



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

Διδακτορική διατριβή

Ανάπτυξη μεθοδολογίας εκτίμησης
επικινδυνότητας βιομηχανικών και αστικών
αποβλήτων αναφορικά με τις επικίνδυνες
ιδιότητες HP3: Εύφλεκτο και HP12: Εκλύοντα
αέρια οξείας τοξικότητας

Καλλιόπη Παπανικόλα
Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Αθήνα, 2022

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Α. ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Α. ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Ε. ΡΕΜΟΥΝΤΑΚΗ, ΚΑΘΗΡΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

Δ. ΒΑΓΕΝΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής είναι μια ενδιαφέρουσα και δημιουργική διαδικασία, ωστόσο σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να αποδεχτεί αρκετά επίπονη και περίπλοκη. Αισθάνομαι λοιπόν το χρέος να ευχαριστήσω τους ανθρώπους, χωρίς τη στήριξη και τη βοήθεια των οποίων η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή ΕΜΠ κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο. Οι γνώσεις, η επιστημονική του καθοδήγηση, το κριτήριό του και οι συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής ήταν ανεκτίμητες ενώ η συνολική του υποστήριξη τα τελευταία χρόνια με βοήθησαν να εξελιχθώ ως επιστήμονας, επαγγελματία και άνθρωπος.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή ΕΜΠ κ. Απόστολο Βλυσίδα και τον καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Νικόλαο Καλογεράκη των οποίων η συνεισφορά και οι επιστημονικές συμβουλές υπήρξαν πολύτιμες σε όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.

Ιδιαίτερα, επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής μου επιτροπής: Τον καθηγητή ΕΜΠ κ. Σωτήρη Τσιβιλή, την καθηγήτρια ΕΜΠ κα. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Πειραιώς κ. Δημήτρη Σιδηρά και τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Δημήτριο Βαγενά για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην κρίση της διδακτορικής μου διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες θέλω επίσης να εκφράσω στη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, στο Δρ. Γιάννη Μιχαλόπουλο, Δρ. Δημήτρη Μαθιουδάκη και Δρ. Γιώργο Λύτρα, και συνολικά την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, για την υποστήριξη που μου παρείχαν.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τους προπτυχιακούς φοιτητές: Βασιλική Ροντογιάννη, Μαρίνα Σόφρα και Θωδωρή Νησωτάκη χωρίς την καθημερινή δουλειά των οποίων θα ήταν αδύνατη η διεξαγωγή των πειραμάτων και η παραγωγή του μεγάλου όγκου των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Αυτό το ταξίδι στην γνώση δεν θα είχε ξεκινήσει χωρίς την έμπρακτη υποστήριξη από τους εργοδότες μου, τον κ. Γιάννη Πολυχρονόπουλο και την κα Γιώτα Πολυχρονοπούλου. Όλα αυτά τα χρόνια μου παρείχαν απλόχερα τους απαραίτητους πόρους και την κατανόηση για την εκπόνηση της διατριβής μου. Φυσικά δεν μπορώ να παραλείψω την συνεισφορά του κ. Λευτέρη Χαλαράκη και του προϊσταμένου μου Αποστόλη Κορκολή Υπεύθυνου Εργαστηρίου της POLYECO Α.Ε., οι οποίοι με εμπιστεύθηκαν και με προέτρεψαν να συμβάλλω στον τομέα της διαχείρισης αποβλήτων. Ιδιαίτερα στον Αποστόλη Κορκολή θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου γιατί όλα αυτά τα χρόνια με υποστήριξε έμπρακτα παρέχοντας μου τις υποδομές και το προσωπικό του εργαστηρίου, πολύ χρόνο και πολλή υπομονή!

Σε όλη την πορεία αυτών των χρόνων είχα την υποστήριξη των συναδέλφων μου εντός και εκτός εργαστηρίου, που με άκουγαν υπομονετικά και με βοηθούσαν καθημερινά σε ό,τι χρειαζόμουν. Θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμηση μου στους Σίμο Σαρβανίδη, Δημήτρη Τηνιακό, Ηλία Αβραμικό, Σπύρο Παπαδήμα και Σταυρούλα Καβούρη που μου παρείχαν χωρίς δεύτερη σκέψη τις γνώσεις τους, τις συμβουλές τους και τον χρόνο τους.

