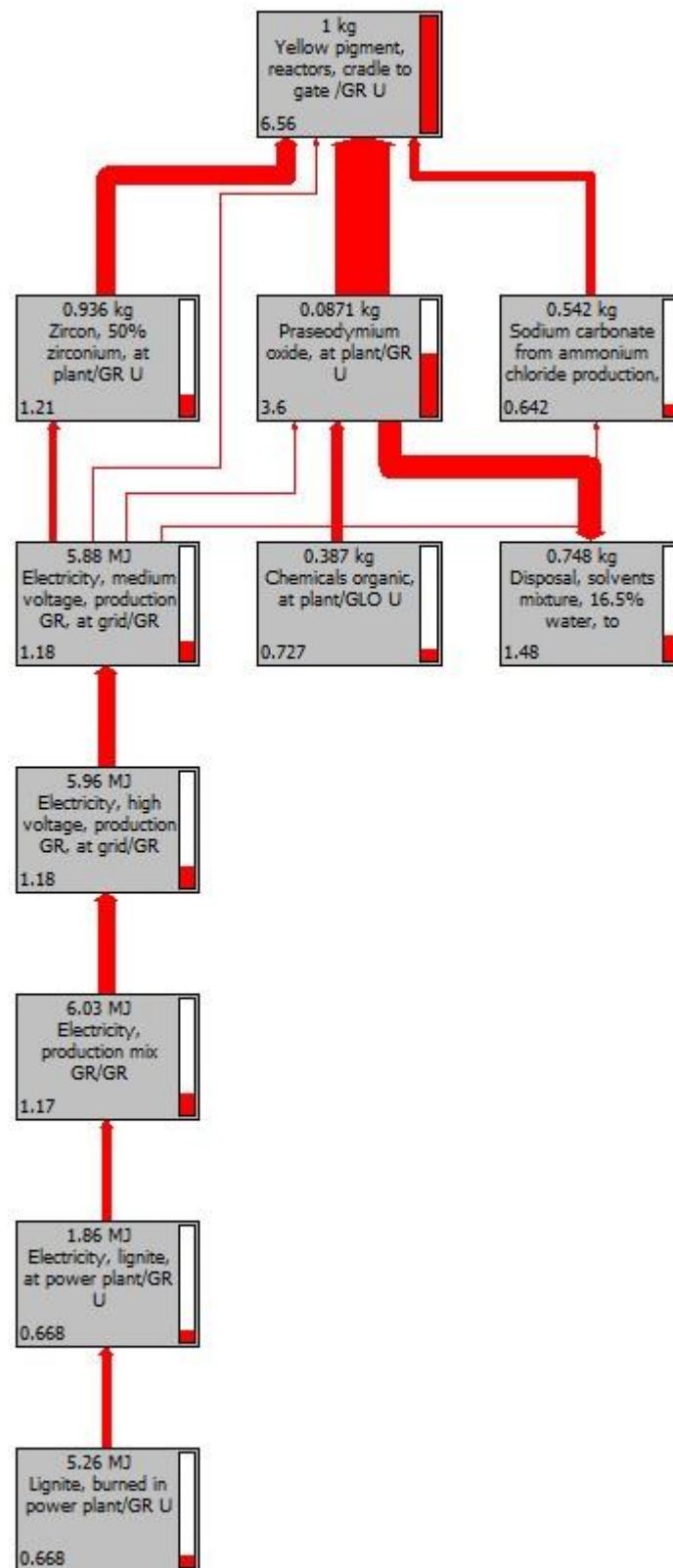


Figure 3.4.3: Energy from non-renewable (fossil) fuels in MJ required during the production process of yellow pigment. Results contributing 10% or more are visible.

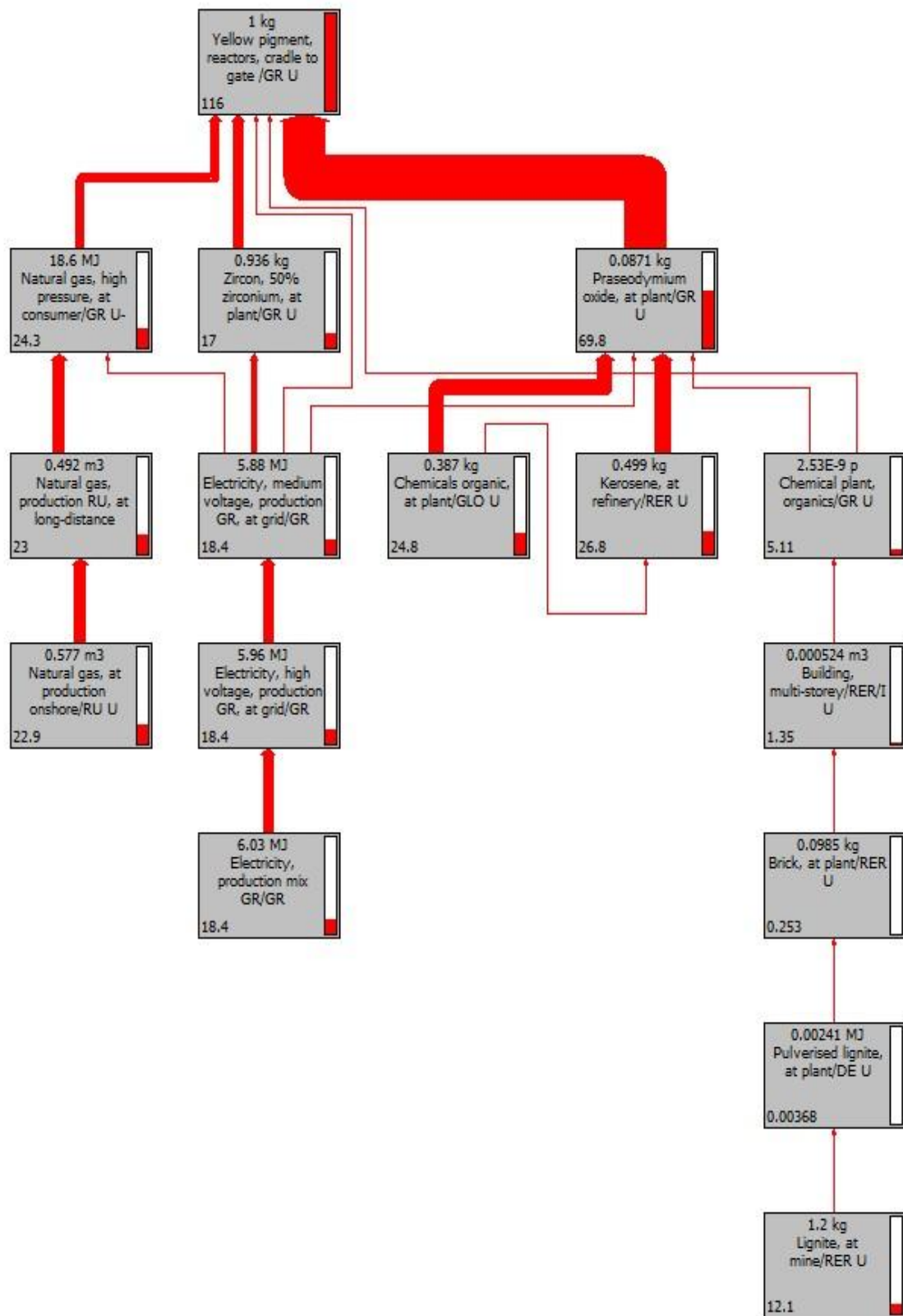


Table 3.4.3: Contribution of each process to the total emissions/energy requirements for the production of yellow pigment (NRF- Energy from non-renewable fuels).

	CO <sub>2</sub> (kg)	GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> eq.)	NRF (MJ equivalent)
<b>Zircon</b>	18.95% (1.15)	18.44% (1.21)	14.70% (17)
<b>Sulfuric acid</b>	1.25% (0.0758)	1.21% (0.0792)	1.10% (1.27)
<b>Sodium carbonate</b>	9.51% (0.577)	9.79% (0.642)	8.99% (10.4)
<b>Praseodymium oxide</b>	56.18% (3.41)	54.88% (3.6)	60.36% (69.8)
<b>Natural gas</b>	2.55% (0.155)	3.75% (0.246)	12.88% (14.9)
<b>Electricity</b>	1.47% (0.0894)	1.44% (0.0944)	1.27% (1.47)
<b>Chemical plant</b>	0.84% (0.0511)	0.84% (0.0549)	0.70% (0.806)
<b>Emissions during calcination</b>	9.25% (0.5617)	9.65% (0.633)	-
<b>Total</b>	100% (6.07)	100% (6.56)	100% (115.646)

The biggest part of emissions and energy requirements, during the production of yellow, originates from the production of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. This is mainly due to the fact that Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> is not directly received as a mineral from extraction, but is produced through calcination of other materials.

## Conclusion

### Major results and summary of critical findings

Ceramic pigments are produced through various methods, with the most widespread being the traditional ceramic route. The calcination step of the traditional ceramic route is the most energy demanding stage during ceramic pigment production, since combustion of fuel is necessary in order to achieve the required calcination temperatures ( ~900°-1200° C). Using Aspen Plus, the required energy (in kWh) for the production of White TiO<sub>2</sub>, Green Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yellow Praseodymium-Zirconium pigments is determined:

*Required heat per kg of produced pigment.*

Pigment	Required heat per kg produced (kWh/kg)
White TiO <sub>2</sub> (Sulfate process)	2.033
Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.494
Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (combined process)	0.912
Yellow Pr-Zr	3.162

Due to the fact that different reactions are responsible for the production of each pigment, heat requirements also differ between different pigments.

Results from Aspen Plus are then used in SimaPro to determine the environmental impact of each production process:

*Environmental impact for the production of 1 kg of pigment.*

	White TiO <sub>2</sub> (Chloride process)	White TiO <sub>2</sub> (Sulfate process)	Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Green Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (combined process)	Yellow Pr-Zr
CO <sub>2</sub> from fossil fuels (kg)	2.03	1.37	11.5	11.3	6.07
GWP(100) (kg of CO <sub>2</sub> equivalent)	2.17	1.48	12.2	12.0	6.56
Non- renewable fuel (MJ equivalent)	34.5	23.9	150	147	116

Reviewing the results of the tables above, it is evident that the required heat during the calcination step might be an indicator of the fuel consumption, however, it cannot be used to assess the magnitude of the cradle-to-gate environmental impact during the production of a pigment.

Furthermore, it can also be observed that depending on the produced pigment, emissions and energy requirements differ significantly. This is due to the fact that each production process requires different starting materials, which in turn are received with various methods (extraction, calcination, chemical reactions etc.) that have different environmental impacts [e.g. during the production of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, approximately 8.5 kg of CO<sub>2</sub> emissions (or 75% of total CO<sub>2</sub> emissions of the process) originate from the production process of sodium dichromate, which requires calcination of its precursors in order for it to be produced, resulting in much higher total CO<sub>2</sub> emissions for the production of this pigment].

Moreover, reviewing the results of the simulations in SimaPro, it is concluded that the biggest part of emissions during the production process of each pigment originates from the production process of its starting materials. In the chloride and sulfate processes, CO<sub>2</sub> emissions from the extraction/production of materials used as precursors (Ilmenite, HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) contribute 77.5% and 53.2% of the total emissions respectively. In the production of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in all of the simulations), production of Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is responsible for 97.3% of total CO<sub>2</sub> emissions, while during the production of yellow, 85.9% of CO<sub>2</sub> emissions originate from the materials used in its production process (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### **Suggestions for future research**

Reducing fuel consumption as well as the emission of greenhouse gases and use of fossil fuels can subsequently reduce the production cost of pigments and have a positive effect on climate change. Due to the increasing use of renewable energy sources in the production of electricity (wind turbines, photovoltaics etc.), one possible way to reduce fuel consumption and emissions would be the use of electric furnaces or microwave energy to partially (or entirely) substitute the heating of the pre-calcined product to its calcination temperature. These methods need to be evaluated in order to determine their environmental impact, as well as how the cost of electricity impacts the production cost of the pigments.

Another way of reducing the environmental impact of the pigment production process is the use of renewable fuels (biomass, hydrogen fuel etc.). Renewable fuels can drastically reduce the emissions of CO<sub>2</sub> from fossil fuels and consumption of non-renewable fuels. However, the cost of the production and transportation, as well as the safety of these fuels (specifically hydrogen) must be evaluated to determine whether it is economically and environmentally viable to use them as a substitute to fossil fuels.

### **Methodological remarks on the collaborative use of Aspen Plus and SimaPro**

During this study it was demonstrated that results of simulations in Aspen Plus can be used to insert data in SimaPro and create a cradle-to-gate assessment for the production of certain ceramic pigments. Aspen Plus can provide data regarding heat and fuel consumption and on-site emissions of a process. These data can in turn be used by SimaPro to approach the production process of a substance that does not already exist in its database and receive an estimation regarding environmental impact. However, processes that already exist in the database of SimaPro (e.g. production of rutile TiO<sub>2</sub> through the chloride production process) do not benefit from the use of Aspen Plus. Furthermore, substances that do not exist in the Aspen Plus libraries (yellow Pr-Zr pigment, TiOSO<sub>4</sub>, TiO(OH)<sub>2</sub> etc. ) require a wide range of physical and chemical properties (which sometimes are not easy to find) to be defined in order for the Aspen Plus simulation to work correctly.

One big advantage of Aspen Plus is the ability to easily alter the operating conditions and the materials used in a simulation, allowing the user to compare different scenarios with very few modifications. On the other hand, existing SimaPro processes have been created based on specific operating conditions and cannot be altered easily.

Taking into account all of the above, it can be concluded that the collaborative use of Aspen Plus and SimaPro is very helpful (or even mandatory) when data regarding on-site emissions and fuel/heat requirements of a process are unavailable, or in cases where multiple operating conditions and materials need to be evaluated.

## Μέρος Β – Σύνομη Ελληνική περιγραφή

### Περίληψη

Οι ανόργανες χρωστικές χρησιμοποιούνται από τα προϊστορικά χρόνια, κυρίως λόγω των χρωματικών τους ιδιοτήτων, ενώ οι σύγχρονες χρωστικές χρησιμοποιούνται επίσης για τις προστατευτικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Μία υπο-κατηγορία των ανόργανων χρωστικών είναι οι κεραμικές χρωστικές, οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία κεραμικών λόγω της θερμικής και χημικής τους σταθερότητας και της υψηλής χρωματικής αντοχής τους. Η παρούσα μελέτη συγκεντρώνεται στη διαδικασία παραγωγής τριών κεραμικών χρωστικών οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία, μέσω της παραδοσιακής μεθόδου παραγωγής κεραμικών (πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες με χρήση περιστροφικού κλιβάνου): λευκό του διοξειδίου του Τιτανίου (ρουτίλιο  $\text{TiO}_2$ ), πράσινο του οξειδίου του Χρωμίου(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και κίτρινο του Ζιρκονίου – Πρασεοδυμίου [ $(\text{Pr,Zr})\text{SiO}_4$ ]. Στο πρώτο μέρος της μελέτης, το στάδιο της πύρωσης κατά την παραγωγή κάθε χρωστικής προσομοιώθηκε στο «Aspen Plus», με στόχο να υπολογισθούν οι απαιτήσεις θερμότητας κατά την παραγωγή τους. Τα αποτελέσματα του  $\text{TiO}_2$  επικυρώθηκαν μέσω μίας δημοσιευμένης σε επιστημονικό περιοδικό μελέτης, ενώ η παραγωγή των υπόλοιπων χρωστικών βασίστηκε σε πατέντες των Η.Π.Α. και Ευρωπαϊκές πατέντες, καθώς και σε δημοσιευμένες μελέτες. Ανάλογα με την παραγόμενη χρωστική, οι ενεργειακές καταναλώσεις διαφέρουν, κυρίως λόγω των διαφορετικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή τους. Στο δεύτερο μέρος της μελέτης, τα αποτελέσματα από το «Aspen Plus», καθώς και τυπικές τιμές ηλεκτρικών και θερμικών καταναλώσεων ενός εργοστασίου, χρησιμοποιήθηκαν ώστε να διεξαχθεί μία ανάλυση κύκλου ζωής από το στάδιο της εξόρυξης των πρώτων υλών, μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το «SimaPro» ενώ η παραγωγή των χρωστικών θεωρείται πως γίνεται εξολοκλήρου στην Ελλάδα. Το σύγχρονο Ελληνικό ενεργειακό σύστημα μοντελοποιήθηκε με τη χρήση δεδομένων από τα έτη 2018 έως 2020. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής αποτελούνται από τις εκπομπές  $\text{CO}_2$  από ορυκτά καύσιμα σε kg, το δείκτη GWP(100) σε kg ισοδύναμου  $\text{CO}_2$  και την ενέργεια η οποία προέρχεται από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προκύπτει πως το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών κατά την παραγωγή των χρωστικών προέρχεται από τις διεργασίες παραγωγής και μεταφοράς των πρώτων υλών (από 50%, έως 97%), παρά από τη διεργασία της πύρωσης (από 1.2%, έως 30%). Τέλος, παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της συνδυασμένης χρήσης του Aspen Plus και του SimaPro.

## 1. Ανόργανες χρωστικές

### **Ορισμός χρωστικών και η διαφορά μεταξύ οργανικών χρωστικών, ανόργανων χρωστικών και χρωστικών επέκτασης.**

Οι χρωστικές είναι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από μικροσκοπικά σωματίδια, οι οποίες είναι πρακτικά αδιάλυτες στο μέσο που εφαρμόζονται. Χρησιμοποιούνται λόγω της δυνατότητας χρώσης τους καθώς και λόγω των μαγνητικών και προστατευτικών ιδιοτήτων τους. Τόσο οι χρωστικές, όσο και οι βαφές χρησιμοποιούνται λόγω της δυνατότητας χρώσης τους, όμως η βασική διαφορά των χρωστικών από τις βαφές είναι η χαμηλή διαλυτότητά τους σε διαλύτες και συνδετικές ουσίες (κόλλες) [1], [2].

Ανάλογα με τη χημική σύστασή τους, οι χρωστικές διαχωρίζονται σε *οργανικές* και *ανόργανες*. Οι *οργανικές* χρωστικές αποτελούνται από οργανικές ενώσεις με δυνατότητες χρώσης (ενώσεις οι οποίες διαθέτουν ανθρακικές αλυσίδες ή ανθρακικούς δακτυλίους). Συνήθως αντλούνται από φυτά ή άλλες φυσικές πηγές ή μπορούν να συντεθούν από ανθρακοπίσσα και άλλα πετροχημικά [1], [3]. Οι *ανόργανες* χρωστικές είναι κυρίως οξειδία, σουλφίδια, υδροξείδια οξειδίων, πυριτικά άλατα, θειικά άλατα ή ανθρακικά άλατα και αποτελούνται συνήθως από μονοσυστατικά σωματίδια (π.χ. κόκκινο οξείδιο του σιδήρου,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), με καλά καθορισμένες κρυσταλλικές δομές. Συντίθενται είτε από σχετικά απλές χημικές αντιδράσεις (κυρίως οξείδωση), ή βρίσκονται στη φύση ως ορυκτά [1], [2].

Οι *χρωστικές επέκτασης* (*συμπληρωματικές χρωστικές*) είναι ουσίες υπό μορφή σκόνης που είναι πρακτικώς αδιάλυτες στο μέσο στο οποίο εφαρμόζονται. Είναι συνήθως λευκές ή ελαφρώς χρωματισμένες και χρησιμοποιούνται λόγω των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων. Η διαφοροποίηση μεταξύ μίας χρωστικής επέκτασης και μίας κανονικής χρωστικής είναι ο σκοπός χρήσης. Οι χρωστικές επέκτασης δεν χρησιμοποιούνται ως χρωστικά μέσα, αλλά ώστε να τροποποιήσουν τις ιδιότητες ή να αυξήσουν τον όγκο ενός υλικού [2].

### **Βασικές ιδιότητες για την επιλογή ανόργανων χρωστικών.**

Ανάλογα με την εφαρμογή, πρέπει να ληφθούν υπ' όψη ορισμένοι παράγοντες ώστε να γίνει η επιλογή της κατάλληλης χρωστικής. Το πρώτο και βασικότερο που πρέπει να ελεγχθεί είναι οι χρωστικές ιδιότητες της ουσίας (π.χ. χρώμα, χρωματική αντοχή κ.ά.), οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της εφαρμογής της χρωστικής και κατ' επέκταση στην οικονομικότητα της επιλογής. Άλλες βασικές ιδιότητες είναι [2]:

1. *Χημικές και φυσικές ιδιότητες*: χημική σύνθεση, περιεκτικότητα σε υγρασία και άλατα, περιεκτικότητα σε ουσίες διαλυτές στο νερό και σε οξέα, μέγεθος κόκκων κρυστάλλων, πυκνότητα και σκληρότητα.
2. *Σταθερότητα*: ανθεκτικότητα έναντι στο φως, τον καιρό και τη θερμότητα, αντίσταση στην οξείδωση και διατήρηση της στιλπνότητας.
3. *Συμπεριφορά εντός συνδετικών υλικών*: αλληλεπίδραση με τις ιδιότητες του συνδετικού υλικού, ικανότητα διασποράς, ειδικές ιδιότητες κατά τη χρήση με συγκεκριμένα συνδετικά υλικά, συμβατότητα και επίδραση στη στερεοποίηση.

## 1.1 Κεραμικές Χρωστικές

### Ορισμός και χρήση κεραμικών χρωστικών

Οι κεραμικές χρωστικές, όπως υποδεικνύει και το όνομα, είναι χρωστικές οι οποίες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κεραμικών. Είναι συνήθως ένα μεταλλικό μεταβατικό οξειδίο το οποίο λαμβάνεται μέσω μίας διαδικασίας πύρωσης με τρία βασικά για τη χρήση του χαρακτηριστικά [4], [5]:

- Θερμική σταθερότητα, διατήρηση της δομής τους σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Χημική σταθερότητα, διατήρηση της δομής τους όταν θερμαίνεται με υάλους ή κεραμικές μήτρες.
- Υψηλή χρωστική αντοχή όταν αναμειγνύεται και θερμαίνεται με υάλους ή κεραμικές μήτρες.

## 1.2 Μέθοδοι παραγωγής κεραμικών χρωστικών

### Η παραδοσιακή μέθοδος παραγωγής (ΠΜΠ) κεραμικών χρωστικών

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής κεραμικών χρωστικών είναι μέσω της ΠΜΠ για την παρασκευή κεραμικών υλικών, η οποία αποτελείται από τα εξής βήματα [7]:

- Άλεση με σφαίρα των οξειδίων υψηλής καθαρότητας.
- Πύρωση του αποξηραμένου μίγματος με στόχο το σχηματισμό των απαραίτητων κρυσταλλικών δομών.
- Άλεση με σφαίρα του πυρωμένου προϊόντος με σκοπό τη μείωση της κοκκομετρίας.
- Προσθήκη κατάλληλου οργανικού συνδετικού υλικού και σχηματισμός του απαιτούμενου σχήματος με συμπίεση, εξώθηση ή χύτευση με έγχυση.
- Πυροσυσσωμάτωση των σχηματισμένων τεμαχίων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (συνήθως αέρα) σε θερμοκρασία μεταξύ 1250° – 1400° C.

Κατά το σχηματισμό κεραμικών χρωστικών, ο σχηματισμός και η πυροσυσσωμάτωση του υλικού δεν είναι απαραίτητα. Τα βήματα αυτά αντικαθίστανται από την πλύση και τον ποιοτικό έλεγχο. Η διαδικασία η οποία χρησιμοποιείται τελικά για την παραγωγή κεραμικών χρωστικών είναι η εξής [5]:

1. Άλεση: Οι πρώτες ύλες (συνήθως οξείδια και ανθρακικά άλατα) αναμειγνύονται με προσοχή σε μύλους (όπως μύλους άλεσης με σφαίρα), συνήθως με ουσίες που διευκολύνουν την κρυσταλλοποίηση (ανόργανα άλατα όπως NaCl, NaF, KNO<sub>3</sub>).
2. Πύρωση: Το μίγμα πυρώνεται σε φούρνους. Κατά τη διεργασία της πύρωσης το υλικό θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (800° – 1300° C, ανάλογα με τη χρωστική), προκαλώντας αλλαγές στην κρυσταλλική δομή και/ή στο μέγεθος κόκκων του.
3. Πλύση: Μετά τη διεργασία της πύρωσης, οι παραγόμενες σκόνες χρωστικών πλένονται με σκοπό την απομάκρυνση των εναπομείναντων αλάτων. Το βήμα αυτό είναι πολύ βασικό ώστε να αποφευχθούν τυχόν ελαττώματα που μπορεί να εμφανιστούν μετά από μελλοντικές θερμάνσεις ή αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον και να επιτευχθεί η αναμενόμενη ποιότητα χρωστικής.
4. Άλεση με σκοπό την παραγωγή κόκκων μεγέθους μικρών: Το μίγμα αλέθεται μέχρι να επιτευχθεί το απαραίτητο μέγεθος κόκκων σε μύλους άλεσης. Μικροποιητές και μύλοι δέσμης χρησιμοποιούνται ώστε να διασπαστούν τυχόν συσσωματώσεις.
5. Ποιοτικός έλεγχος: Το τελικό προϊόν ελέγχεται διεξοδικά ώστε να διαπιστωθεί εάν επιτεύχθηκε ο ζητούμενος χρωματικός τόνος.



### Διαδικασίες παραγωγής TiO<sub>2</sub>

Οι χρωστικές ουσίες με βάση το διοξείδιο του Τιτανίου παράγονται εμπορικά με δύο διαφορετικές διεργασίες [2], [11], [12], [13]:

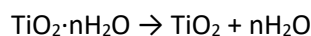
- Τη διεργασία παραγωγής με χρήση Θεικού οξέος (“sulfate process”).
- Τη διεργασία παραγωγής με χρήση Χλωρίου (“chloride process”).

Κατά τις δύο αυτές διεργασίες, λαμβάνεται η ακάθαρτη πρώτη ύλη που εμπεριέχει το TiO<sub>2</sub> (ιλμανίτης – ilmenite) και μέσω κατάλληλων χημικών και φυσικών διεργασιών παράγεται καθαρή λευκή χρωστική διοξειδίου του Τιτανίου.

Η διεργασία παραγωγής με χρήση θεικού οξέος περιγράφεται παρακάτω [2], [11], [12], [13]:

1. Ξήρανση και άλεση της πρώτης ύλης.
2. Αντίδραση χώνεψης με την προσθήκη H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
3. Διαχωρισμός του θεικού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>) από το θεικό οξείδιο του Τιτανίου (TiOSO<sub>4</sub>).
4. Υδρόλυση του TiOSO<sub>4</sub> με προσθήκη υδρατμού.
5. Καθαρισμός του υδρολύματος από το υπολειπόμενο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και άλλες θεικές ενώσεις.
6. Συμπλήρωση κατάλληλων βοηθητικών ουσιών ώστε να σχηματισθεί η απαιτούμενη χρωστική.
7. Απομάκρυνση του νερού.
8. Πύρωση του υλικού μέχρι το σχηματισμού διοξειδίου του Τιτανίου με κρυσταλλική δομή ρουτιλίου.
9. Άλεση του τελικού προϊόντος.

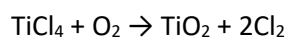
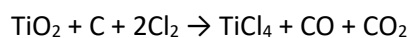
Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που παρατηρούνται κατά τη διεργασία επεξεργασίας με θεικό οξύ είναι:



Η διεργασία παραγωγής με χρήση χλωρίου περιγράφεται παρακάτω [2], [13], [14]:

1. Ανάμιξη των πρώτων υλών με χλώριο και πετρελαϊκό κοκ σε ρευστοποιημένη κλίνη και αντίδραση σε θερμοκρασία 800° – 1200° C.
2. Ψύξη των παραγόμενων αερίων με σκοπό το διαχωρισμό του παραγόμενου τετραχλωριδίου του τιτανίου (TiCl<sub>4</sub>) από τα υπόλοιπα χλωρίδια που σχηματίστηκαν.
3. Καθαρισμός του TiCl<sub>4</sub> από υπολείμματα άλλων χλωριδίων.
4. Οξειδωση του TiCl<sub>4</sub> με σκοπό την παραγωγή TiO<sub>2</sub>.
5. Επεξεργασία του καθαρού TiO<sub>2</sub> (χημική επεξεργασία της επιφάνειας των κόκκων, άλεση, ξήρανση) με σκοπό την παραγωγή χρωστικής της ζητούμενης ποιότητας.

Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που παρατηρούνται κατά τη διεργασία επεξεργασίας με χλώριο είναι:



### Άλλες μέθοδοι παραγωγής χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία

Πέρα από τις μεθόδους που περιεγράφηκαν παραπάνω υπάρχουν και άλλες μέθοδοι οι οποίες έχουν μικρότερη εφαρμογή στη βιομηχανία ή αφορούν την παραγωγή συγκεκριμένων χρωστικών. Ορισμένες από αυτές είναι:

- Διεργασία Laux: Χρησιμοποιείται συγκεκριμένα για την παραγωγή χρωστικών οξειδίου του σιδήρου [2]. Η διεργασία Laux αποτελεί παραλλαγή της αντίδρασης αναγωγής του Béchamp (αναγωγή αρωματικών νιτρο-ενώσεων με τη χρήση αντιμονίου ή σιδήρου) [9].
- Χημική διεργασία καταβύθισης: Χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση διαλυτών μεταλλικών ιόντων από διαλύματα. Τα μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται σε αδιάλυτη μορφή μέσω αντίδρασης με ένα αντιδραστήριο καταβύθισης [8].
- Υγρή ή ξηρή ανάμιξη: Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή πράσινων χρωμιούχων χρωστικών. Όπως υποδεικνύει και η ονομασία κίτρινες και μπλε χρωστικές αναμειγνύονται σε ξηρή ή υγρή ατμόσφαιρα με σκοπό την παραγωγή πράσινης χρωστικής [2].

### Νέες μέθοδοι ανάμιξης των πρώτων υλών χρωστικών ουσιών

Οι βασικότεροι στόχοι στον τομέα της παραγωγής χρωστικών είναι η μείωση της απαιτούμενης ενέργειας των διεργασιών παραγωγής, αυξάνοντας ταυτόχρονα την ποιότητα των παραγόμενων χρωστικών. Οι δύο αυτές παράμετροι συνδέονται άμεσα με την καθαρότητα και αντιδραστικότητα των υλικών που θα οδηγηθούν προς πύρωση με σκοπό την παραγωγή χρωστικών [15], [16].

Για την επίτευξη των στόχων αυτών νέες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την ανάμιξη των πρώτων υλών των κεραμικών χρωστικών, οι οποίες έχουν οδηγήσει σε μείωση της θερμοκρασίας πύρωσης και σε καλύτερο έλεγχο της κοκκομετρίας, της σύστασης και του σχήματος των σχηματιζόμενων μορίων της χρωστικής [15], [16]. Τέτοιες τεχνικές είναι η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος, η μέθοδος Pechini και η διεργασία συγκαταβύθισης.

- Μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος: Διασκορπισμένα μόρια οξειδίων ή υδροξειδίων (διάλυμα), μετατρέπονται σε ένα στέρεο τρισδιάστατο δίκτυο (πήκτωμα) με χρήση υδατοδιαλυτών αλάτων ή μεταλλο-οργανικών συμπλεγμάτων. Το πήκτωμα αυτό στη συνέχεια ξηραίνεται και πυρώνεται μέχρι να προκύψει η ζητούμενη κρυσταλλική φάση [16], [17].
- Μέθοδος Pechini: Κατά τη μέθοδο Pechini η ουσίες που θα οδηγηθούν προς πύρωση (μία πολυμερής ρητίνη) σχηματίζονται σε δύο στάδια [16].
  - Χηλίωση (αφαίρεση μεταλλικών ιόντων) με τη βοήθεια κιτρικού οξέος.
  - Πολυ-εστεροποίηση με τη χρήση αιθυλενογλυκόλης σε ένα ελαφρώς όξινο περιβάλλον που οδηγεί στο σχηματισμό της ρητίνης.

Η ρητίνη αυτή στη συνέχεια οδηγείται προς πύρωση με το τελικό αποτέλεσμα να είναι χρωστικές εξαιρετικής ποιότητας χρώματος, με ομαλότερη κοκκομετρία.

- Διεργασία συγκαταβύθισης: Οι πρώτες ύλες διαλύονται σε υδατικό διάλυμα. Αλλάζοντας τις συνθήκες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, διαλυτότητα), προκύπτει ταυτόχρονη καταβύθιση των ζητούμενων υλικών. Τα υλικά αυτά στη συνέχεια διαχωρίζονται από το υγρό, πλένονται, ξηραίνονται και πυρώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές της ΠΜΠ κεραμικών χρωστικών [16], [18].

### Άλλες μη-συμβατικές/πειραματικές μέθοδοι παραγωγής

Διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή χρωστικών ή των πρόδρομων ουσιών τους μελετώνται, με σκοπό τη μείωση του χρόνου παραγωγής και την κατανάλωση καυσίμων. Οι μέθοδοι αυτοί απαιτούν περαιτέρω έρευνα ώστε να αποφασισθεί εάν η παραγόμενη χρωστική είναι αποδεκτής ποιότητας και το κόστος παραγωγής. Μερικές από τις μεθόδους αυτές είναι [19], [20], [21]:

- Ξήρανση με κατάψυξη.
- Ξήρανση με ψεκασμό.
- Πυρόλυση με ψεκασμό.
- In-situ σύνθεση με χρήση φωτο-θερμικής ενεργοποίησης με μεσολάβηση laser.
- Υδροθερμική σύνθεση.
- Σύνθεση μέσω καύσης.

Οι παραπάνω μέθοδοι μπορούν είτε να παραγάγουν χρωστικές έτοιμες προς χρήση (σύνθεση μέσω καύσης, μετά από ξήρανση του προϊόντος) ή προϊόντα που μπορεί να χρειαστούν πύρωση ώστε να παραχθεί η ζητούμενη χρωστική.

## 2. Λογισμικό προσομοίωσης και υπολογισμοί ενεργειακών απαιτήσεων

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να αξιολογήσει τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά την παραγωγή συγκεκριμένων κεραμικών χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Τα αποτελέσματα αυτά θα χρησιμοποιηθούν για να πραγματοποιηθεί ανάλυση κύκλου ζωής κατά την παραγωγή των χρωστικών αυτών, από το στάδιο της εξόρυξης των πρώτων υλών μέχρι και την έξοδο της τελικής χρωστικής από το εργοστάσιο παραγωγής.

Οι χρωστικές που αξιολογήθηκαν επιλέχθηκαν σύμφωνα με την ευρεία χρήση τους στη σύγχρονη βιομηχανία κεραμικών και είναι οι ακόλουθες:

- Λευκό του διοξειδίου του Τιτανίου (ρουτίλιο  $\text{TiO}_2$ ).
- Πράσινο του διοξειδίου του Χρωμίου(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
- Κίτρινο του Ζιρκονίου-Πρασεοδυμίου [(Pr,Zr)SiO<sub>4</sub>].

Η αξιολόγηση των ενεργειακών απαιτήσεων κατά την παραγωγή κάθε χρωστικής έγινε με τη χρήση του λογισμικού προσομοίωσης «Aspen Plus» (AP). Το AP χρησιμοποιείται για προσομοιώσεις χημικών διεργασιών μέσω της κατασκευής των μοντέλων διεργασιών σε αυτό και της διεξαγωγής υπολογισμών πάνω στα μοντέλα αυτά (ισοζύγια μάζας και ενεργειακά ισοζύγια, κινητική και θερμοδυναμική των χημικών αντιδράσεων κ.α.) [22], [23].

Στις ακόλουθες προσομοιώσεις, έχει θεωρηθεί πως οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη διεργασία της πύρωσης επιτυγχάνονται μέσω καύσης μεθανίου [κατώτερη θερμογόνος ικανότητα 50 000 kJ/(kg μεθανίου) [24]], το οποίο στην ουσία αναπαριστά το φυσικό αέριο (ΦΑ). Οι ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή κάθε χρωστικής υπολογίζονται σε kWh/(kg παραγόμενης χρωστικής) σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$ED = \frac{LHV \cdot \dot{m}_f}{3600 \cdot \dot{m}_{\text{pigment}}} \quad (\text{Εξ. 1})$$

Όπου:

- ED: απαιτούμενη θερμότητα για την παραγωγή της χρωστικής σε [kWh/(kg χρωστικής)].

- LHV: κατώτερη θερμογόνος ικανότητα του καυσίμου σε [kJ/(kg καυσίμου)].
- $\dot{m}_f$ : παροχή μάζας καυσίμου, λαμβάνεται από την προσομοίωση στο AP σε [(kg καυσίμου)/h].
- 1/3600: συντελεστής μετατροπής από kJ σε kWh [h/s]
- $\dot{m}_{pigment}$ : παροχή μάζας της παραγόμενης χρωστικής, λαμβάνεται από την προσομοίωση στο AP σε [(kg χρωστικής)/h].

Για τις προσομοιώσεις στο AP θεωρείται πως όλα τα «κουτιά» που χρησιμοποιούνται (αντιδραστήρες, εναλλάκτες θερμότητας, διαχωριστές κλπ.) λειτουργούν σε πίεση 1.01325 bar με μηδενική θερμότητα (heat duty – όπου είναι απαραίτητος ο ορισμός της ώστε να λειτουργήσει το αντίστοιχο κουτί). Η θερμοκρασία περιβάλλοντος θεωρείται 25° C ενώ θεωρείται επίσης πως όλες οι πυρώσεις πραγματοποιούνται σε περιστροφικό κλίβανο.

## 2.1 Παραγωγή ρουτιλίου TiO<sub>2</sub>: προσομοιώσεις και αποτελέσματα

### Βασικές αντιδράσεις παραγωγής

Η παραγωγή του ρουτιλίου TiO<sub>2</sub> θεωρείται πως βασίζεται στη διεργασία παραγωγής με χρήση θεικού οξέος που περιεγράφηκε νωρίτερα. Η ανάλυση στο AP αποτελείται από το τμήμα της παραγωγής κατά το οποίο τα πρόδρομα υλικά εισέρχονται στον περιστροφικό κλίβανο με σκοπό να πυρωθούν, τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός του κλιβάνου και το τελικό προϊόν που λαμβάνεται.

Τα υλικά εισέρχονται στον κλίβανο υπό τη μορφή ενός μίγματος (αποκαλούμενο «cake») με την ακόλουθη σύσταση: 0.936TiO(OH)<sub>2</sub>·0.064(TiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)-4.295H<sub>2</sub>O → TiO<sub>2</sub>·0.064SO<sub>3</sub>·5.295H<sub>2</sub>O [12].

Χρησιμοποιώντας τη σύσταση του «cake» υπολογίζονται τα κλάσματα μάζας και mole όπως φαίνεται παρακάτω:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (\text{Εξ. 2})$$

Όπου:

- $x_i$ : το κλάσμα mole του υλικού  $i$ .
- $n_i$ : τα moles του υλικού  $i$ , τα οποία λαμβάνονται από τη σύνθεση του «cake».
- $n_{tot} = \sum_1^N n_i$ : τα συνολικά moles όλων των υλικών από τα οποία αποτελείται το «cake».

$$M_{tot} = \sum_1^N M_i * x_i \quad (\text{Εξ. 3})$$

Όπου:

- $M_{tot}$ : το μοριακό βάρος του «cake».
- $M_i$ : το μοριακό βάρος κάθε συστατικού  $i$  από το οποίο αποτελείται το «cake».

$$y_i = \frac{x_i * M_i}{M_{tot}} \quad (\text{Εξ. 4})$$

Όπου:

- $y_i$ : κλάσμα μάζας κάθε συστατικού  $i$  του «cake».

Πίνακας 2.1.1: Κλάσματα μάζας και mole από τα οποία αποτελείται το «cake» που εισέρχεται στον κλίβανο.

Υλικό	$n_i$	$x_i$	$M_i$	$y_i$
TiO(OH) <sub>2</sub>	0.936	0.177	97.8811	0.5083
TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.064	0.0121	177.9443	0.0632
H <sub>2</sub> O	4.295	0.8109	18.0153	0.4285
<b>Άθροισμα</b>	5.295	1	-	1

Το συνολικό μοριακό βάρος του «cake» υπολογίζεται μέσω της Εξ. 3:

$$M_{tot} = 34.0867 \frac{kg}{kmol}$$

Καθώς το υλικό διέρχεται μέσα από τον κλίβανο πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις [12], [11], [25]:

8.  $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
9.  $TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_{2(a)} + H_2O_{(g)}$
10.  $TiOSO_4 \cdot H_2O \rightarrow TiOSO_4 + H_2O_{(g)}$
11.  $TiOSO_4 \rightarrow TiO_{2(a)} + SO_{2(g)} + 0.5O_2$
12.  $TiO_{2(a)} \rightarrow TiO_{2(r)}$

Κατά τη φάση της εξάτμισης της υγρασίας (αντίδραση 1), η θερμοκρασία του υλικού δεν ξεπερνά τους 100° C. Η εξάτμιση του νερού που βρίσκεται δεσμευμένο σε ενώσεις (αντιδράσεις 2 και 3) ολοκληρώνεται περίπου στους 500° C, ενώ η απομάκρυνση των θεικίων ομάδων (αντίδραση 4) πραγματοποιείται μεταξύ 600° – 700° C. Τέλος, η μετάβαση από TiO<sub>2</sub> με κρυσταλλική μορφή ανατάσης σε ρουτίλιο TiO<sub>2</sub> (αντίδραση 5) πραγματοποιείται μεταξύ 700° – 900° C [12], [11]. Το τελικό προϊόν είναι κεραμική χρωστική λευκού χρώματος.

#### Εισαγωγή δεδομένων στην προσομοίωση

Οι περισσότερες από τις ουσίες που συμμετέχουν στη παραγωγή του ρουτιλίου TiO<sub>2</sub> προϋπάρχουν στις βιβλιοθήκες του AP, εκτός από: TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O και TiOSO<sub>4</sub>, οι οποίες είναι αναγκαίο να οριστούν από το χρήστη. Επιπλέον, για τις ουσίες αυτές είναι αναγκαίο να ορισθούν η πυκνότητα, η μοριακή δομή, η ειδική θερμοχωρητικότητα και η ενθαλπία σχηματισμού στερεού (θεωρήθηκε πως όλες οι ουσίες αυτές είναι στερεά). Οι ουσίες που συμμετέχουν στις αντιδράσεις όπως εισήχθησαν στο AP φαίνονται παρακάτω:

Εικόνα 2.1.1: Συστατικά που συμμετέχουν στη διαδικασία πύρωσης για την παραγωγή ρουτιλίου  $TiO_2$ .

Component ID	Type	Component name	Alias
TiO(OH)2	Solid		TiO(OH)2
TiO2-A	Solid	TITANIUM-DIOXIDE-ANATASE	TiO2-A
H2O	Conventional	WATER	H2O
TiOSO4.W	Solid		TiOSO4.H2O
TiOSO4	Solid		TiOSO4
SO2	Conventional	SULFUR-DIOXIDE	O2S
O2	Conventional	OXYGEN	O2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
TiO2	Solid	TITANIUM-DIOXIDE-RUTILE	TiO2

Πολλά από τα συστατικά που εμφανίζονται στην εικόνα 2.1.1 είναι προϊόντα ατελούς καύσης και έχουν συμπεριληφθεί ώστε να αυξηθεί η ακρίβεια της προσομοίωσης.

Η πυκνότητα, η ειδική θερμοχωρητικότητα και το μοριακό βάρος των ουσιών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις 1 – 5 παρουσιάζεται στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 2.1.2: Πυκνότητα και ειδική θερμοχωρητικότητα των ουσιών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις 1-5 [12].

	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	C [J/(mol*K)]		$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	C [J/(mol*K)]
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1000	76	TiO <sub>2(a)</sub>	3900	70
TiO <sub>2(r)</sub>	4240	70	TiO(OH) <sub>2</sub>	2540	142
TiOSO <sub>4</sub>	2890	133	TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2430	208

Πίνακας 2.1.3: Μοριακά βάρη (MW) των ουσιών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις 1-5 [25].

Component	MW (kg/kmol)
TiO(OH) <sub>2</sub>	97.88
TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	177.94
TiOSO <sub>4</sub>	159.93
TiO <sub>2(a)</sub>	79.87
TiO <sub>2(r)</sub>	79.87
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	18.02
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	18.02

Η ενθαλπία σχηματισμού των αντιδρώντων υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum m * \Delta H_{form}^{\circ}(\text{products}) - \sum n * \Delta H_{form}^{\circ}(\text{reactants}) \quad (\text{Εξ. 5})$$

Όπου m και n είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές καθενός από τα προϊόντα και τα αντιδρώντα αντίστοιχα.

Πίνακας 2.1.4: Ενθαλπίες αντίδρασης στους 25° C για τις χημικές αντιδράσεις 1 – 5 κατά την πύρωση του TiO<sub>2</sub>. Θετικές τιμές υποδεικνύουν ενδόθερμες αντιδράσεις [11].

$\Delta h_{\text{Reaction (1)}}$	44.0 ± 0.06	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (2)}}$	89.7 ± 8.0	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (3)}}$	89.7 ± 8.0	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (4)}}$	396.9 ± 172.6	kJ/mol
$\Delta h_{\text{Reaction (5)}}$	-5.6 ± 0.8	kJ/mol

Πίνακας 2.1.5: Γνωστές ενθαλπίες σχηματισμού στους 25° C των συστατικών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις 2, 3 και 4, κατά την πύρωση του TiO<sub>2</sub> [26].