Πολλά ευχαριστώ και βαθιά ευγνωμοσύνη θα ήθελα να εκφράσω στον συνάδελφο μου Γιάννη Ζαρκάδα, χωρίς την παρουσία του οποίου θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της διατριβής. Ο Γιάννης ήταν δίπλα μου για να με ακούει και να με συμβουλεύει τις καλές και κακές μου μέρες. Ήταν δίπλα μου προσφέροντας αφειδώς τον προσωπικό του χρόνο στο στήσιμο της πειραματικής συνδεσμολογίας του κλικογράφου και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου στους δικούς μου ανθρώπους, τους φίλους και την οικογένεια μου που ήταν πάντα παρόντες να με βοηθούν, να με ακούν και να με ενθαρρύνουν. Χωρίς αυτούς δεν θα είχα καταφέρει τίποτα. Τους αγαπώ πολύ!

Περίληψη

Τα διεθνή σχέδια δράσης για τη μετάβαση σε μια περισσότερο κυκλική οικονομία προβλέπουν την ανάληψη δράσης σε όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος, από την παραγωγή μέχρι τη δημιουργία αγορών για δευτερογενείς πρώτες ύλες. Η διαχείριση αποβλήτων αποτελεί έναν από τους κύριους τομείς στους οποίους απαιτούνται και είναι εφικτές περαιτέρω βελτιώσεις τόσο ως προς την ενίσχυση της αποφυγής δημιουργίας αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση τους, όσο και ως προς μη συμβατικές τεχνικές ανάκτησης ενέργειας και πρώτων υλών. Οι κατευθυντήριες οδηγίες Ευρωπαϊκών και διεθνών φορέων επικεντρώνονται στη βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων, στην αξιοποίηση των αποβλήτων ως ανακυκλώσιμων πόρων και στην προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Επομένως, το επίκεντρο της διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων μετατοπίζεται από τις μεθόδους μείωσης, επεξεργασίας και τελικής διάθεσης προς την ανακύκλωση, την ανάκτηση ενέργειας και τη βελτίωση της αποδοτικότητας των μεθόδων επεξεργασίας και διάθεσης.

Σε βιομηχανίες με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η μέθοδος της συναποτέφρωσης περιλαμβάνει τη χρήση αποβλήτων στις διεργασίες παραγωγής, με σκοπό την ανάκτηση πόρων και ενέργειας, υποκαθιστώντας μέρος των απαιτήσεων σε συμβατικά καύσιμα και πρώτες ύλες. Τα απόβλητα που χρησιμοποιούνται στην συναποτέφρωση ονομάζονται εναλλακτικά καύσιμα ή/και εναλλακτικές πρώτες ύλες (AFR – Alternative Fuels and Raw Materials). Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η αξιοποίηση αποβλήτων στους κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανίας. Η μέθοδος αυτή είναι σύμφωνη με τη βιώσιμη ανάπτυξη, αποτελεί μία περιβαλλοντικά ορθή επιλογή ανάκτησης και βασίζεται στις αρχές της βιομηχανικής οικολογίας, στόχος της οποίας είναι τα απόβλητα μίας βιομηχανίας να αποτελέσουν πρώτη ύλη για την κάλυψη των αναγκών άλλης βιομηχανίας.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν εκδοθεί Οδηγίες, Κανονισμοί και Εγχειρίδια Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών δίνοντας τεράστια έμφαση σε θέματα πρόληψης και προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, καθώς και στην πρόληψη ατυχημάτων. Οι εξουσιοδοτημένες εταιρείες διαχείρισης αποβλήτων υποχρεούνται να τηρούν διαδικασίες για την ασφαλή διαχείριση και επεξεργασία τους. Ωστόσο, η επεξεργασία διαφορετικών και ασταθών ρευμάτων αποβλήτων σε συνδυασμό με τον μη ορθό χαρακτηρισμό τους, δημιουργεί ζητήματα, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων λόγω μη συμβατότητας και αντιδρασσιμότητας. Στη βιβλιογραφία, οι βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων θεωρούνται από τις πιο επιρρεπείς σε ατυχήματα, με πιο συχνό κίνδυνο αυτόν της πυρκαγιάς.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στην ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου ελέγχου επικινδυνότητας των αποβλήτων ως προς την αυτοθέρμανση, την αντιδρασιμότητά τους σε επαφή με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1 M και την συνακόλουθη παραγόμενη ποσότητα αερίων. Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου μελετήθηκε η συμπεριφορά 60 βιομηχανικών και αστικών απόβλητων.

Τα βασικά στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνοψίζονται στα εξής:

- ✓ Εκτίμηση της αυτοθέρμανσης αποβλήτων και συσχέτιση αποτελέσματος με την καταχώρισή τους σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων.
- ✓ Εκτίμηση της αντιδρασιμότητας των αποβλήτων όταν αυτά έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα διαφορετικών pH.