$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{g})})$	-296.84	kJ/mol
$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{O}_2)$	0	kJ/mol
$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{TiO}_{2(\text{a})})$	-938.72	kJ/mol
$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$	-241.82	kJ/mol

Από τα δεδομένα των πινάκων 2.1.4 και 2.1.5 καθώς και μέσω της εξίσωσης 5, υπολογίζονται οι ενθαλπίες σχηματισμού των TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O και TiOSO<sub>4</sub>.

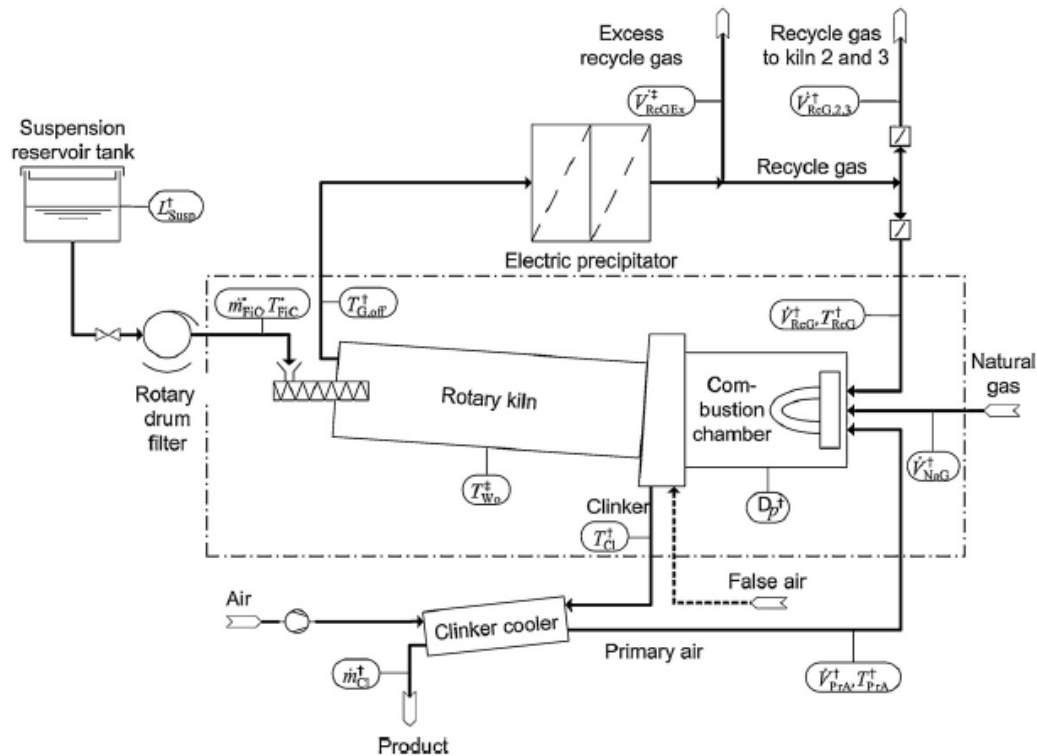
Πίνακας 2.1.6: Ενθαλπίες σχηματισμού στους 25° C των TiO(OH)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O και TiOSO<sub>4</sub>.

$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{TiO}(\text{OH})_2)$	-1270.238	kJ/mol
$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-1963.978	kJ/mol
$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{TiOSO}_4)$	-1632.46	kJ/mol

### Προσομοίωση πραγματικής μονάδας παραγωγής και επικύρωση του υπολογιστικού μοντέλου που αναπτύχθηκε

Η προσομοίωση που αναπτύχθηκε στο AP είναι βασισμένη στη μελέτη που έκαναν οι T. Ginsberg και M. Modigell [12], πάνω σε μία πραγματική μονάδα παραγωγής χρωστικής ρουτιλίου  $\text{TiO}_2$ . Η μονάδα πάνω στην οποία είναι βασισμένη η προσομοίωση παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα:

Εικόνα 2.1.2: Μονάδα που μελετήθηκε από τους Ginsberg και Modigell [12].



Οι τιμές των εισερχόμενων και εξερχόμενων ρευμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.1.7: Τιμές των εισερχόμενων και εξερχόμενων ρευμάτων της μονάδας που παρουσιάστηκε στην εικόνα 2.1.2 [12].

Measured input values	
Primary air temperature	$T_{PrA} = 169^\circ\text{C}$
Primary air flow rate	$\dot{V}_{PrA} = 8570\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Recycle gas temperature	$T_{ReG} = 303^\circ\text{C}$
Recycle gas flow rate	$\dot{V}_{ReG} = 5810\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Natural gas flow rate	$\dot{V}_{NaG} = 740\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Lower heating value of natural gas	$H_{L,NaG} = 10.2\text{ kWh/m}^3\text{ STP}$
Filter cake throughput	$\dot{m}_{FIC} = 8250\text{ kg/h}$
Flow rate of volatiles from filter cake	$\dot{V}_{vol,FIC} = 5500\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Clinker throughput	$\dot{m}_{Cl} = 3650\text{ kg/h}$
Excess recycle gas flow rate	$\dot{V}_{ReG,Ex} = 6640\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Recycle gas flow rate to kilns 2 and 3	$\dot{V}_{ReG,2,3} = 12,020\text{ m}^3\text{ STP/h}$
Depression within kiln	$\Delta p = 0.30\text{ mbar}$
False air flow rate	$\dot{V}_{FA} = 3850\text{ m}^3\text{ STP/h}$
False air parameter	$K_{FA} = 702.9\text{ m}^3\text{ STP h}^{-1}\text{ Pa}^{-1/2}$
Ambient temperature	$T_A = 14^\circ\text{C}$
Wind velocity	$v_A = 4.8\text{ km/h}$
Measured output values	
Clinker temperature	$T_{Cl} = 924^\circ\text{C}$
Off gas temperature	$T_{G,off} = 375^\circ\text{C}$





Η κατανάλωση ενέργειας της πραγματικής μονάδας υπολογίζεται με τη χρήση της παροχής όγκου ΦΑ σε συνθήκες STP, την κατώτερη θερμογόνο ικανότητα του ΦΑ και την παροχή μάζας του παραγόμενου προϊόντος, όπως αυτά φαίνονται στον πίνακα 2.1.7:

$$\text{Real plant consumption} = \frac{\dot{V}_{NaG} * H_{u,NaG}}{\dot{m}_{Cl}} = \frac{740 \left[ \frac{m^3 STP}{h} \right] * 10.2 \left[ \frac{kWh}{m^3} \right]}{3650 \left[ \frac{kg}{h} \right]} \approx 2.068 \frac{kWh}{kg}$$

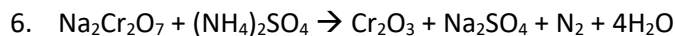
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζουν μικρή απόκλιση στην παροχή μάζας του παραγόμενου προϊόντος και στην απαιτούμενη κατανάλωση ενέργειας. Συγκεκριμένα, η παροχή μάζας τελικού προϊόντος που υπολογίζεται στην προσομοίωση είναι  $\frac{3655.79-3650}{3650} * 100\% \approx 0.159\%$  περισσότερη από αυτή της πραγματικής μονάδας. Η διαφορά αυτή είναι πολύ μικρή και πιθανώς προκύπτει από τη στρογγυλοποίηση κατά τον υπολογισμό των κλασμάτων μάζας κάθε συστατικού. Από την άλλη, η κατανάλωση ενέργειας στην προσομοίωση είναι  $\frac{2.03281-2.068}{2.068} * 100\% \approx -1.7\%$  σε σχέση με την κατανάλωση ενέργειας της πραγματικής μονάδας παραγωγής. Η υπολογιζόμενη διαφορά στην κατανάλωση ενέργειας είναι αρκετά μικρή και πιθανώς οφείλεται στο γεγονός πως οι ειδικές θερμοχωρητικότητες των  $TiO(OH)_2$ ,  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  και  $TiOSO_4$  θεωρήθηκαν σταθερές με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, ενώ στην πραγματικότητα μεταβάλλονται, εισάγοντας έτσι σφάλματα στην προσομοίωση.

## 2.2 Πράσινο του οξειδίου του Χρωμίου(III) – $Cr_2O_3$ : προσομοιώσεις και αποτελέσματα

### Βασικές αντιδράσεις

Το οξείδιο του Χρωμίου(III) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ή σε μεταλλουργικές εφαρμογές, με τη βασικότερη διαφορά να είναι η καθαρότητα και το μέγεθος των κόκκων του οξειδίου.

Η παραγωγή  $Cr_2O_3$  για μεταλλουργικές εφαρμογές ή εφαρμογές χρώσης μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, ο καθένας από τους οποίους διαθέτει διαφορετικές διαδικασίες και αντιδράσεις. Μία από τις αντιδράσεις παραγωγής  $Cr_2O_3$  για μεταλλουργικές εφαρμογές είναι η ακόλουθη [32]:



Η διεργασία παραγωγής  $Cr_2O_3$  για εφαρμογές χρώσης που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη είναι βασισμένη σε δύο πατέντες. Αρχικά παράγεται  $Cr_2O_3$  για μεταλλουργικές εφαρμογές, σύμφωνα με την πατέντα των Swales και λοιποί (US 4,296,076) [33]. Στη συνέχεια το  $Cr_2O_3$  που παράχθηκε μετατρέπεται σε  $Cr_2O_3$  για εφαρμογές χρώσης μέσω της διαδικασίας που περιγράφεται στην πατέντα του Rao (EU 0 068 787) [34].

Οι προσομοιώσεις για την παραγωγή του μεταλλουργικού  $Cr_2O_3$  και του  $Cr_2O_3$  για εφαρμογές χρώσης, είναι βασισμένες στο πρώτο παράδειγμα του Swales και λοιποί και στο πρώτο παράδειγμα του Rao, αντίστοιχα.

Στη τελευταία προσομοίωση, έχει γίνει συνδυασμός των δύο πατεντών και θεωρείται πως το τελικό προϊόν είναι  $Cr_2O_3$  για εφαρμογές χρώσης.

## Εισαγωγή δεδομένων στην προσομοίωση

Σε αντίθεση με την προηγούμενη διεργασία που αφορούσε την παραγωγή ρουτιλίου  $TiO_2$ , στην περίπτωση αυτή όλα τα στοιχεία που συμμετέχουν στις προσομοιώσεις προϋπάρχουν στις βιβλιοθήκες του AP. Τα αντιδρώντα και προϊόντα των αντιδράσεων που προκύπτουν κατά την παραγωγή  $Cr_2O_3$  και για τις 2 χρήσεις, παρουσιάζονται παρακάτω όπως εισήχθησαν στο AP:

Εικόνα 2.2.1: Ουσίες που συμμετέχουν στην παραγωγή  $Cr_2O_3$  – Μέρος 1.

Select components

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ <b>CH4</b>	Conventional	<b>METHANE</b>	<b>CH4</b>
▶ <b>O2</b>	Conventional	<b>OXYGEN</b>	<b>O2</b>
▶ <b>N2</b>	Conventional	<b>NITROGEN</b>	<b>N2</b>
▶ <b>H2O</b>	Conventional	<b>WATER</b>	<b>H2O</b>
▶ <b>CO2</b>	Conventional	<b>CARBON-DIOXIDE</b>	<b>CO2</b>
▶ <b>CO</b>	Conventional	<b>CARBON-MONOXIDE</b>	<b>CO</b>
▶ <b>NO2</b>	Conventional	<b>NITROGEN-DIOXIDE</b>	<b>NO2</b>
▶ <b>NO</b>	Conventional	<b>NITRIC-OXIDE</b>	<b>NO</b>
▶ <b>H2</b>	Conventional	<b>HYDROGEN</b>	<b>H2</b>
▶ <b>H2SO4</b>	Conventional	<b>SULFURIC-ACID</b>	<b>H2SO4</b>
▶ <b>NAHSO4</b>	Solid	<b>SODIUM-BISULFATE</b>	<b>NAHSO4</b>
▶ <b>NA2CR2O7</b>	Solid	<b>SODIUM-DICHROMATE</b>	<b>NA2CR2O7</b>
▶ <b>CR03</b>	Solid	<b>CHROMIUM-TRIOXIDE</b>	<b>CR03</b>
▶ <b>CR2O3</b>	Solid	<b>ESKOLAITE</b>	<b>CR2O3</b>
▶ <b>NA2SO4</b>	Solid	<b>SODIUM-SULFATE</b>	<b>NA2SO4</b>

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Εικόνα 2.2.2: Ουσίες που συμμετέχουν στην παραγωγή  $Cr_2O_3$  - Μέρος 2.

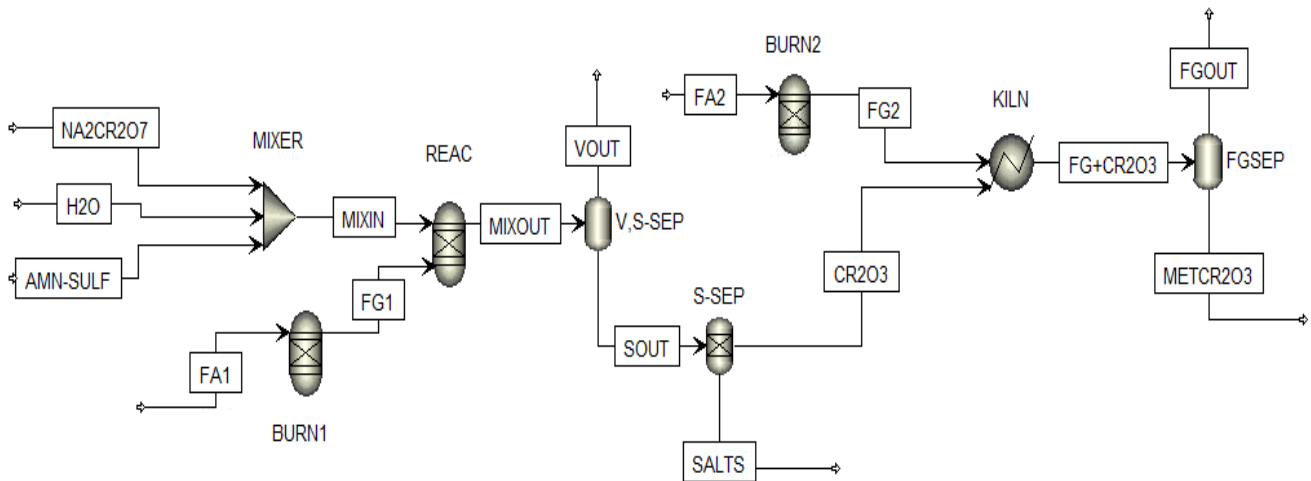
Select components

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ <b>H2O</b>	Conventional	<b>WATER</b>	<b>H2O</b>
▶ <b>CO2</b>	Conventional	<b>CARBON-DIOXIDE</b>	<b>CO2</b>
▶ <b>CO</b>	Conventional	<b>CARBON-MONOXIDE</b>	<b>CO</b>
▶ <b>NO2</b>	Conventional	<b>NITROGEN-DIOXIDE</b>	<b>NO2</b>
▶ <b>NO</b>	Conventional	<b>NITRIC-OXIDE</b>	<b>NO</b>
▶ <b>H2</b>	Conventional	<b>HYDROGEN</b>	<b>H2</b>
▶ <b>H2SO4</b>	Conventional	<b>SULFURIC-ACID</b>	<b>H2SO4</b>
▶ <b>NAHSO4</b>	Solid	<b>SODIUM-BISULFATE</b>	<b>NAHSO4</b>
▶ <b>NA2CR2O7</b>	Solid	<b>SODIUM-DICHROMATE</b>	<b>NA2CR2O7</b>
▶ <b>CR03</b>	Solid	<b>CHROMIUM-TRIOXIDE</b>	<b>CR03</b>
▶ <b>CR2O3</b>	Solid	<b>ESKOLAITE</b>	<b>CR2O3</b>
▶ <b>NA2SO4</b>	Solid	<b>SODIUM-SULFATE</b>	<b>NA2SO4</b>
▶ <b>AMN-SULF</b>	Solid	<b>AMMONIUM-SULFATE</b>	<b>(NH4)2SO4</b>

### Προσομοίωση διεργασίας και αποτελέσματα

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας για την παραγωγή  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μεταλλουργικής χρήσης, όπως αυτό αναπτύχθηκε στο AP, παρουσιάζεται παρακάτω:

Εικόνα 2.2.3: Διάγραμμα ροής της παραγωγής μεταλλουργικού  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  στο AP.



Ένα υδατικό διάλυμα των αντιδρώντων της αντίδρασης 6, αποτελούμενο από 113 kg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 30 kg  $\text{H}_2\text{O}$  και 60 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , οδηγείται σε έναν αντιδραστήρα («κουτί» REAC) όπου η αντίδραση 6 πραγματοποιείται στους  $600^\circ\text{C}$ . Το καυσαέριο διαχωρίζεται από τα προϊόντα σε ένα flash2 διαχωριστή («κουτί» V,S-SEP) και τα στερεά προϊόντα οδηγούνται σε δεύτερο διαχωριστή («κουτί» S-SEP) όπου το παραγόμενο  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα στερεά προϊόντα.

Ο διαχωρισμός των στερεών προϊόντων γίνεται με πλύση ενώ στη συνέχεια απαιτείται εκ νέου θέρμανση ώστε να αφαιρεθεί η υγρασία που απομένει. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση έχει θεωρηθεί πως η αναγκαία θερμότητα για την ξήρανση προέρχεται από τα καυσαέρια.

Το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  οδηγείται στη συνέχεια σε κλίβανο («κουτί» KILN), όπου θερμαίνεται μέχρι τους  $1150^\circ\text{C}$  και παράγεται τελικά  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  για μεταλλουργική χρήση (στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε στο Aspen μοντέλο θερμαντήρα για τη μοντελοποίηση του κλιβάνου, καθώς δεν πραγματοποιείται κάποια αντίδραση εντός του κλιβάνου η οποία να δικαιολογεί τη χρήση αντιδραστήρα, παρά μόνο η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων του υλικού). Τα καυσαέρια διαχωρίζονται από το τελικό προϊόν με ένα flash2 διαχωριστή («κουτί» FGSEP).

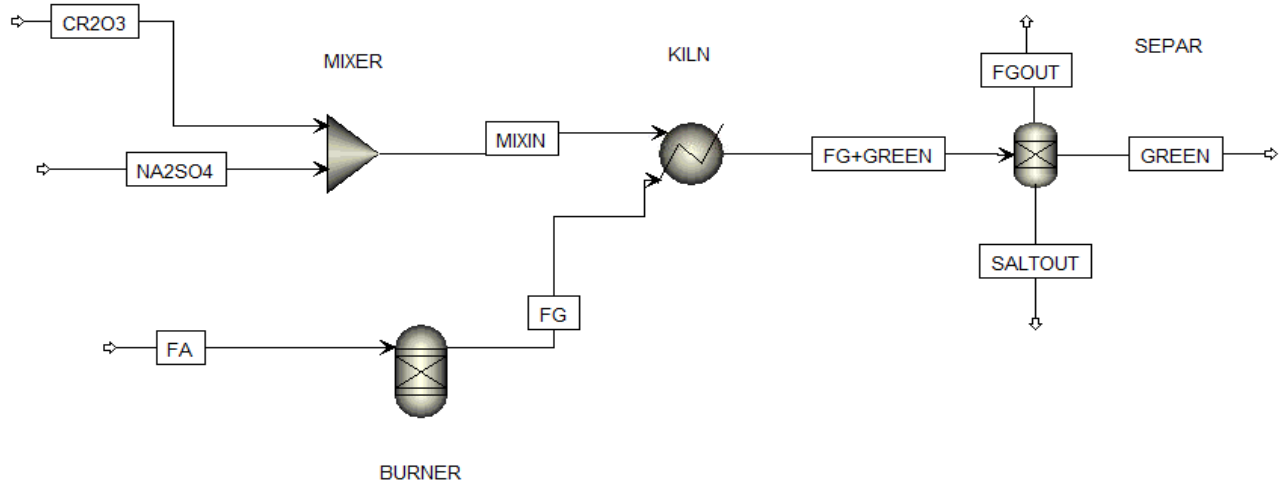
Οι καταναλώσεις θερμότητας και καυσίμου καθώς και οι εκπομπές  $\text{CO}_2$  κατά την παραγωγή  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  για μεταλλουργική χρήση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.2.1: Καταναλώσεις καυσίμου και θερμότητας και εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση.

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	2.32421
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	2.59597
Total methane mass flow (kg/h)=	4.92018
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in VOUT stream(kg/h)=	6.37595
CO <sub>2</sub> in FGOUT stream(kg/h)=	6.43718
Total CO <sub>2</sub> emitted(kg/h)=	12.81313
Metallurgical Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> output mass flow (kg/h)=	65.5612
Metallurgical Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outlet temperature (°C)=	1150
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	116210.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	129798.5
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	246009
<b>Required heat per kg of produced Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in BURN1 (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	0.492375
<b>Required heat per kg of produced Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in BURN2 (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	0.549946
<b>Total required heat per kg of produced metallurgical Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	1.042321

Το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση που παράχθηκε σύμφωνα με τη διεργασία που φαίνεται στην εικόνα 2.2.3 χρησιμοποιείται για την παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για χρώση. Το διάγραμμα της προσομοίωσης που έγινε στο AP παρουσιάζεται παρακάτω:

Εικόνα 2.2.4: Διάγραμμα προσομοίωσης για την παραγωγή χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο AP.



Το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταλλουργικής ποιότητας αναμειγνύεται με 5% κ.β. θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και οδηγείται σε θερμαντήρα («κουτί» KILN) όπου θερμαίνεται μέχρι τους 982° C. Η προκύπτουσα χρωστική διαχωρίζεται από τα καυσαέρια και πλένεται με σκοπό την απομάκρυνση αλάτων («κουτί» SEPAR) και τέλος ξηραίνεται (όπως και στην παραπάνω προσομοίωση, θεωρείται πως η απαραίτητη θερμότητα για την ξήρανση προέρχεται από τα καυσαέρια).

Οι καταναλώσεις καυσίμου και θερμότητας και οι εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.2.2: Καταναλώσεις καυσίμου και θερμότητας και εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Methane mass flow in BURNER (kg/h)=	2.13395
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in FGOUT stream(kg/h)=	5.29152
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> output mass flow (kg/h)=	65.5612
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outlet temperature (°C)=	982
<b>Heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	<b>106697.5</b>
<b>Required heat per kg of produced pigment Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kWh/kgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=</b>	<b>0.452069</b>

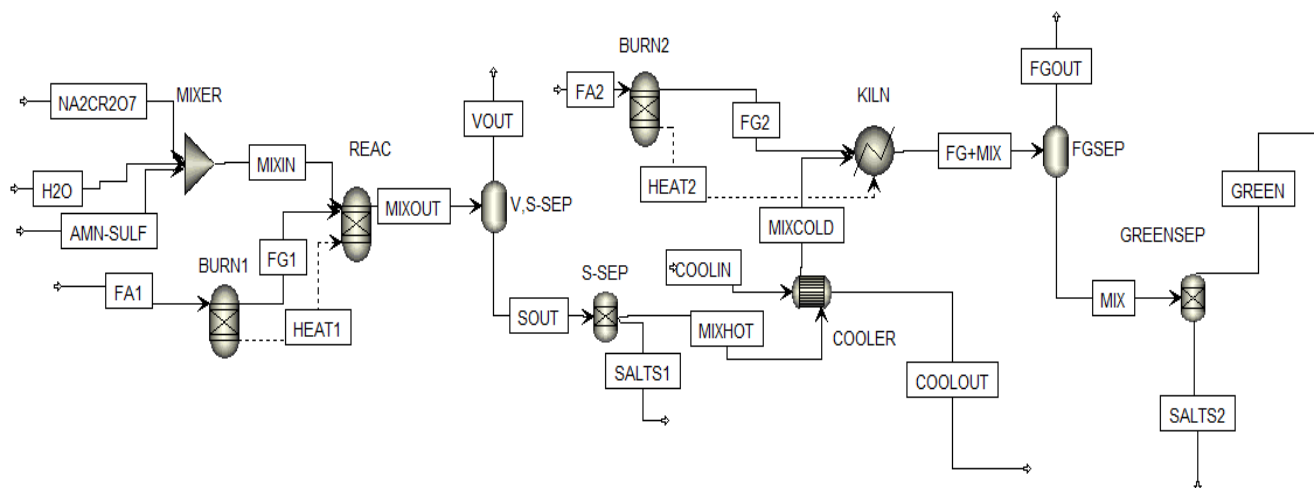
Οι συνολικές καταναλώσεις καυσίμου και θερμότητας και εκπομπές CO<sub>2</sub> για την παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση και στη συνέχεια παραγωγή χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από αυτό φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.2.3: Συνολικές εκπομπές CO<sub>2</sub> και καταναλώσεις καυσίμου και θερμότητας για την παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταλλουργικής ποιότητας το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Total methane mass flow (kg/h)=	7.05413
Total CO <sub>2</sub> production (kg/h)=	18.10465
Total heat requirements (kWh/kgCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=	1.49439

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μία προσομοίωση όπου οι δύο πατέντες έχουν συνδυαστεί με στόχο τη δημιουργία χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε ένα στάδιο επεξεργασίας. Η προσομοίωση αυτή δεν ανταποκρίνεται σε υπάρχουσα μεθοδολογία αλλά είναι πιθανό πως το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παράγεται θα έχει ιδιότητες χρωστικής (είναι ανάγκη να εξακριβωθεί πειραματικά προτού χρησιμοποιηθεί).

Εικόνα 2.2.5: Προσομοίωση της συνδυασμένης διαδικασίας παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο AP.



Υδατικό διάλυμα αποτελούμενο από 113 kg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 30 kg  $\text{H}_2\text{O}$  και 60 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , οδηγείται σε έναν αντιδραστήρα («κουτί» REAC) όπου η αντίδραση 6 πραγματοποιείται στους 600° C. Στη συνέχεια τα στερεά προϊόντα διαχωρίζονται από το καυσαέριο σε ένα flash2 διαχωριστή («κουτί» V,S-SEP) ενώ τα υδατοδιαλυτά άλατα διαχωρίζονται από το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μετά από πλύση («κουτί» S-SEP), φροντίζοντας ώστε το τελικό μίγμα να εμπεριέχει μόνο  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και 5% κ.β.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Όπως και προηγουμένως, η ξήρανση θεωρείται πως γίνεται με αξιοποίηση της θερμότητας των εξερχόμενων καυσαερίων. Το ξηρό πλέον μίγμα οδηγείται στον κλίβανο («κουτί» KILN) όπου θερμαίνεται ως τους 982° C και στη συνέχεια διαχωρίζεται από τα καυσαέρια και εναπομέναντα άλατα («κουτιά» FGSEP και GREENSEP αντίστοιχα).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο και ενέργεια καθώς και οι εκπομπές  $\text{CO}_2$  όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στο AP:

Πίνακας 2.2.4: Απαιτήσεις καυσίμου και ενέργειας και εκπομπές  $\text{CO}_2$  κατά την παραγωγή χρωστικής  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  σύμφωνα με τη συνδυασμένη μέθοδο παραγωγής που περιεγράφηκε παραπάνω.

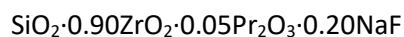
Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	2.31691
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	1.9891
Total methane mass flow (kg/h)=	4.30601
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
$\text{CO}_2$ in VOUT stream(kg/h)=	6.35595
$\text{CO}_2$ in FGOUT stream(kg/h)=	4.93234
Total $\text{CO}_2$ emitted(kg/h)=	11.28829
Calcined $\text{Cr}_2\text{O}_3$ output mass flow (kg/h)=	65.5612
Calcined $\text{Cr}_2\text{O}_3$ outlet temperature (°C)=	982
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	115845.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	99455
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	215300.5
<b>Required heat per kg of produced <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> in BURN1 (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.490829
<b>Required heat per kg of produced <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> in BURN2 (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.421383
<b>Total required heat per kg of produced pigment <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> (kWh/kg<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)=</b>	0.912212

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 2.2.3 και του πίνακα 2.2.4 είναι εμφανές πως η συνδυασμένη μέθοδος παραγωγής εμφανίζει χαμηλότερες απαιτήσεις καυσίμου και ενέργειας, καθώς και χαμηλότερες εκπομπές  $\text{CO}_2$ . Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός πως η συνδυασμένη μέθοδος παραγωγής απαιτεί ένα λιγότερο βήμα πύρωσης από τη συμβατική μέθοδο, μειώνοντας λοιπόν τις εκπομπές και απαιτήσεις. Παρ' όλα αυτά είναι αναγκαίο να τονιστεί ξανά πως η συνδυασμένη προσομοίωση δεν ανταποκρίνεται σε κάποια πραγματική διεργασία και η υπόθεση πως παράγεται χρωστική  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  απαιτεί πειραματικό έλεγχο.

## 2.3 Κίτρινο Ζirkονίου – Πρασεοδυμίου: προσομοίωση και αποτελέσματα

### Βασικές αντιδράσεις

Το κίτρινο Ζirkονίου-Πρασεοδυμίου έχει γενικό χημικό τύπο  $(Pr,Zr)SiO_4$ . Ανάλογα με τις ποσότητες Zr και Pr στην κρυσταλλική δομή της χρωστικής, παράγονται χρωστικές με διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης και διαφορετική χρωματική χροιά. Στη παρούσα μελέτη, εξετάζεται η παραγωγή χρωστικής με τη δομή που προτάθηκε από τους Badenes και λοιποί [35] και παράγεται σύμφωνα με την πατέντα του Weber (US 3,510,332) [36]:



### Εισαγωγή δεδομένων στην προσομοίωση

Τα περισσότερα από τα συστατικά από τα οποία αποτελείται η χρωστική με τη δομή που προτάθηκε παραπάνω υπάρχουν ήδη στις βιβλιοθήκες του AP. Το μόνο συστατικό που είναι αναγκαίο να ορισθεί από το χρήστη είναι η ίδια η κίτρινη χρωστική, το παραγόμενο δηλαδή συστατικό της διεργασίας. Ο υπολογισμός των απαιτούμενων μεγεθών για τον ορισμό της κίτρινης χρωστικής στο AP (ειδική θερμοχωρητικότητα, ενθαλπία σχηματισμού στερεού, πυκνότητα), έγινε με την υπόθεση πως το κίτρινο είναι κράμα των συστατικών του.

Οι ουσίες που εισάγονται στο AP και συμμετέχουν στη διαδικασία παραγωγής του κίτρινου φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες:

Εικόνα 2.3.1: Ουσίες που συμμετέχουν στη διαδικασία παραγωγής της κίτρινης χρωστικής – Μέρος 1.

Component ID	Type	Component name	Alias
<b>YELLOW</b>	<b>Solid</b>		<b>PRZRPIGMENT</b>
CH4	Conventional	METHANE	CH4
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
ZRSIO4	Solid	ZIRCONIUM-ORTHOSILICATE	ZRSIO4
NA2CO3	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
NAF	Solid	SODIUM-FLUORIDE	NAF
NA2SO4	Solid	SODIUM-SULFATE	NA2SO4

Find   Elec Wizard   User Defined   Reorder   Review



Εικόνα 2.3.2: Ουσίες που συμμετέχουν στη διαδικασία παραγωγής της κίτρινης χρωστικής – Μέρος 2.

Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
NO2	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
NO	Conventional	NITRIC-OXIDE	NO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
ZRSIO4	Solid	ZIRCONIUM-ORTHOSILICATE	ZRSIO4
NA2CO3	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
NAF	Solid	SODIUM-FLUORIDE	NAF
NA2SO4	Solid	SODIUM-SULFATE	NA2SO4
PR2O3	Solid	PRASEODYMIUM-OXIDE	PR2O3
ZRO2	Solid	ZIRCONIUM-DIOXIDE	ZRO2
SIO2	Solid	SILICON-DIOXIDE	SIO2

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Τα κλάσματα μάζας και mole κάθε συστατικού του κίτρινου και το μοριακό βάρος του μίγματος υπολογίζονται με χρήση των εξισώσεων 2, 3 και 4:

Πίνακας 2.3.1: Κλάσματα μάζας και mole των συστατικών από τα οποία αποτελείται η κίτρινη χρωστική καθώς και το συνολικό μοριακό βάρος της χρωστικής.

Υλικό	$n_i$	$x_i$	$M_i$	$y_i$
SiO <sub>2</sub>	1	0.465	60.08	0.3067
ZrO <sub>2</sub>	0.9	0.4186	123.218	0.5661
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.0233	329.813	0.0843
NaF	0.2	0.093	41.9882	0.0429
<b>Άθροισμα</b>	2.15	1.000	-	1

$$M_{tot} = 91.112 \frac{kg}{kmol}$$

Η ειδική θερμοχωρητικότητα ενός κράματος υπολογίζεται με χρήση του κανόνα των Neumann – Kopp [38]:

$$C_{p,tot} = \sum_1^N C_{p,i} * y_i \quad (\text{Εξ. 6})$$

Η ειδική θερμοχωρητικότητα κάθε συστατικού της κίτρινης χρωστικής λαμβάνεται από την ιστοσελίδα NIST [26] εκτός από την ειδική θερμοχωρητικότητα του οξειδίου του Πρασεοδυμίου(III) που λαμβάνεται μέσω της εξίσωσης του Pankratz, η οποία παρουσιάζεται από τους Konings και λοιποί [39]. Η συνολική ειδική θερμοχωρητικότητα της χρωστικής παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα για διάφορες θερμοκρασίες:

Πίνακας 2.3.2: Τιμές ειδικής θερμοχωρητικότητας κίτρινης χρωστικής σε διάφορες θερμοκρασίες.

T (K)	Cp (J/mol*K)
298	57.403
300	57.608
400	65.257
500	69.849
600	73.092
700	75.778
800	78.423
900	77.507
1000	78.602
1100	79.796
1200	80.972

Η εισαγωγή της ειδικής θερμοχωρητικότητας στο AP γίνεται μέσω του ακόλουθου πολυωνύμου:

$$C_{p,i}^{*,S} = C_{1i} + C_{2i} * T + C_{3i} * T^2 + \frac{C_{4i}}{T} + \frac{C_{5i}}{T^2} + \frac{C_{6i}}{\sqrt{T}} \quad (\text{Εξ. 7})$$

Με τη χρήση του MS Excel γίνεται προσαρμογή των δεδομένων του πίνακα 2.3.2 και υπολογίζονται οι τιμές των παραμέτρων του πολυωνύμου της εξίσωσης 7:

Πίνακας 2.3.3: Τιμές παραμέτρων πολυωνύμου ειδικής θερμοχωρητικότητας του AP.

C <sub>1,i</sub>	136.5243526
C <sub>2,i</sub>	-0.0206422
C <sub>3,i</sub>	0.0000034
C <sub>4,i</sub>	0.0009198
C <sub>5,i</sub>	0.0098016
C <sub>6,i</sub>	-1266.9693141

Η ενθαλπία σχηματισμού του κίτρινου υπολογίζεται με χρήση της εξίσωσης 5. Η ενθαλπία αντίδρασης θεωρείται πως είναι  $\Delta h_{rxn} = -16.5$  kJ/mol, όπως προτάθηκε από τον Trojan [37] ο οποίος μελέτησε την παραγωγή ενός κίτρινου με γενικό χημικό τύπο  $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ .

Πίνακας 2.3.4: Ενθαλπίες σχηματισμού στους 25° C των συστατικών της κίτρινης χρωστικής [26], [39].

$\Delta H_{form}^{\circ}(SiO_{2(s)})$	-910.86	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(ZrO_{2(s)})$	-1097.46	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(Pr_2O_{3(s)})$	-1809.9	kJ/mol
$\Delta H_{form}^{\circ}(NaF_{(s)})$	-569.0	kJ/mol

$$\Delta h_{form}^{\circ}(yellow_{(s)}) = -2119.369 \frac{kJ}{mol}$$



183 kg Πυριτικού Ζιρκονίου(IV) ( $ZrSiO_4$ ) αναμιγνύονται με 106 kg ανθρακικό Νάτριο ( $Na_2CO_3$ ) και το μίγμα οδηγείται προς πύρωση στους  $1000^\circ C$  («κουτί» CALCIN1), όπου το  $ZrSiO_4$  διασπάται σε  $ZrO_2$  και  $SiO_2$  ( $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ ). Στη συνέχεια το πυρωμένο μίγμα, αφού διαχωρισθεί από τα καυσαέρια («κουτί» FG1-SEP), αναμιγνύεται με 250 kg νερού, 9 kg φθοριούχο Νάτριο ( $NaF$ ), 127 kg 96% θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) και 16.5 kg οξειδίου του Πρασεοδυμίου(III) ( $Pr_2O_3$ ) και οδηγείται σε θερμαντήρα («κουτί» EVAP). Μετά τη θέρμανση του μίγματος μέχρι να εξατμισθεί πλήρως το νερό, το ξηρό πλέον μίγμα, αφού διαχωρισθεί από τους υδρατμούς και τα καυσαέρια («κουτί» FG2-SEP), οδηγείται προς κλίβανο όπου πυρώνεται σε θερμοκρασία  $1100^\circ C$  («κουτί» CALCIN2) και πραγματοποιείται η αντίδραση 7. Η χρωστική που έχει παραχθεί, διαχωρίζεται στη συνέχεια από τα καυσαέρια («κουτί» FG3OUT) και από υδατοδιαλυτά άλατα μέσω πλύσης («κουτί» SALTSEP) και λαμβάνεται η καθαρή πλέον χρωστική.

Στον πίνακα 2.3.6 παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που παρουσιάστηκε στην εικόνα 2.3.3:

Πίνακας 2.3.6: Καταναλώσεις καυσίμου και ενέργειας και παραγόμενο  $CO_2$  της προσομοίωσης που παρουσιάστηκε στην εικόνα 2.3.3.

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	13.8206
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	19.4363
Methane mass flow in BURN3 (kg/h)=	11.2610
Total methane mass flow (kg/h)=	44.5179
Methane LHV (kJ/kg)=	50000
$CO_2$ in FG1OUT stream (kg/h)=	34.2707
$CO_2$ in FG2OUT stream (kg/h)=	48.1960
$CO_2$ in FG3OUT stream (kg/h)=	27.9239
Total $CO_2$ produced by combustion (kg/h)=	110.3906
Yellow output mass flow (kg/h)=	195.545
Yellow outlet temperature ( $^\circ C$ )=	1100
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	691030
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	971815
<b>Heat produced by combustion in BURN3 (kJ/h)=</b>	563052
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	2225897
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN1 (kWh/kgYellow)=</b>	0.98163
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN2 (kWh/kgYellow)=</b>	1.38049
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN3 (kWh/kgYellow)=</b>	0.79983
<b>Total required heat per kg of produced yellow (kWh/kgYellow)=</b>	3.16196

Πέρα από την προσομοίωση της εικόνας 2.3.3, αξιολογήθηκε επίσης και η χρήση θερμαντήρων για τη μοντελοποίηση του κλιβάνου. Το διάγραμμα της διεργασίας δεν διαφέρει από αυτό της εικόνας 2.3.3 (εκτός από το γεγονός πως οι στοιχειομετρικοί

αντιδραστήρες αντικαταστάθηκαν με θερμαντήρες). Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης αυτής παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.3.7: Καταναλώσεις καυσίμου και ενέργειας και παραγόμενο CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή κίτρινης χρωστικής με χρήση θερμαντήρων.

Methane mass flow in BURN1 (kg/h)=	13.156
Methane mass flow in BURN2 (kg/h)=	19.4335
Methane mass flow in BURN3 (kg/h)=	15.255
Total methane mass flow (kg/h)=	47.8445
Methane LHV (kJ/Kg)=	50000
CO <sub>2</sub> in FG1OUT stream (kg/h)=	32.6228
CO <sub>2</sub> in FG2OUT stream (kg/h)=	48.1890
CO <sub>2</sub> in FG3OUT stream (kg/h)=	37.8277
Total CO <sub>2</sub> emitted (kg/h)=	118.6395
Yellow output mass flow (kg/h)=	208.5
Yellow outlet temperature (°C)=	1100
<b>Heat produced by combustion in BURN1 (kJ/h)=</b>	657800.5
<b>Heat produced by combustion in BURN2 (kJ/h)=</b>	971675.5
<b>Heat produced by combustion in BURN3 (kJ/h)=</b>	762751.0
<b>Total heat produced by combustion (kJ/h)=</b>	2392227.0
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN1 (kWh/kgYellow)=</b>	0.87637
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN2 (kWh/kgYellow)=</b>	1.29453
<b>Required heat per kg of produced Yellow in BURN3 (kWh/kgYellow)=</b>	1.01619
<b>Total required heat per kg of produced yellow (kWh/kgYellow)=</b>	3.18709

Στην περίπτωση όπου στοιχειομετρικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση του κλιβάνου, η κατανάλωση ενέργειας είναι χαμηλότερη, γεγονός που οφείλεται στη δυνατότητα του αντιδραστήρα να αξιοποιήσει και την ενέργεια που εκλύεται από την αντίδραση 7.

### 3. Ανάλυση κύκλου ζωής των διεργασιών παραγωγής χρωστικών

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διεργασία παραγωγής των χρωστικών που αναλύθηκαν παραπάνω, εκτιμήθηκαν με τη χρήση του λογισμικού “SimaPro” (έκδοση 7.2), λαμβάνοντας υπ’ όψη τις εκπομπές από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι και το τελικό προϊόν.

- Για τα δεδομένα των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη του Ecoinvent, έκδοση 2.2.
- Η μέθοδος αξιολόγησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που χρησιμοποιήθηκε είναι η EPD (2008), έκδοση 1.03.

Κατά την ανάλυση του κύκλου ζωής εκτιμήθηκαν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων (kg), ο δείκτης GWP(100) (kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub>) και η απαιτούμενη ενέργεια η οποία προέρχεται από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα (ισοδύναμα MJ). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν προϋπάρχουσες διεργασίες του SimaPro καθώς και νέες διεργασίες οι οποίες δημιουργήθηκαν από το χρήστη. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η προέλευση των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε προσομοίωση [προϋπάρχουσες διεργασίες στο SimaPro (ΠΥ), αποτελέσματα από την ανάλυση στο AP (AP), δεδομένα από άλλες πηγές (ΑΠ)].

Πίνακας 2.3.1: Προέλευση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις του SimaPro.

Διεργασία chloride	Διεργασία sulfate	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> μεταλλουργικής χρήσης	Χρωστική Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Συνδυασμένη διεργασία παραγωγής Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Κίτρινη χρωστική
Όλα τα δεδομένα αυτής της διεργασίας (ΠΥ)	Απαιτήσεις καυσίμου (AP) Εκπομπές κατά την διεργασία πύρωσης (AP) Ηλεκτρικές καταναλώσεις (ΑΠ) Εκπομπές κατά την εξόρυξη/μεταφορά και άλλες διεργασίες (ΠΥ)	Απαιτήσεις καυσίμου (AP) Εκπομπές κατά την διεργασία πύρωσης (AP) Ηλεκτρικές καταναλώσεις (ΑΠ) Εκπομπές κατά την εξόρυξη/μεταφορά και άλλες διεργασίες (ΠΥ)	Απαιτήσεις καυσίμου (AP) Εκπομπές κατά την διεργασία πύρωσης (AP) Ηλεκτρικές καταναλώσεις (ΑΠ) Εκπομπές κατά την εξόρυξη/μεταφορά και άλλες διεργασίες (ΠΥ)	Απαιτήσεις καυσίμου (AP) Εκπομπές κατά την διεργασία πύρωσης (AP) Ηλεκτρικές καταναλώσεις (ΑΠ) Εκπομπές κατά την εξόρυξη/μεταφορά και άλλες διεργασίες (ΠΥ)	Απαιτήσεις καυσίμου (AP) Εκπομπές κατά την διεργασία πύρωσης (AP) Ηλεκτρικές καταναλώσεις (ΑΠ) Εκπομπές κατά την εξόρυξη/μεταφορά και άλλες διεργασίες (ΠΥ)

Οι διεργασίες που υπάρχουν στη βιβλιοθήκη Ecoinvent (έκδοση 2.2) του SimaPro (έκδοση 7.2) είναι βασισμένες σε παλαιότερα δεδομένα ή είναι βασισμένες σε δεδομένα άλλων χωρών. Στη συγκεκριμένη μελέτη θεωρείται πως η παραγωγή των χρωστικών γίνεται στην Ελλάδα. Για το λόγο αυτό, είναι αναγκαίο να ενημερωθούν τα δεδομένα των βιβλιοθηκών ώστε να ανταποκρίνονται στο σύγχρονο Ελληνικό ενεργειακό σύστημα.

### 3.1 Μετατροπές στις διεργασίες του SimaPro και βασικές θεωρήσεις

#### Μίγμα εισαγωγής φυσικού αερίου

Η ενημέρωση του μίγματος εισαγωγής φυσικού αερίου (ΦΑ) είναι αναγκαία ώστε να συμπεριληφθεί και η εισαγωγή Υγροποιημένου Φυσικού Αερίου (ΥΦΑ). Τα απαιτούμενα δεδομένα λαμβάνονται από τη ΔΕΠΑ (Δημόσια Επιχείρηση Αερίου), η οποία είναι ο βασικός εισαγωγέας ΦΑ στην Ελλάδα [40]. Σύμφωνα με τη ΔΕΠΑ το φυσικό αέριο που εισάγεται στην Ελλάδα αποτελείται από:

- 83% ΦΑ εισερχόμενο από αγωγούς (67% παρέχεται από τη Gazprom, 16% παρέχεται από τη BOTAS– στην παρούσα μελέτη έχει θεωρηθεί πως όλο το ΦΑ που εισέρχεται μέσω αγωγών έχει τις ίδιες εκπομπές κατά την εξόρυξη, επεξεργασία και μεταφορά του)
- 17% ΦΑ εισερχόμενο ως ΥΦΑ (παρέχεται από την Sonatrach).

#### Ενεργειακό μίγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Τα δεδομένα της βιβλιοθήκης του Ecoinvent (έκδοση 2.2) που αφορούν το ενεργειακό μίγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ελλάδος είναι από το έτος 2010, οπότε είναι απαραίτητο να επικαιροποιηθούν. Τα επικαιροποιημένα δεδομένα λαμβάνονται από το ΛΑΓΗΕ (Λειτουργός Αγοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας) [41], σύμφωνα με τον οποίο το ενεργειακό μίγμα της Ελλάδος για το έτος 2018 αποτελείται από:

- 29.95% από καύση ΦΑ.
- 29.28% από καύση λιγνίτη.
- 12.38% ενέργεια προερχόμενη από τον άνεμο.
- 11.29% ενέργεια προερχόμενη από υδροηλεκτρικά φράγματα.
- 9.01% από καύση πετρελαιοειδών.
- 7.46% ενέργεια προερχόμενη από τον ήλιο.
- 0.59% από καύση βιομάζας.
- 0.05% από καύση άλλων ορυκτών καυσίμων.

Πέρα από την εγχώρια παραγωγή ηλεκτρισμού, η Ελλάδα εισάγει ηλεκτρισμό και από γειτονικές χώρες (Ιταλία, Βουλγαρία, ΠΓΔΜ). Στην παρούσα μελέτη θεωρείται πως η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται κατά την παραγωγή των χρωστικών παράγεται εξολοκλήρου στην Ελλάδα και πως οι εκπομπές από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε άλλες χώρες, συμπεριλαμβάνονται στις εκπομπές κατά την εγχώρια παραγωγή.

#### Άλλες θεωρήσεις

Εκτός από τα δεδομένα που υπολογίστηκαν κατά τις προσομοιώσεις στο AP και αφορούν θερμικές καταναλώσεις και καταναλώσεις καυσίμου κατά τη διεργασία της πύρωσης, επιπλέον δεδομένα είναι απαραίτητα κατά την ανάλυση κύκλου ζωής (επιπλέον θερμικές καταναλώσεις για διεργασίες που δεν μοντελοποιήθηκαν στο AP, ηλεκτρικές καταναλώσεις). Θεωρείται πως, για όποιες διεργασίες δεν προϋπάρχουν στις βιβλιοθήκες δεδομένων του Ecoinvent, έκδοση 2.2, οι ηλεκτρικές και θερμικές καταναλώσεις είναι ίδιες με αυτές ενός συμβατικού εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Atmaca και Yumrutas [43], οι συνολικές ηλεκτρικές καταναλώσεις σε ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου είναι 0.11 kWh/(kg τσιμέντου), ενώ 0.065 kWh/(kg τσιμέντου) από αυτές αφορούν τις ηλεκτρικές καταναλώσεις της περιστροφικής καμίνου. Επιπλέον, αναφέρεται πως η λειτουργία της περιστροφικής καμίνου

είναι υπεύθυνη για το 90% των συνολικών θερμικών απαιτήσεων ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

Τέλος, οι εκπομπές που οφείλονται στην κατασκευή των εγκαταστάσεων (κτίρια, φωτισμός, συσκευές) λαμβάνονται ίσες με τις εκπομπές για την κατασκευή ενός «τμήματος» εργοστασίου επεξεργασία οργανικών ουσιών ίσο με: 4E-10 «τμήμα» του εργοστασίου για την παραγωγή 1 kg χρωστικής.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω αναφέρονται στην παραγωγή 1 kg χρωστικής.

### 3.2 Ανάλυση κύκλου ζωής της διεργασία παραγωγής ρουτιλίου TiO<sub>2</sub>

#### Διεργασίες παραγωγής ρουτιλίου TiO<sub>2</sub>

Η διεργασία παραγωγής ρουτιλίου TiO<sub>2</sub> με χρήση χλωρίου δεν μοντελοποιήθηκε στο AP αλλά λόγω του γεγονότος πως υπάρχει στην έκδοση 8.3 του SimaPro, αντιγράφηκε και μοντελοποιήθηκε και στην έκδοση 7.2 του SimaPro που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη:

Πίνακας 3.2.1: Διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν στο SimaPro

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Rutile TiO <sub>2</sub> , chloride process	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin/m <sup>3</sup>	0.001569 m <sup>3</sup>
Water, cooling, unspecified natural origin/m <sup>3</sup>	0.024 m <sup>3</sup>
<b>Materials/fuels</b>	
Ilmenite, 54% titanium dioxide, at plant, U (modified to fit modern Green energy system)	2 kg
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Hydrochloric acid, 30% in H <sub>2</sub> O, at plant (modified to fit modern Greek energy system)	1.098202 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Heat, natural gas, at industrial furnace >100kW, U (modified to fit modern Greek energy system)	2 MJ
Electricity, medium voltage, production GR, at grid (modified to fit modern Greek energy system)	0.333 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Chlorine	0.044287 kg
Hydrogen	0.001259175 kg
Water	9.2721 kg
<b>Emissions to water</b>	



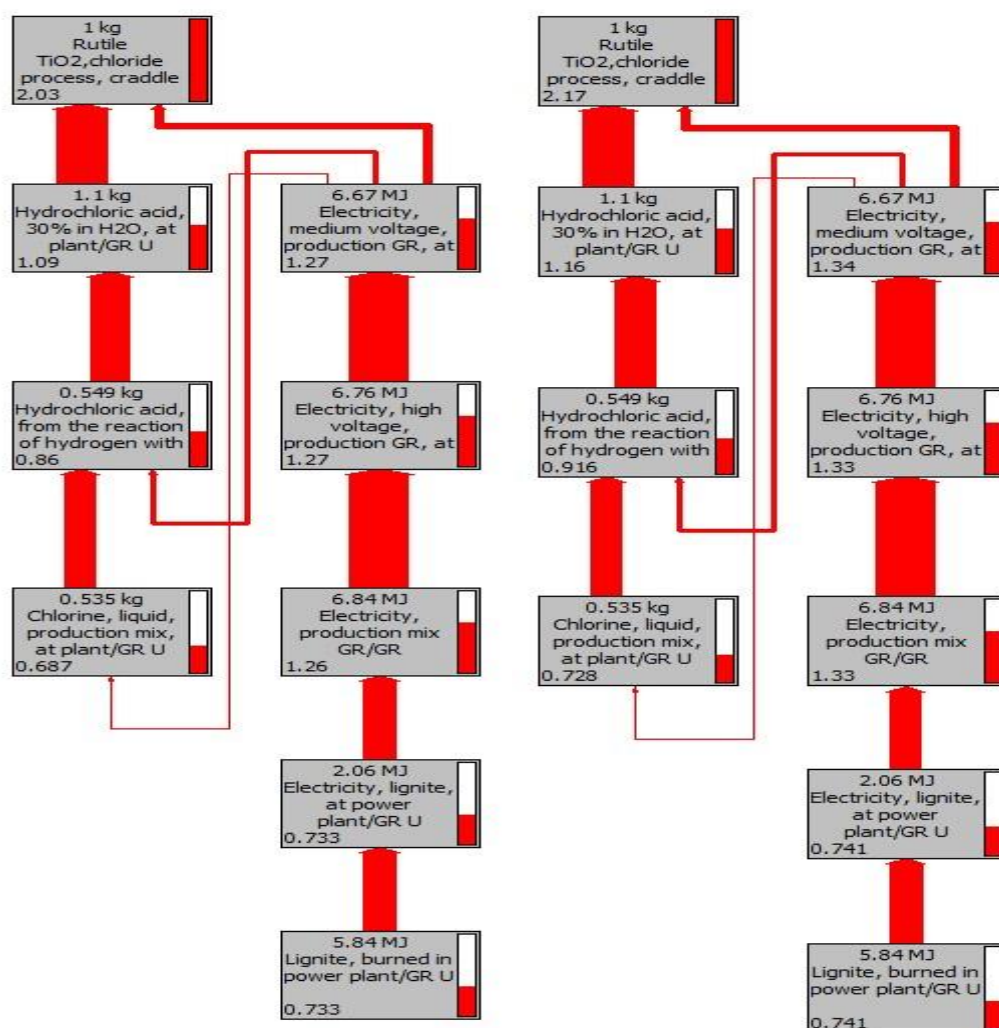
Chloride	0.09210195 kg
Waste water/m <sup>3</sup>	0.0147 m <sup>3</sup>
Solids, inorganic	0.010524 kg
<b>Waste to treatment</b>	
Disposal, residue from TiO <sub>2</sub> prod. Cl, 56% water, to residual material landfill/CH U	3.60697 kg

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στο SimaPro παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.2 και στους εικόνες 3.2.1 και 3.2.2:

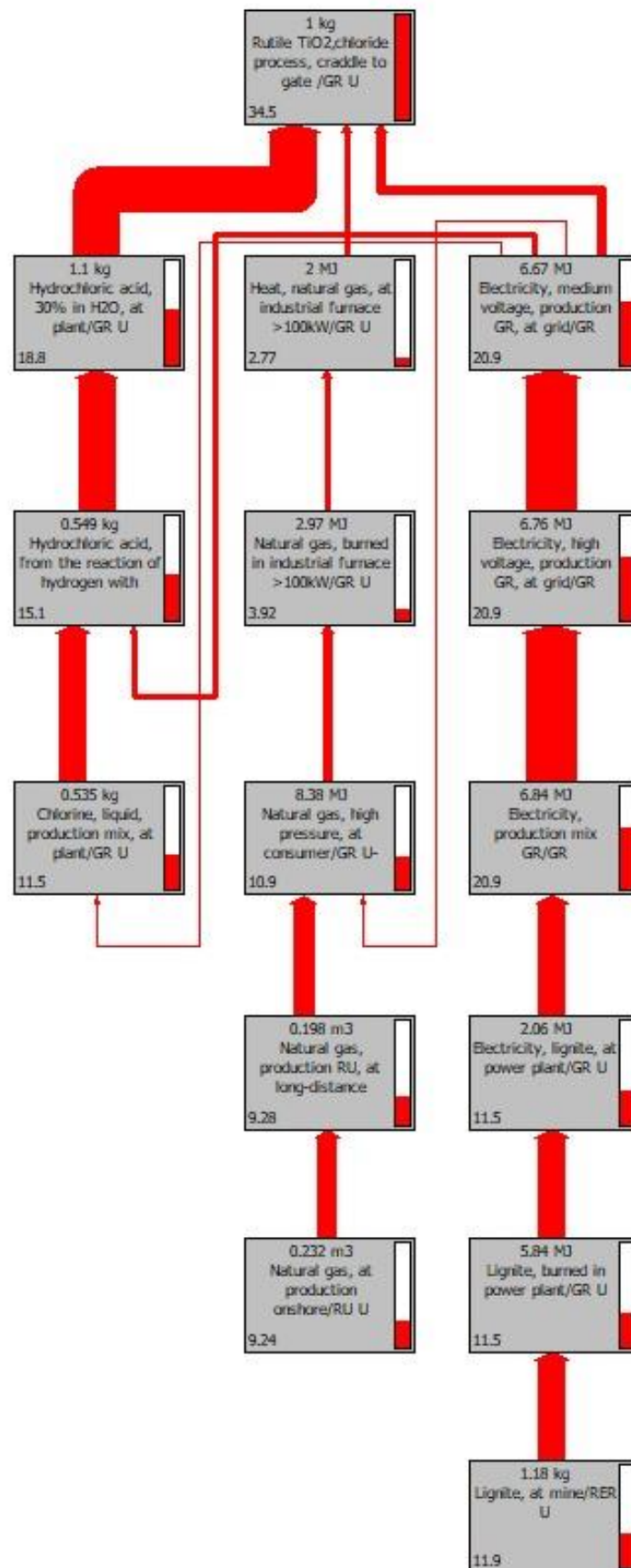
Πίνακας 3.2.2: Αποτελέσματα κατά την ανάλυση κύκλου ζωής της διεργασίας παραγωγής ρουτιλίου TiO<sub>2</sub> με χλώριο.

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	2.03 kg
GWP(100)	2.17 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	34.5 MJ equivalent

Εικόνα 3.2.1: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg (αριστερό διάγραμμα) και δείκτης GWP(100) σε kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub> (δεξιό διάγραμμα) κατά τη διεργασία παραγωγής με χλώριο. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 24% η παραπάνω εμφανίζονται.



Εικόνα 3.2.2: Ενέργεια από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, κατά την παραγωγή ρουτίλιου  $TiO_2$  με χρήση χλωρίου. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 24% η παραπάνω εμφανίζονται.



Η διεργασία παραγωγής ρουτιλίου  $TiO_2$  με χρήση θειικού οξέος δημιουργήθηκε από τον χρήστη στο SimaPro, έκδοση 7.2. Η μάζα του θειικού οξέος που χρησιμοποιείται θεωρείται πως είναι 2 kg για κάθε 1 kg ρουτιλίου  $TiO_2$  που παράγεται [2]. Οι θερμικές και ηλεκτρικές καταναλώσεις θεωρούνται ίσες με αυτές ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου (οι θερμικές καταναλώσεις θα είναι ED/0.9, όπου ED η απαιτούμενη ενέργεια που υπολογίζεται μέσω των αποτελεσμάτων στο AP). Η διεργασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro αποτελείται από τις ακόλουθες διεργασίες:

*Πίνακας 3.2.3: Διεργασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro με σκοπό τη μοντελοποίηση της διαδικασίας παραγωγής ρουτιλίου  $TiO_2$  με τη χρήση θειικού οξέος.*

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Rutile $TiO_2$ , sulfate process	1 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	2.2586744 kWh
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Ilmenite, 54% titanium dioxide, at plant, U (modified to fit modern Green energy system)	2 kg
Sulphuric acid, liquid, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	2 kg
<b>Electricity/Heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.11 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Water	1.521 kg
Sulfur dioxide	0.0513 kg
Oxygen	0.451 kg
Methane	9.847E-62 kg
Nitrogen	3.367 kg
Carbon dioxide, fossil	0.4015 kg
Carbon monoxide, fossil	5.577E-18 kg
Nitrogen dioxide	7.45502E-7 kg
Nitric oxide	6.0478E-7 kg
Hydrogen	4.408E-17 kg
<b>Emissions to water</b>	
Solids, inorganic	0.010524 kg

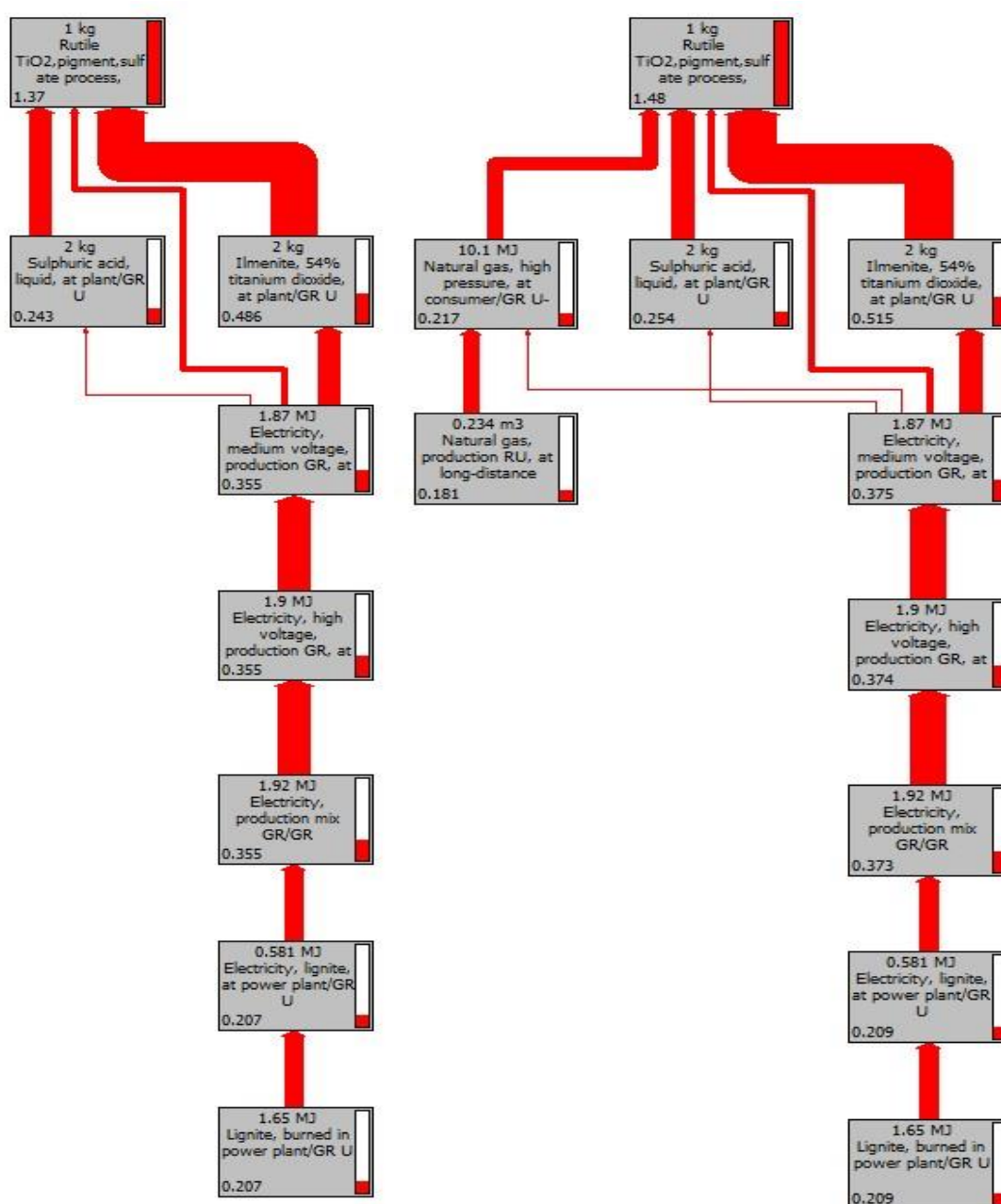
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.4 και στις εικόνες 3.2.3 και 3.2.4:

Πίνακας 3.2.4: Αποτελέσματα ανάλυσης κύκλου ζωής της διαδικασίας παραγωγής ρουτιλίου  $TiO_2$  με χρήση θειικού οξέος.

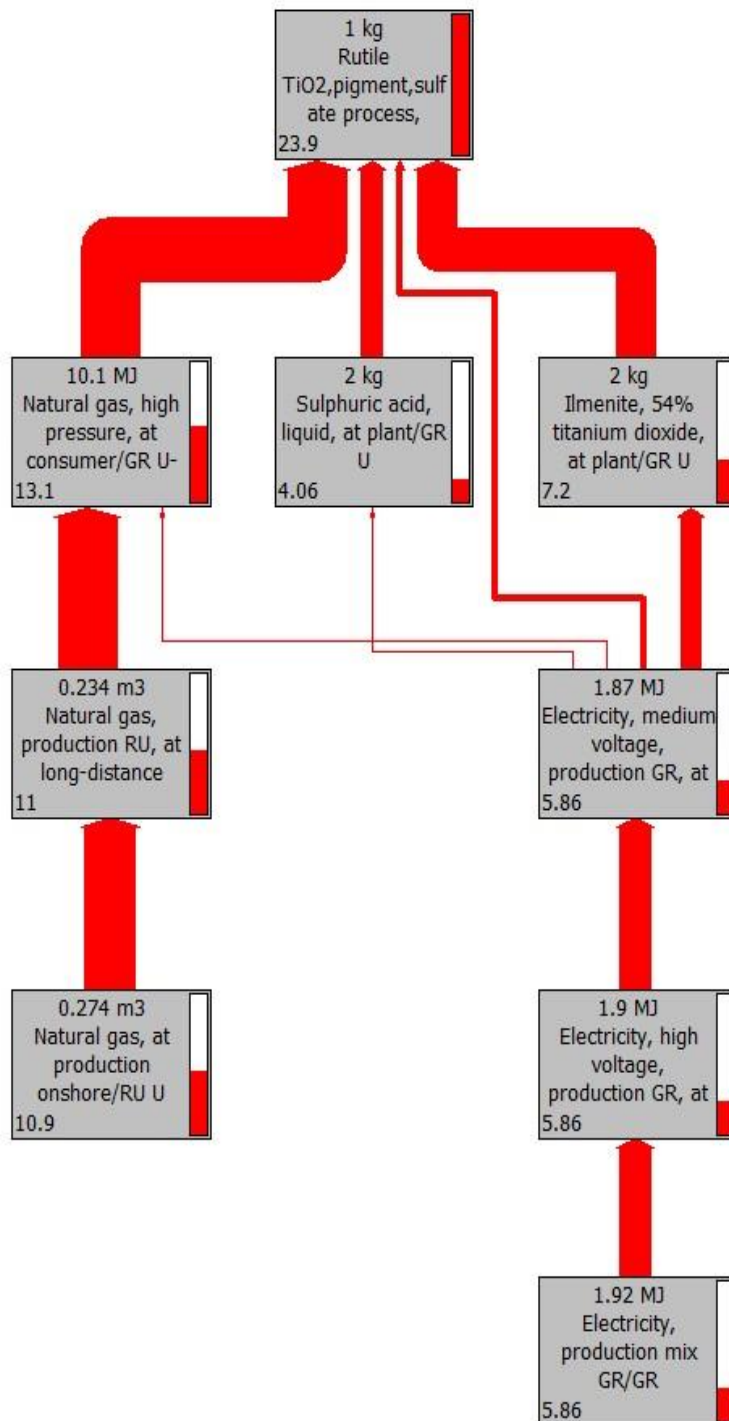
Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	1.37 kg
GWP(100)	1.48 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	23.9 MJ equivalent

Εικόνα 3.2.3: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg (αριστερό διάγραμμα) και δείκτη GWP(100) σε kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub> (δεξιό διάγραμμα) κατά τη διαδικασία παραγωγής με χρήση θειικού οξέος.

Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 9.5% (για το CO<sub>2</sub>) και 12% (για το GWP) ή παραπάνω εμφανίζονται.



Εικόνα 3.2.4: Ενέργεια από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, κατά την παραγωγή ρουτιλίου  $TiO_2$  με χρήση θεικού οξέος, Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 15% η παραπάνω εμφανίζονται.



Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των διεργασιών παραγωγής με χρήση χλωρίου και θεικού οξέος, παρατηρείται πως η διεργασία με χρήση χλωρίου παρουσιάζει υψηλότερες εκπομπές και χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Πρέπει όμως να τονιστεί πως η διεργασία παραγωγής με χρήση θεικού οξέος μοντελοποιήθηκε με χρήση δεδομένων από εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου (ηλεκτρικές και θερμικές καταναλώσεις) λόγω έλλειψης, συγκεκριμένων για αυτή τη διαδικασία, δεδομένων.

### 3.3 Ανάλυση κύκλου ζωής των διεργασιών για την παραγωγή πράσινης χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση και μετατροπή του για χρήση ως χρωστική

Αρχικά δημιουργήθηκε στο SimaPro η διεργασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση. Η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για τη λειτουργία του περιστροφικού κλιβάνου θεωρείται ίση με αυτή ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου. Η διεργασία που δημιουργήθηκε τελικά στο SimaPro παρουσιάζεται στον πίνακα 3.3.1:

Πίνακας 3.3.1: Διαδικασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταλλουργικής χρήσης.

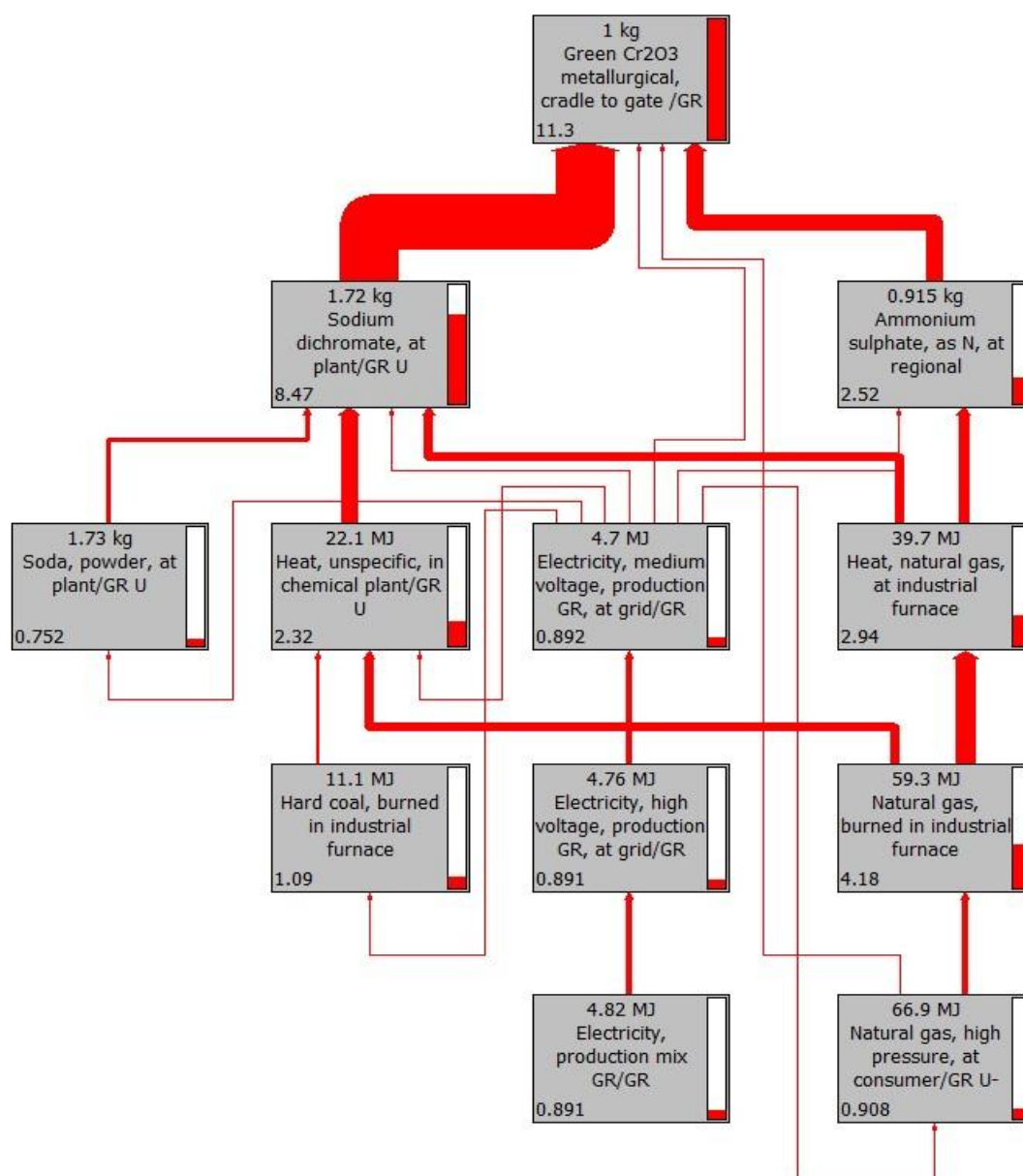
Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metallurgical	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	0.4576 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.042321 kWh
Sodium dichromate, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.7236 kg
Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.9152 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.06504 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.00442 kg
Nitrogen	1.16979 kg
Water	1.09851 kg
Carbon dioxide, fossil	0.19544 kg
Carbon monoxide, fossil	0.00664 kg
Nitrogen dioxide	0.000000465 kg
Nitric oxide	0.0017246 kg
Hydrogen	0.0001951 kg

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής για τη διεργασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταλλουργικής χρήσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.2 και στα διαγράμματα 3.3.1 έως 3.3.3:

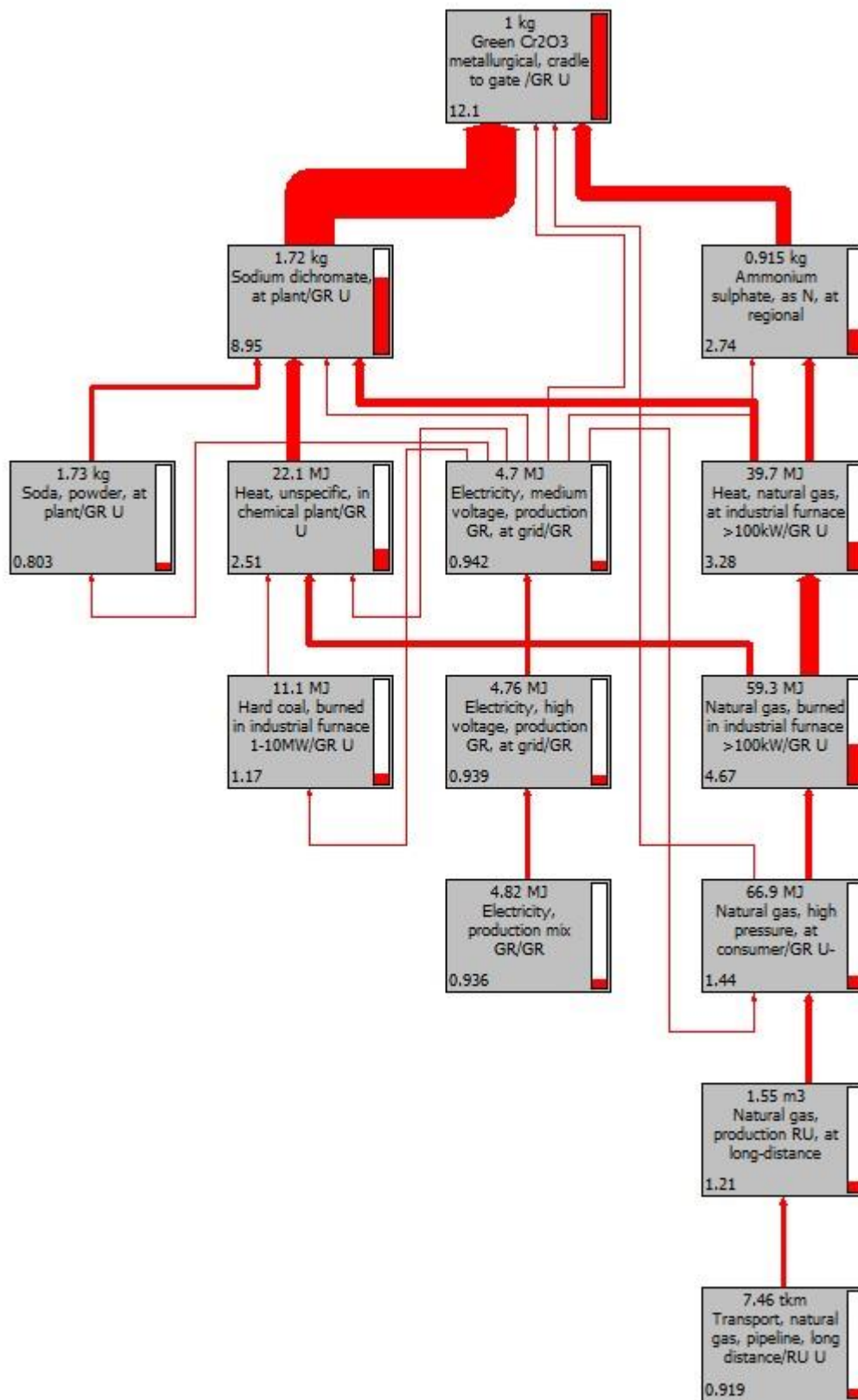
Πίνακας 3.3.2: Αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής για την παραγωγή Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση.

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	11.3 kg
GWP(100)	12.1 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	148 MJ equivalent

Εικόνα 3.3.1: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg κατά τη διεργασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 6.6% ή παραπάνω εμφανίζονται.

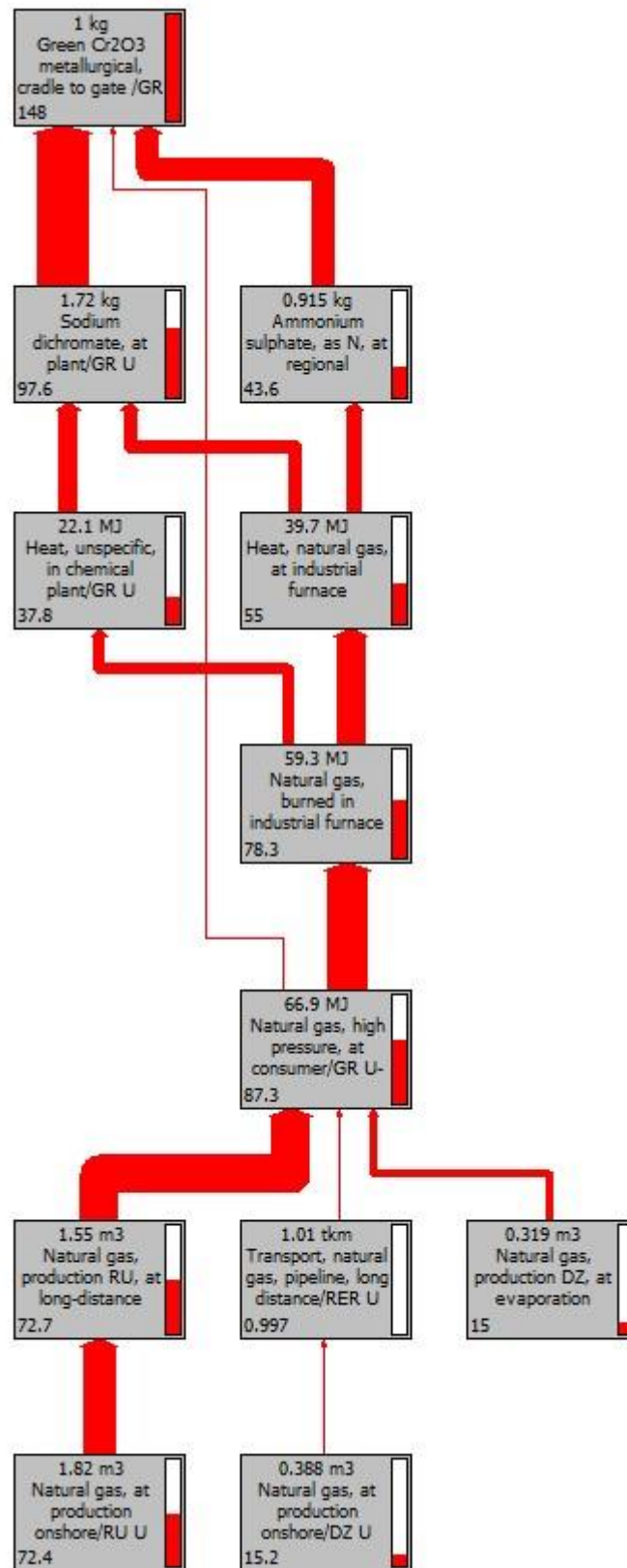


Εικόνα 3.3.2: Δείκτης GWP(100) σε kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub> κατά τη διεργασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 6.6% ή παραπάνω εμφανίζονται.





Εικόνα 3.3.3: Ενέργεια από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, κατά τη διαδικασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για μεταλλουργική χρήση. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 10% ή παραπάνω εμφανίζονται.



Για την παραγωγή χρωστικής  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιήθηκε η διεργασία παραγωγής  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μεταλλουργικής χρήσης και προστέθηκαν οι απαιτούμενες θερμικές και ηλεκτρικές καταναλώσεις κατά τη λειτουργία του κλιβάνου. Θεωρείται πως η χρωστική παράγεται στο ίδιο εργοστάσιο, οπότε δεν υπάρχουν επιπλέον εκπομπές για τη μεταφορά ή την κατασκευή εργοστασίου. Η διεργασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 3.3.3: Διεργασία παραγωγής χρωστικής  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , που δημιουργήθηκε στο SimaPro.

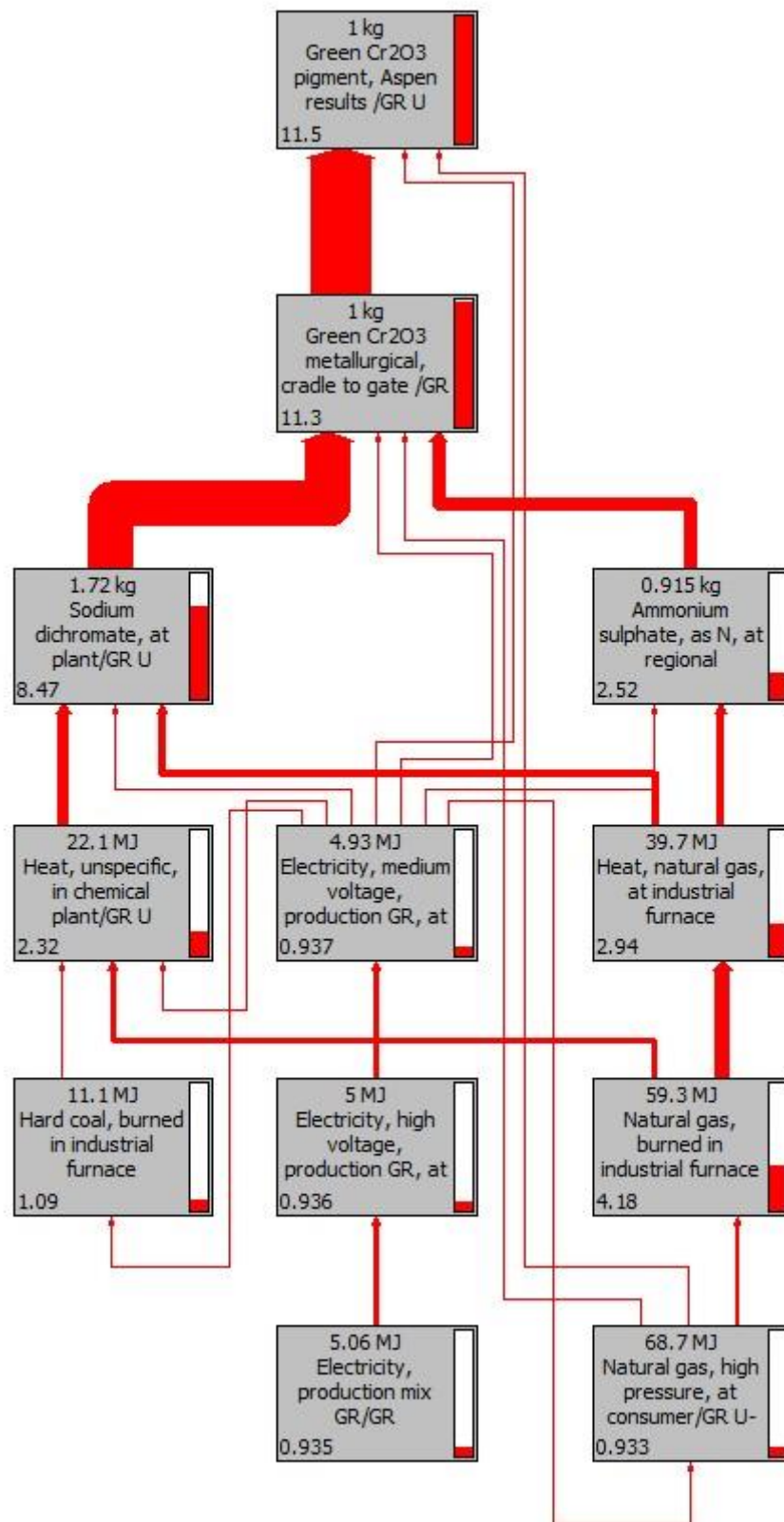
Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Green $\text{Cr}_2\text{O}_3$ pigment	1 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.452069 kWh
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ metallurgical	1 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.06504 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.0036356 kg
Nitrogen	0.4271 kg
Water	0.071669 kg
Carbon dioxide, fossil	0.08071 kg
Carbon monoxide, fossil	0.005461 kg
Nitrogen dioxide	3.8252E-7 kg
Nitric oxide	0.001418 kg
Hydrogen	0.0001603 kg

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής παρατίθενται στον πίνακα 3.3.4 και στις εικόνες 3.3.4 έως 3.3.6:

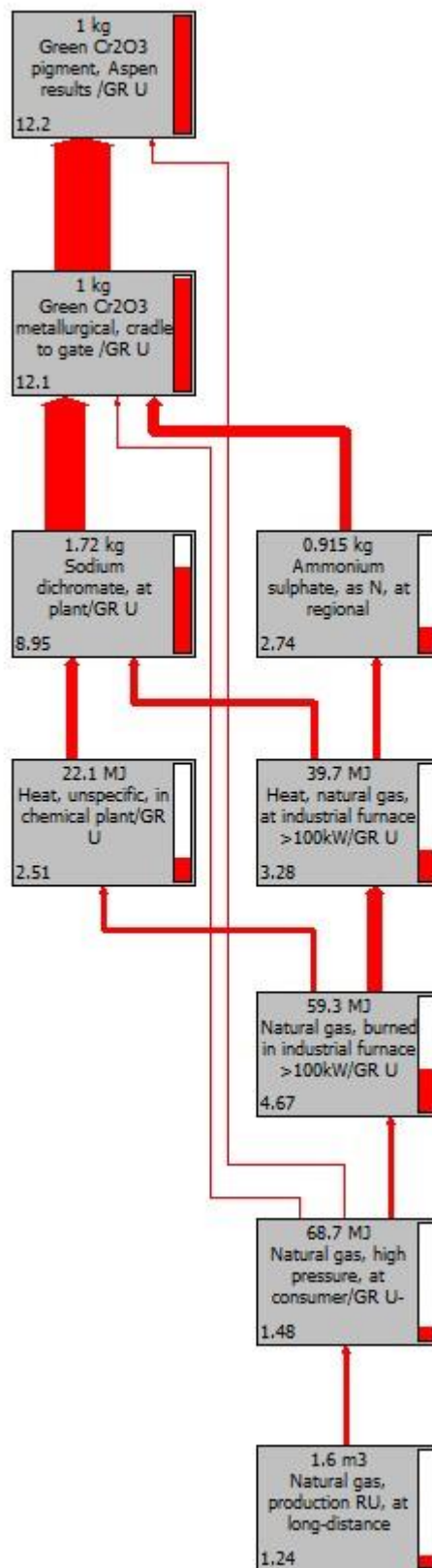
Πίνακας 3.3.4: Αποτελέσματα ανάλυσης κύκλου ζωής της διαδικασίας παραγωγής χρωστικής  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Parameter	Result
$\text{CO}_2$ from fossil fuels	11.5 kg
GWP(100)	12.2 kg of $\text{CO}_2$ equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	150 MJ equivalent

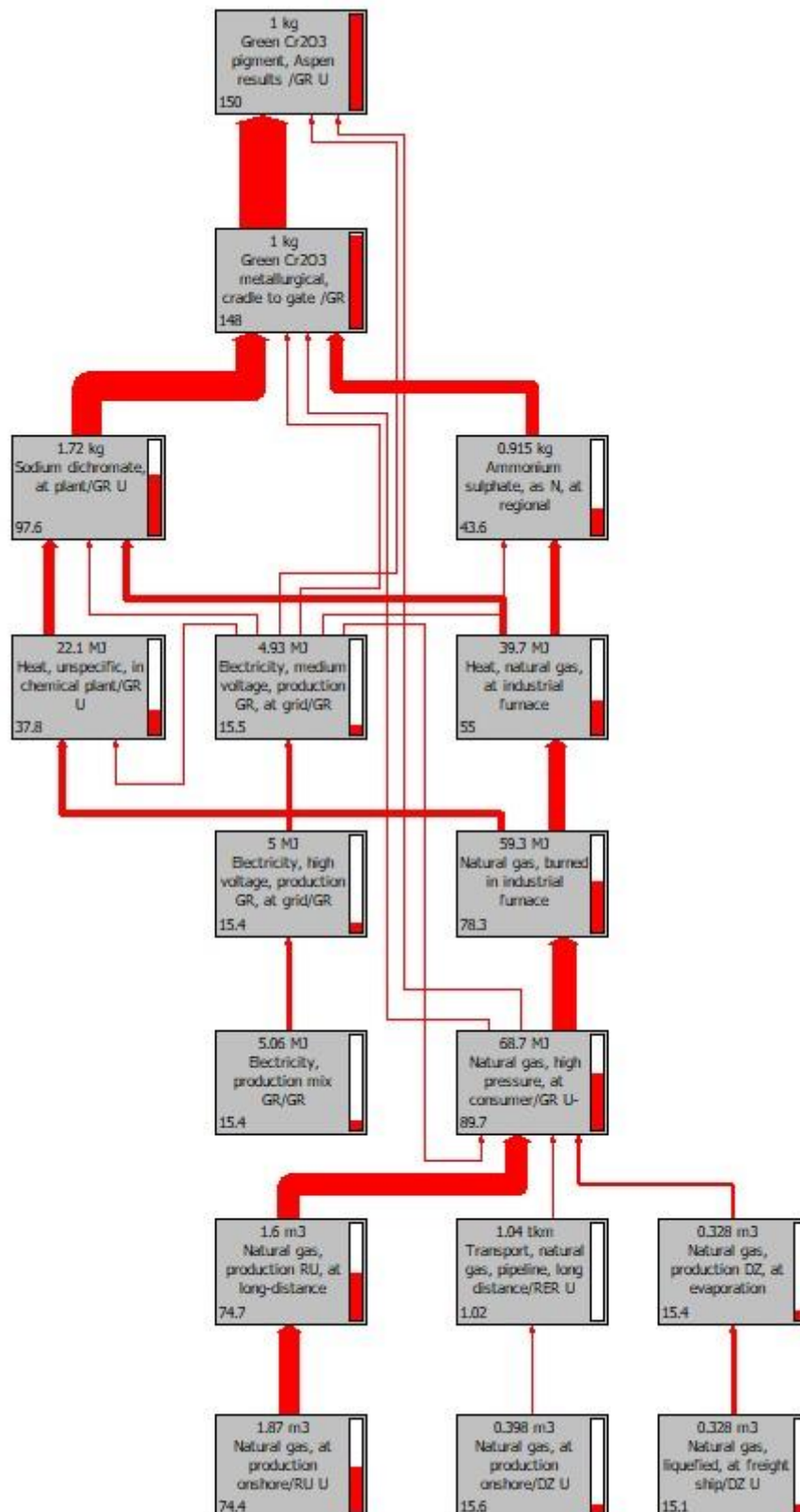
Εικόνα 3.3.4: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg κατά τη διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 8% ή περισσότερο εμφανίζονται.



Εικόνα 3.3.5: Δείκτης GWP(100) σε kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub> κατά τη διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 10% ή περισσότερο εμφανίζονται.



Εικόνα 3.3.6: Ενέργεια προερχόμενη από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, κατά τη διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αποτελέσματα τα οποία συνεισφέρουν 10% ή παραπάνω εμφανίζονται.



### Συνδυασμένη διεργασία παραγωγής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, η συνδυασμένη διεργασία παραλείπει ένα από τα στάδια πύρωσης και (πιθανώς) παράγει απευθείας χρωστική Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι ηλεκτρικές καταναλώσεις για τη λειτουργία του κλιβάνου λαμβάνονται ίδιες με αυτές εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου. Η διαδικασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro παρουσιάζεται στον πίνακα 3.3.5:

Πίνακας 3.3.5: Διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω της συνδυασμένης μεθόδου.

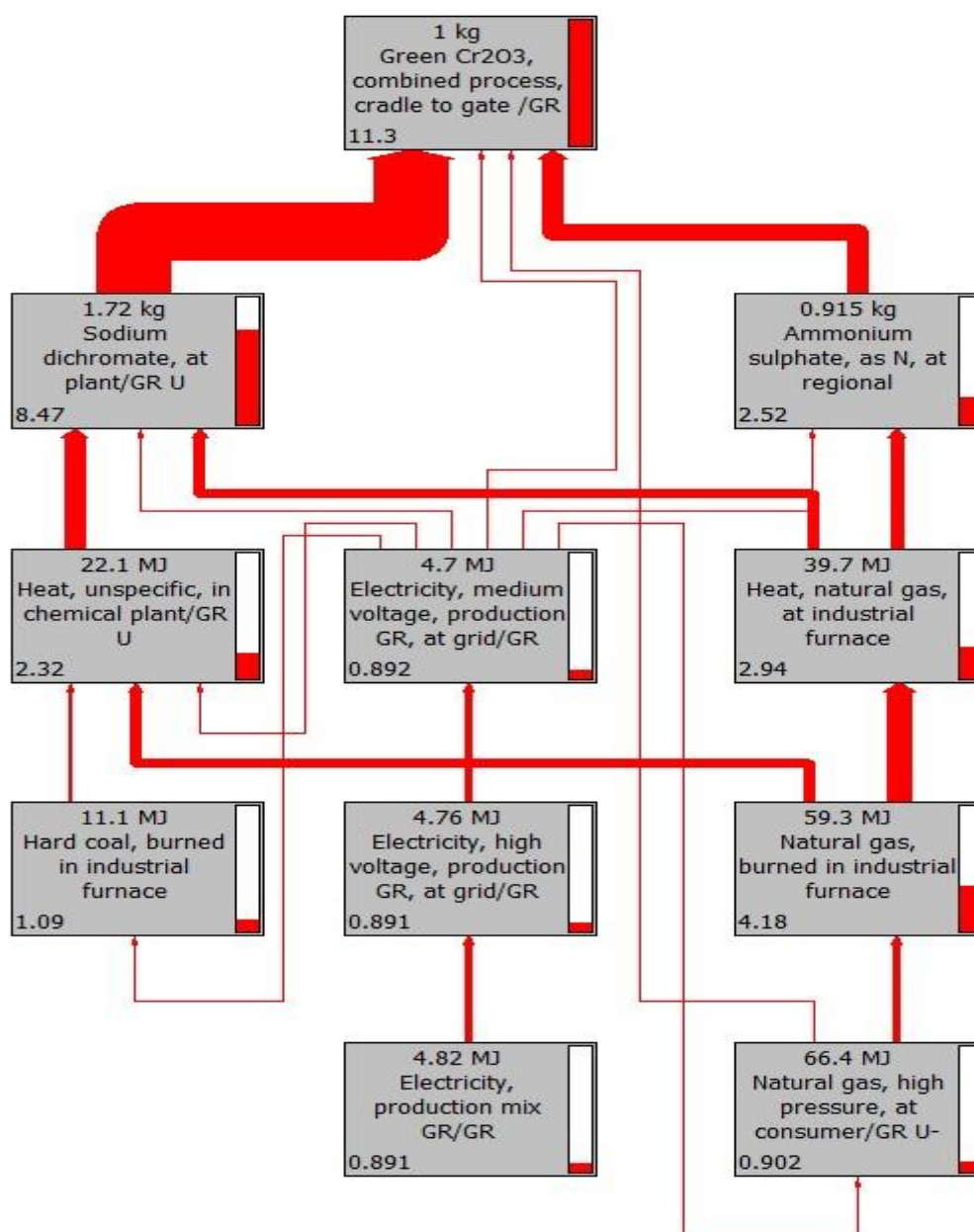
Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Pigment Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> from combined process	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	0.4576 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.912212 kWh
Sodium dichromate, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	1.7236 kg
Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.9152 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.06504 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.003389 kg
Nitrogen	1.04687 kg
Water	1.07788 kg
Carbon dioxide, fossil	0.17218 kg
Carbon monoxide, fossil	0.00509 kg
Nitrogen dioxide	3.566E-7 kg
Nitric oxide	0.001321 kg
Hydrogen	0.0001495 kg

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.6 και στα διαγράμματα 3.3.7 έως 3.3.9:

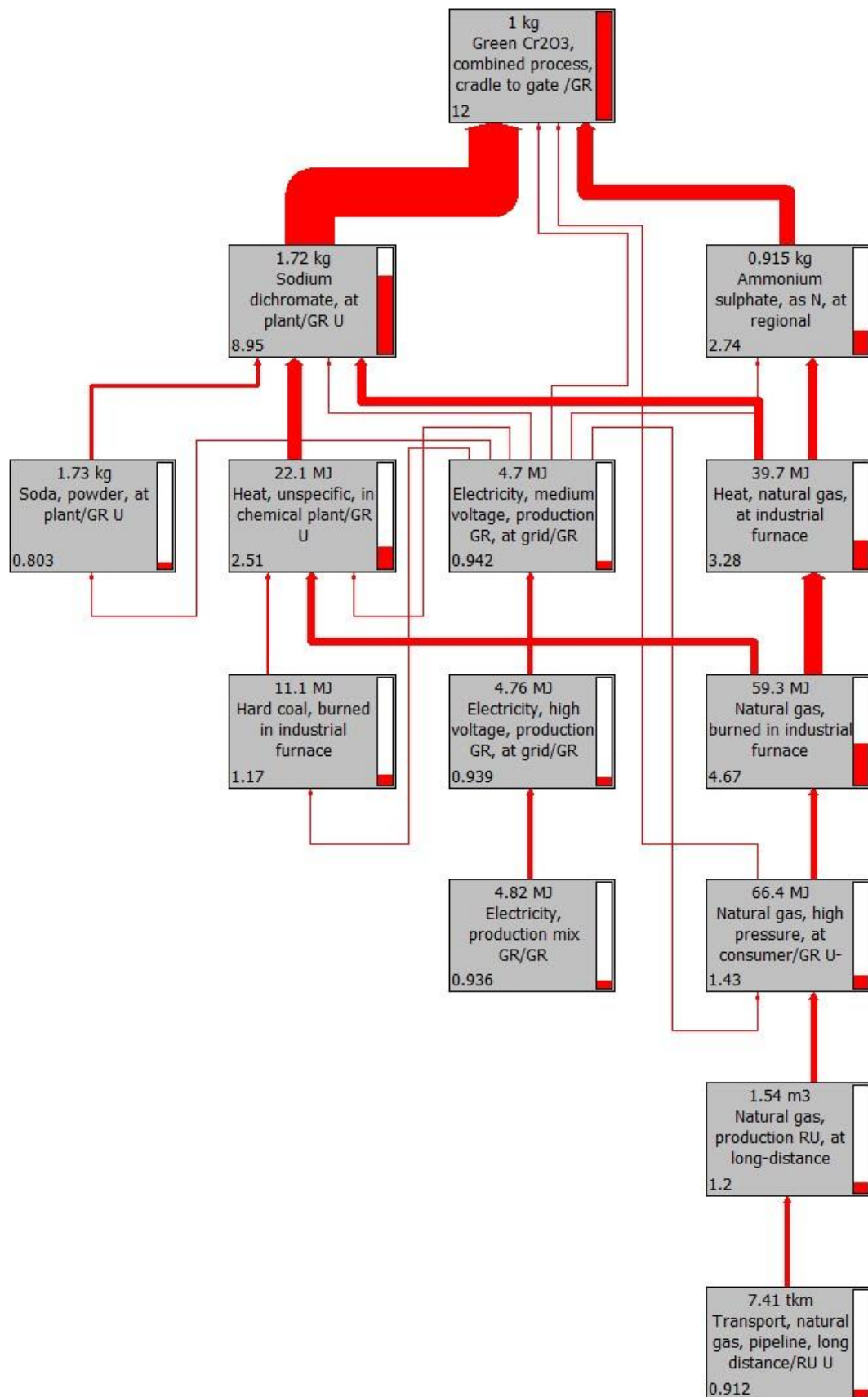
Πίνακας 3.3.6: Αποτελέσματα ανάλυσης κύκλου ζωής της διαδικασίας παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τη συνδυασμένη μέθοδο.

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	11.3 kg
GWP(100)	12 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	147 MJ equivalent

Εικόνα 3.3.7: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg κατά τη διαδικασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω της συνδυασμένης μεθόδου. Αποτελέσματα τα οποία συνεισφέρουν 6.7% ή παραπάνω εμφανίζονται.

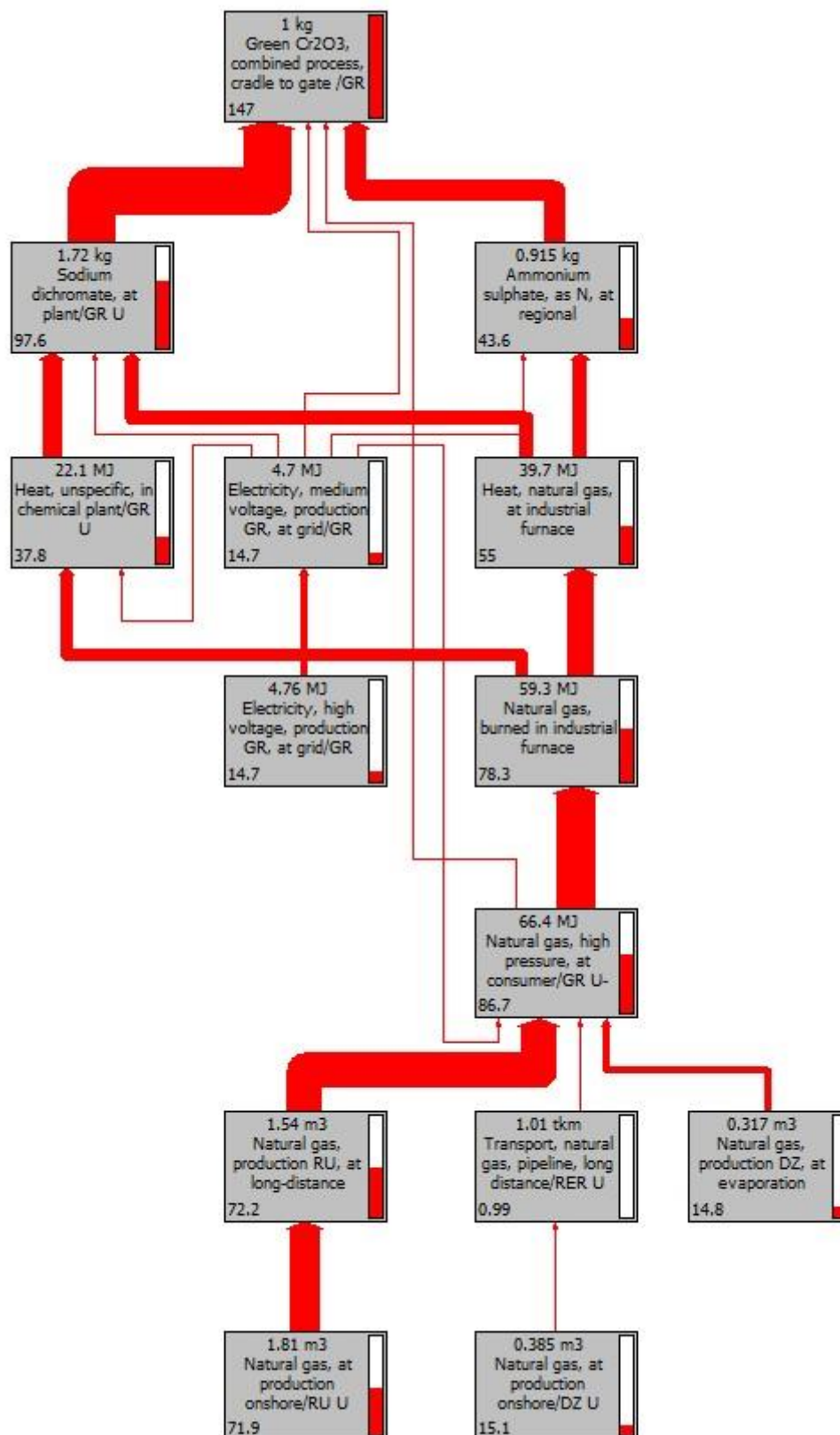


Εικόνα 3.3.8: Δείκτης GWP(100) σε kg ισοδύναμου CO<sub>2</sub> κατά τη διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω της συνδυασμένης μεθόδου. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 6.7% ή παραπάνω εμφανίζονται.





Εικόνα 3.3.9: Ενέργεια από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, η οποία απαιτείται κατά τη διεργασία παραγωγής χρωστικής Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω της συνδυασμένης μεθόδου. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 10% ή παραπάνω εμφανίζονται.



Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις 2 διεργασίες παραγωγής, είναι εμφανές πως η συνδυασμένη διεργασία έχει χαμηλότερες εκπομπές και ενεργειακές απαιτήσεις. Παρ' όλα αυτά πρέπει να παρατηρηθεί πως οι διαφορές δεν είναι σημαντικές καθώς το μεγαλύτερο μέρος εκπομπών και ενεργειακών απαιτήσεων προέρχεται από την παραγωγή των πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγή του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]. Πρέπει επίσης να παρατηρηθεί πως η χρήση νερού για ψύξη δεν έχει συμπεριληφθεί, αν και δεν αναμένεται να αλλάξει σημαντικά τα αποτελέσματα.

### 3.4 Ανάλυση κύκλου ζωής κατά την παραγωγή της χρωστικής κίτρινο Ζιρκονίου – Πρασεοδυμίου

#### Δημιουργία διεργασίας στο SimaPro και αποτελέσματα

Για τη διεργασία στο SimaPro, χρησιμοποιήθηκε  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  αντί για  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  που είχε χρησιμοποιηθεί στο AP, καθώς είναι διαθέσιμο στις βιβλιοθήκες του SimaPro. Το  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  διασπάται σε  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  προτού αντιδράσει ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \rightarrow 3\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ) και δεν αναμένεται να επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα της διεργασίας. Για την παραγωγή 1 kg χρωστικής απαιτούνται:  $\frac{9 \cdot 16.5}{8.718} \cdot \frac{1}{195.545} = 0.08711 \text{ kg}$   $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (195.545 kg η παραγόμενη ποσότητα χρωστικής,  $\frac{9}{8.718}$  η ποσότητα  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  που απαιτείται για την παραγωγή 1 kg  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  και 16.5 kg η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  για την παραγωγή 195.545 kg χρωστικής). Επιπλέον, στη διεργασία του SimaPro δεν έχει συμπεριληφθεί η διεργασία παραγωγής NaF καθώς δεν υπάρχει διαθέσιμη στη βιβλιοθήκη του Ecoinvent. Η παράλειψη αυτή δεν αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης λόγω της μικρής ποσότητας NaF που απαιτείται κατά την παραγωγή 1 kg χρωστικής ( $\frac{9}{195.545} = 0.046025 \text{ kg}$ ) και της σχετικά απλής διαδικασίας παραγωγής NaF.

Οι καταναλώσεις καυσίμου λήφθηκαν από το Aspen Plus ενώ οι ηλεκτρικές καταναλώσεις για τη λειτουργία περιστροφικού κλιβάνου λαμβάνονται ίσες με αυτές κλιβάνου εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου (2 περιστροφικοί κλιβανοί  $\rightarrow 2 \cdot 0.065 = 0.13 \text{ kWh}$  οι ηλεκτρικές καταναλώσεις για τη λειτουργία τους). Η διεργασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro παρουσιάζεται στον πίνακα 3.4.1:

Πίνακας 3.4.1: Διεργασία που δημιουργήθηκε στο SimaPro για την παραγωγή κίτρινης χρωστικής.

Process/Resource/Material name	Quantity produced/required/emitted
<b>Products</b>	
Yellow pigment	1 kg
<b>Resources</b>	
Water, unspecified natural origin /kg	1.30446 kg
<b>Materials/fuels</b>	
Natural gas, high pressure, at consumer, U (modified to fit modern Greek energy system)	3.16196 kWh
Chemical plant, organics, U (modified to fit modern Greek energy system)	4E-10 p

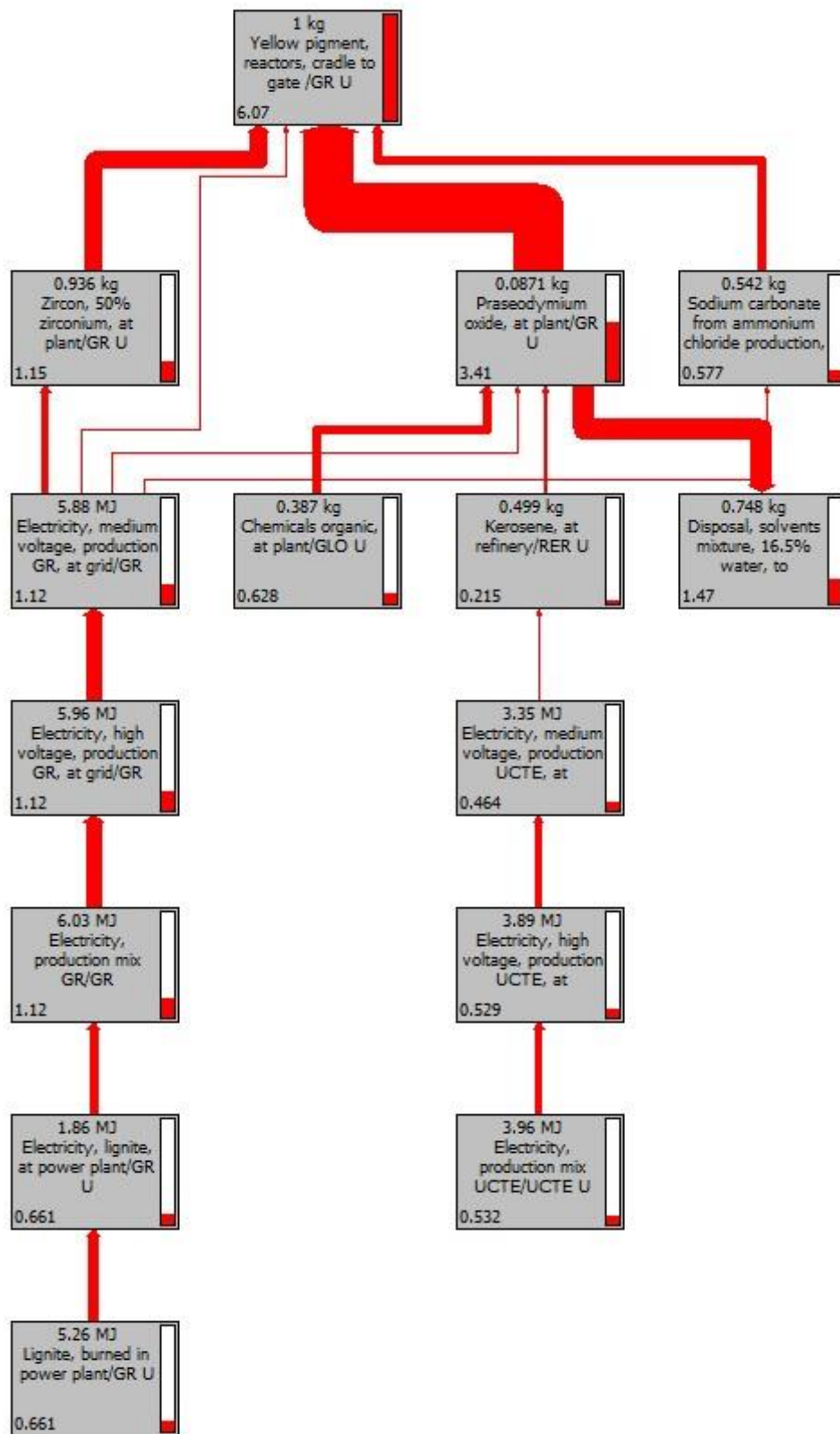
Zircon, 50% zirconium, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.9358 kg
Praseodymium oxide, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.08711 kg
Sodium carbonate from ammonium chloride production, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.5421 kg
Sulphuric acid, liquid, at plant, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.6235 kg
<b>Electricity/heat</b>	
Electricity, medium voltage, production GR, at grid, U (modified to fit modern Greek energy system)	0.1308 kWh
<b>Emissions to air</b>	
Oxygen	0.02543 kg
Nitrogen	2.98735 kg
Water	1.80574 kg
Carbon dioxide, fossil	0.56453 kg
Carbon monoxide, fossil	0.03819 kg
Nitrogen dioxide	2.6755E-6 kg
Nitric oxide	0.009915 kg
Hydrogen	0.001121 kg
Sulfuric acid	0.62349 kg

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής κατά τη διαδικασία παραγωγής της κίτρινης χρωστικής παρατίθενται στον πίνακα 3.4.2 και στα διαγράμματα 3.4.1 έως 3.4.3:

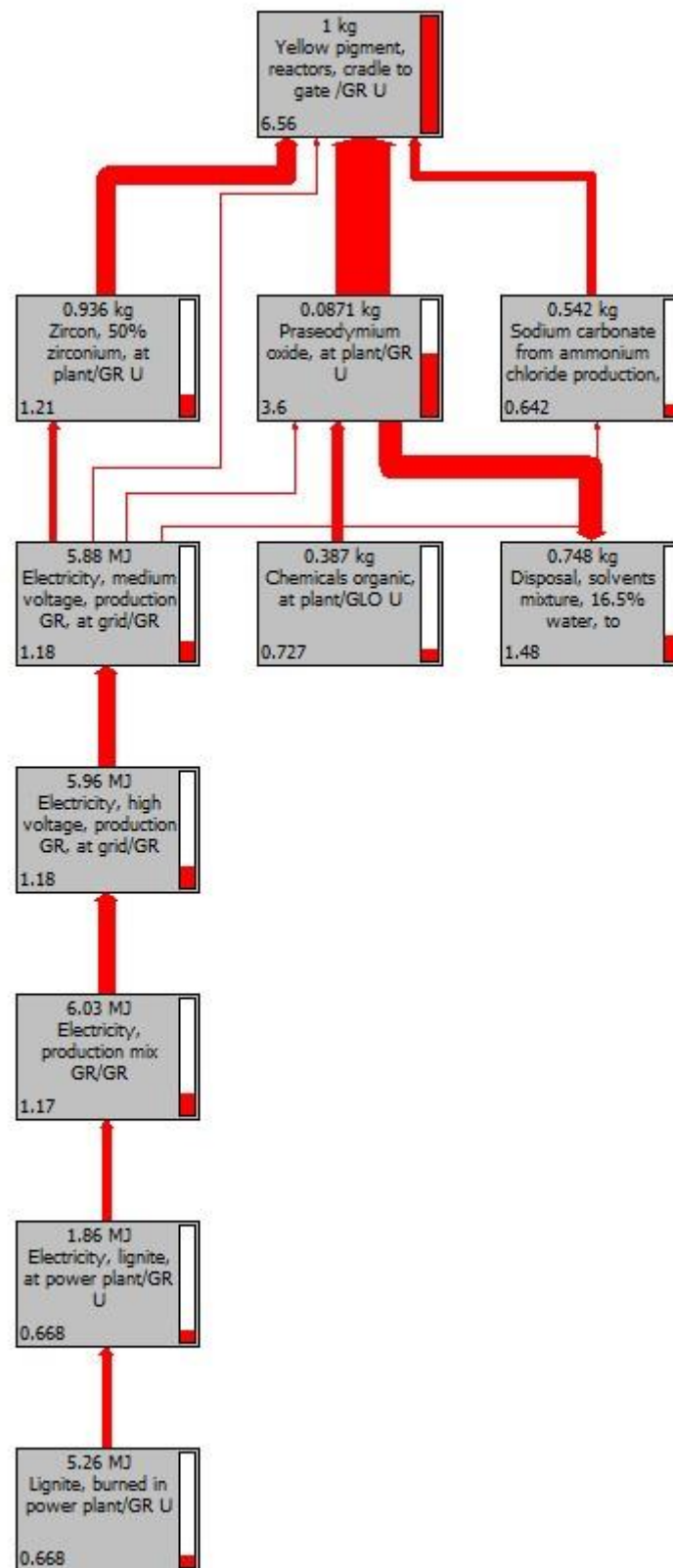
*Πίνακας 3.4.2: Αποτελέσματα ανάλυσης κύκλου ζωής κατά τη διαδικασία παραγωγής κίτρινης χρωστικής.*

Parameter	Result
CO <sub>2</sub> from fossil fuels	6.07 kg
GWP(100)	6.56 kg of CO <sub>2</sub> equivalent
Non-renewable energy from fossil fuels	116 MJ equivalent

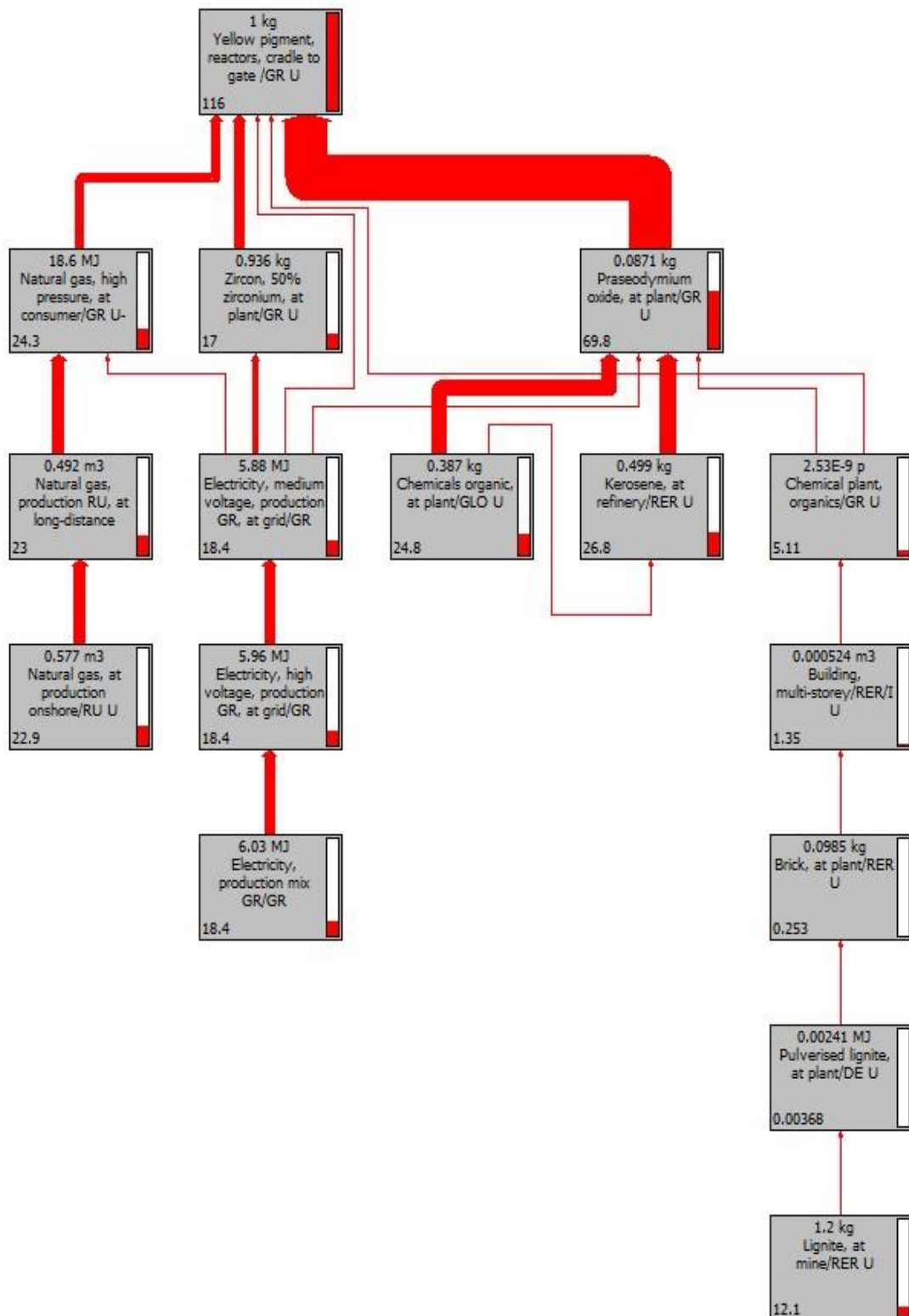
Εικόνα 3.4.1: Εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα σε kg κατά τη διαδικασία παραγωγής κίτρινης χρωστικής. Αποτελέσματα τα οποία συνεισφέρουν 8.8% ή περισσότερο εμφανίζονται.



Εικόνα 3.4.2: Δείκτης GWP(100) σε ισοδύναμα kg CO<sub>2</sub> κατά τη διεργασία παραγωγής κίτρινης χρωστικής. Αποτελέσματα τα οποία συνεισφέρουν 8.8% ή παραπάνω εμφανίζονται.



Εικόνα 3.4.3: Ενέργεια από μη-ανανεώσιμα (ορυκτά) καύσιμα σε ισοδύναμα MJ, κατά τη διεργασία παραγωγής κίτρινης χρωστικής. Αποτελέσματα που συνεισφέρουν 10% ή παραπάνω εμφανίζονται.



Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται πως το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών κατά την παραγωγή της κίτρινης χρωστικής προέρχεται από την παραγωγή του  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  καθώς δεν λαμβάνεται απευθείας ως ορυκτό, αλλά απαιτείται πύρωση για να παραχθεί.

## Συμπεράσματα

### Αποτελέσματα προσομοιώσεων

Οι κεραμικές χρωστικές μπορούν να παραχθούν με διάφορες μεθόδους, με την πιο διαδεδομένη να είναι η παραδοσιακή μέθοδος παραγωγής (ΠΜΠ) κεραμικών. Το στάδιο της πύρωσης της ΠΜΠ κεραμικών απαιτεί το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας κατά τη διεργασία παραγωγής κεραμικών χρωστικών, καθώς είναι απαραίτητη η καύση καυσίμου ώστε να επιτευχθεί η θερμοκρασία πύρωσης ( ~900°-1200° C). Χρησιμοποιώντας το Aspen Plus, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ενέργεια (σε kWh) για την παραγωγή λευκού TiO<sub>2</sub>, πράσινου Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και κίτρινου Ζιρκονίου – Πρασεοδυμίου:

*Απαιτούμενη θερμότητα κατά την παραγωγή χρωστικών.*

Χρωστική	Απαιτούμενη θερμότητα ανά kg (kWh/kg)
Λευκό TiO <sub>2</sub> (Sulfate)	2.033
Πράσινο Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.494
Πράσινο Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (συνδυαστική διεργασία)	0.912
Κίτρινο Pr-Zr	3.162

Τα αποτελέσματα από το Aspen χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με υπάρχουσες διεργασίες του SimaPro με σκοπό την περιβαλλοντική αξιολόγηση της παραγωγής 1 kg των χρωστικών αυτών, αξιολογώντας τις εκπομπές από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι και το τελικό παραγόμενο προϊόν:

*Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την παραγωγή 1 kg χρωστικής.*

	Λευκό TiO <sub>2</sub> (Chloride)	Λευκό TiO <sub>2</sub> (Sulfate)	Πράσινο Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Πράσινο Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (συνδυαστική διεργασία)	Κίτρινο Pr-Zr
<b>CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα(kg)</b>	2.03	1.37	11.5	11.3	6.07
<b>GWP(100) (ισοδύναμα kg CO<sub>2</sub>)</b>	2.17	1.48	12.2	12.0	6.56
<b>Μη-ανανεώσιμα καύσιμα (ισοδύν. MJ)</b>	34.5	23.9	150	147	116

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων είναι προφανές πως η απαιτούμενη θερμότητα κατά την πύρωση μπορεί να είναι δείκτης της κατανάλωσης καυσίμου, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική επίπτωση από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι και την τελική χρωστική.

Οι μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των εκπομπών κατά την παραγωγή των διαφορετικών χρωστικών, οφείλονται στο γεγονός πως διαφορετικές πρώτες ύλες απαιτούνται για την παραγωγή κάθε χρωστικής. Αντίστοιχα, κάθε πρώτη ύλη απαιτεί διαφορετική διαδικασία παραγωγής ώστε να κατασκευασθεί, δημιουργώντας έτσι τις παραπάνω διαφορές στις εκπομπές και ενεργειακές απαιτήσεις. Επιπλέον, το μεγαλύτερο

ποσοστό εκπομπών κατά την παραγωγή των διάφορων χρωστικών εντοπίζεται κυρίως στη διαδικασία παραγωγής των πρώτων αυτών υλών.

### **Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Μείωση της κατανάλωσης καυσίμου και κατ' επέκταση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και της χρήσης ορυκτών καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του κόστους παραγωγής των χρωστικών και να συνεισφέρει θετικά στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής. Λόγω της αυξημένης χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά κλπ.) ένας πιθανός τρόπος μείωσης της κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών θα ήταν η χρήση ηλεκτρικών κλιβάνων ή συσκευών μικροκυμάτων. Οι συσκευές αυτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την (προ)θέρμανση του πρόδρομου υλικού, αντικαθιστώντας μερικώς ή ολικώς τη χρήση συμβατικών κλιβάνων. Οι μέθοδοι αυτοί είναι αναγκαίο να αξιολογηθούν ώστε να αποφασισθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη χρήση τους, ενώ επίσης πρέπει να ληφθεί υπ' όψη πως το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας επηρεάζει το τελικό κόστος της παραγωγικής διεργασίας.

Ένας ακόμη τρόπος μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά την παραγωγή χρωστικών θα ήταν η χρήση ανανεώσιμων καυσίμων (βιομάζα, υδρογόνο κλπ.). Τα ανανεώσιμα καύσιμα μπορούν να μειώσουν σε μεγάλο βαθμό τις εκπομπές CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα και την κατανάλωσή τους. Πρέπει όμως να αξιολογηθεί το κόστος παραγωγής και μεταφοράς, καθώς και το πόσο ασφαλής είναι η χρήση τους (συγκεκριμένα του υδρογόνου), ώστε να αποφασισθεί τελικά εάν είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά συμφέρον να χρησιμοποιηθούν.

### **Σχόλια για τη συνδυασμένη χρήση του Aspen Plus και του SimaPro**

Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης μελέτης, αποδείχθηκε πως αποτελέσματα προσομοιώσεων στο Aspen Plus μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να παρέχουν δεδομένα στο SimaPro και να συνεισφέρουν στην ανάλυση κύκλου ζωής. Συγκεκριμένα, από το Aspen Plus μπορούν να ληφθούν δεδομένα που αφορούν την κατανάλωση καυσίμου καθώς και εκπομπών κατά την εκτέλεση των διεργασιών που προσομοιώνονται. Τα δεδομένα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το SimaPro ώστε να προσεγγίσουμε την παραγωγική διεργασία μίας ουσίας που δεν βρίσκεται ήδη στις βιβλιοθήκες δεδομένων του SimaPro, και να λάβουμε μία εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Διεργασίες όμως οι οποίες υπάρχουν ήδη στις βιβλιοθήκες του SimaPro (π.χ. η διεργασία παραγωγής ρουτιλίου TiO<sub>2</sub> με χρήση χλωρίου) δεν ωφελούνται από τη χρήση του AP. Επιπλέον, ουσίες που δεν υπάρχουν στις βιβλιοθήκες του AP απαιτούν ένα μεγάλο εύρος φυσικών και χημικών ιδιοτήτων (οι οποίες πολλές φορές είναι δυσεύρετες) ώστε να ορισθούν πλήρως και να λειτουργήσει σωστά η προσομοίωση.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του AP είναι η δυνατότητα παραμετρικών αναλύσεων, μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας ή τις ουσίες που συμμετέχουν στην προσομοίωση. Αντιθέτως, στο SimaPro οι διεργασίες που υπάρχουν αφορούν συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας και δεν μπορούν να μεταβληθούν εύκολα.

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως η συνδυασμένη χρήση Aspen Plus και SimaPro είναι ιδιαίτερα χρήσιμη (αν όχι και απαραίτητη) όταν δεδομένα τα οποία αφορούν εκπομπές και καταναλώσεις καυσίμου μίας διεργασίας δεν είναι διαθέσιμα, ή σε περιπτώσεις όπου είναι ανάγκη να πραγματοποιηθούν παραμετρικές αναλύσεις.



## References

- [1] T. E. o. E. Britannica, "Encyclopaedia Britannica," [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/pigment>.
- [2] G. Buxbaum and G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, WILEY-VCH, 2005.
- [3] K. c. p. limited, "Difference between organic pigments and inorganic pigments," KOEL, 8 May 2018. [Online]. Available: <https://www.koelcolours.com/blog/pigments/difference-organic-pigments-inorganic-pigments/>.
- [4] B. T. Bell, *The Development of Colorants for Ceramics*, Staffordshire, 1978.
- [5] G. Monros, "Pigment, Ceramic," Springer Science + Business Media New York, Spain, 2013.
- [6] M. Gazulla, M. Gomez, A. Barba and M. Orduna, "Chemical and phase characterisation of ceramic pigments," *X-RAY SPECTROMETRY*, vol. 36, pp. 82-91, 2007.
- [7] R. J. Brook, Ed., *CONCISE ENCYCLOPEDIA OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS*, 1st ed., PERGAMON PRESS, 1991.
- [8] Y. Dahman, "Chapter 6 - Nanopolymers," in *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*, Elsevier, 2017, pp. 121 - 144.
- [9] A. Parikh, H. Parikh and K. Parikh, "Bechamp reaction," in *Name reactions in organic synthesis*, Foundation Books, 2006, pp. 50 - 52.
- [10] e. International, "iron oxide red laux process," esaar International, [Online]. Available: <https://www.esaar.com/2018/12/21/synthetic-red-iron-oxide-uses/iron-oxide-red-laux-process/>.
- [11] T. Ginsberg, M. Modigell and W. Wilsmann, "Thermochemical characterisation of the calcination process step in the sulphate method for production of titanium dioxide," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, pp. 990 - 994, 2011.
- [12] T. Ginsberg and M. Modigell, "Dynamic modelling of a rotary kiln for calcination of titanium dioxide white pigment," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 35, pp. 2437 - 2466, 2011.
- [13] A. Fahli and J. Martin-Matarranz, "Production of titanium dioxide," in *Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V)*, Seville, Spain, 2007.
- [14] S. Middlemas, Z. Z. Fang and P. Fan, "A new method for production of titanium dioxide pigment," *Hydrometallurgy*, Vols. 131 - 132, pp. 107 - 113, 2013.
- [15] A. Atkinson, J. Doorbar, D. Segal and P. White, "Sol-Gel Ceramic Pigments," *Key engineering materials*, vol. 150, pp. 15 - 20, 1998.

- [16] A. Costa, G. Cruciani, M. Dondi and F. Matteucci, "New outlooks on ceramic pigments," *Industrial Ceramics*, vol. 23, 2003.
- [17] G. Monros, J. Carda, M. Tena, P. Escribano and J. Alarcon, "Unconventional methods of obtaining ceramic pigments from gels," Valencia.
- [18] A. V. Rane, K. Kanny, V. Abitha and S. Thomas, "Chapter 5 - Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites," in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, WOODHEAD PUBLISHING, 2018, pp. 121 - 139.
- [19] T. S. Lyubenova, M. d. C. P. Alvarez, A. Rey and R. M. Valls, "Synthesis of Ceramic Pigments by non-conventional methods for new ceramic decoration technologies," in *Ceramic Forum International*, 2014.
- [20] J. Wang, W. B. White and J. H. Adair, "Optical properties of Hydrothermally synthesized hematite particulate pigments," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 3449-3454, 2005.
- [21] Y. Halefoglu and E. Kusvuran, "Preperation of ceramic pigments by sol-gel and combustion methods," *Journal of ceramic processing research*, vol. 11, no. 1, pp. 92 - 95, 2010.
- [22] aspentech, "Aspen Plus," aspentech, [Online]. Available: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus>.
- [23] ChemEngGuy, "What is Aspen Plus?," [Online]. Available: <https://www.chemicalengineeringguy.com/the-blog/process-simulation/what-is-aspens-plus/>.
- [24] "The Engineering Toolbox," [Online]. Available: [https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html).
- [25] A. Agrawal and P. S. Ghoshdastidar, "Numerical simulation of heat transfer during production of rutile titanium dioxide in a rotary kiln," *International Journal of Heat and Mass transfer*, vol. 106, pp. 263 - 279, 2017.
- [26] "NIST Chemistry WebBook," U.S. department of Commerce, 2018. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [27] U. Kaante, R. Zevenhoven, R. Backman and M. Hupa, "Modelling a cement manufacturing process to study possible impacts of alternative fuels," in *TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economics Aspects*, Lulea, Sweden, 2002.
- [28] "The Engineering Toolbox," [Online]. Available: [https://www.engineeringtoolbox.com/air-density-specific-weight-d\\_600.html](https://www.engineeringtoolbox.com/air-density-specific-weight-d_600.html).
- [29] "Chromium oxide green pigment," Natural Pigments, [Online]. Available: <https://www.naturalpigments.com/chromium-oxide-green-pigment.html#chromium-oxide-green-pigment>.

- [30] "Chromium oxide," Venator, [Online]. Available: <https://www.venatorcorp.com/products-and-applications/products/chromium-oxide>.
- [31] "Chromium oxide metallurgical grade," Chrome Star Chemical Works, [Online]. Available: [https://www.chromestarchemicals.com/chromium\\_oxide\\_metallurgical\\_grade.php](https://www.chromestarchemicals.com/chromium_oxide_metallurgical_grade.php).
- [32] H.-B. Xu, Y. Zhang, Z.-H. Li, S.-L. Zheng, Z.-K. Wang, T. Qi and H.-Q. Li, "Development of a new cleaner production process for producing chromic oxide from chromite ore," *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, pp. 211-219, 2006.
- [33] D. A. Swales and M. A. Marshall, "Chromic oxide production". United States of America Patent 4,296,076, 20 October 1981.
- [34] V.-N. P. Rao, "Preparation of pigment grade chromium oxide". Patent 0 068 787, 5 1 1983.
- [35] J. A. Badenes, J. B. Vicent, M. Llusar, M. A. Tena and G. Monros, "The nature of Pr-ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment," *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 1413-1420, 2002.
- [36] H. Weber, "Process for the production of Zirconium-Praseodymium yellow pigments". United States of America Patent 3,510,332, 5 May 1970.
- [37] M. Trojan, "Synthesis of a Yellow Zircon Pigment," *Dyes and Pigments*, vol. 9, pp. 261-273, 1988.
- [38] A. G. Atkins, T. Atkins and M. Escudier, "Neumann-Kopp rule," in *A dictionary of Mechanical Engineering*, Oxford, Oxford University Press, 2013, p. 232.
- [39] R. J. M. Konings, O. Benes, A. Kovacs, D. Manara, D. Sedmidubsky, L. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Yungman, S. E. and E. Osina, "The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 43, p. 16, 2014.
- [40] "Natural Gas Commerce," DEPA, [Online]. Available: <https://www.depa.gr/natural-gas-commerce/?lang=en>.
- [41] ΔΑΠΕΕΠ, "ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΕΙΓΜΑ 2018," ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΓΓΥΗΣΕΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ, 2019.
- [42] "How Cement is Made," America's Cement Manufacturers, [Online]. Available: <https://www.cement.org/cement-concrete-applications/how-cement-is-made>.
- [43] A. Atmaca and R. Yumrutas, "Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry," *Applied thermal engineering*, vol. 66, pp. 435 - 444, 2014.
- [44] A. K. D. Swapan Basu, "Power plant instrumentation and control handbook. A guide to thermal power plants," Academic Print, 2014.

[45] S. Kubba, Handbook of green building design and construction, Butterworth-Heinemann, 2012.