- ✓ Ανάπτυξη καινοτόμου πρωτοκόλλου για τον έλεγχο της επικινδυνότητας των αποβλήτων ως προς τις επικίνδυνες ιδιότητες **HP3: Εύφλεκτο** και **HP12: Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας**. Ως προς την HP3 ελέγχονται τα αυτοθερμαινόμενα στερεά και οι ουσίες που αντιδρούν με το νερό παράγοντας εύφλεκτα αέρια. Τα ευρήματα της εφαρμογής του πρωτοκόλλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περαιτέρω ταξινόμηση των αποβλήτων με βάση την κείμενη νομοθεσία, καθώς και να λειτουργήσουν ως πιθανά ποιοτικά κριτήρια αποδοχής των αποβλήτων σε μονάδες διαχείρισης αποβλήτων.
- ✓ Αξιοποίηση των πειραματικών δεδομένων για τη δημιουργία, για πρώτη φορά, μιας βάσης δεδομένων με την επικινδυνότητα των αποβλήτων ως προς την αυτοθέρμανση και την αντιδρασιμότητά τους.
- ✓ Εφαρμογή μεθόδου εκτόπισης υγρού για τον ποσοτικό προσδιορισμό εκλυόμενων αερίων από την ανάμειξη βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων με υδατικά μέσα.

Η πειραματική εργασία χωρίζεται σε τρία στάδια:

- Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο βασικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων και η κατηγοριοποίησή τους ως εναλλακτικά καύσιμα και εναλλακτικές πρώτες ύλες.
- Στο δεύτερο στάδιο ακολούθησε έλεγχος της αυτοθέρμανσης των αποβλήτων. Ο προσδιορισμός της εξώθερμης αποσύνθεσης του δείγματος βασίζεται στη δοκιμή UN N.4, όπου το απόβλητο εκτίθεται σε θερμό αέρα στους 140 °C σε συρμάτινο κυβικό δειγματοφορέα διαστάσεων 100 mm. Η συγκεκριμένη τεχνική θεωρήθηκε η πλέον κατάλληλη λόγω της εφαρμογής της κατά την ταξινόμηση αποβλήτων σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία, αλλά και λόγω της απαιτούμενης ποσότητας δείγματος κατά την ανάλυση. Στην συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιούνται 1000 cm³ δείγματος όταν σε άλλες θερμικές μεθόδους ανάλυσης χρησιμοποιούνται μάζες σε επίπεδο mg γεγονός που μπορεί να περιορίσει την αντιπροσωπευτικότητα των δειγμάτων. Επιπρόσθετα, στα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα έγινε προσπάθεια εύρεσης παραγόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες πρόβλεψης αυτοθέρμανσης. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της κοκκομετρίας και της υγρασίας στην αυτοθέρμανση των αποβλήτων. Τέλος, ο κύκλος πειραμάτων ολοκληρώθηκε με τη μελέτη περιορισμού του φαινομένου αυτοθέρμανσης με προσθήκη προσθέτου υλικού.
- Στο τρίτο μέρος του πειραματικού σχεδιασμού αρχικά ελέγχθηκε η αντιδρασιμότητα των αποβλήτων. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιήθηκε οπτικός έλεγχος, παρατηρώντας την αντιδρασιμότητα των αποβλήτων (π.χ. ενδεχόμενο πολυμερισμό, πηκτωματοποίηση ή παραγωγή αερίου) κατά την επαφή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1 M. Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε φιαλίδια τύπου serum vials των 100 ml στα οποία εισήχθησαν 5 g δείγματος και 50 ml υγρού μέσου. Τα φιαλίδια σφραγίζονταν με ειδικά πώματα τύπου rubber stoppers και με καλύμματα αλουμινίου. Το παραγόμενο αέριο συλλεγόταν σε κατάλληλες σύριγγες και ακολουθούσε ο ποιοτικός προσδιορισμός αερίων H₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃, Cl₂ και LEL (η βαθμονόμηση της συσκευής είχε γίνει με CH₄) με φορητούς αναλυτές αερίων. Τέλος, με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό του συνολικού παραγόμενου όγκου αερίου, τα αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συστοιχία αποτελούμενη από γυάλινο σωλήνα σχήματος U πληρωμένο με ορυκτέλαιο, πλωτήρα και μια τρίοδη ηλεκτροβάννα συνδεδεμένη με τον πίνακα PLC (κλικογράφος). Τα πειράματα της τρίτης φάσης έγιναν σε δυο θερμοκρασίες στους 20 °C και 35 °C με σκοπό την προσομοίωση της συμπεριφοράς των αποβλήτων σε πιθανές συνθήκες έκθεσής τους.

Τέλος, στο πλαίσιο της αξιοποίησης των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, εξάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα για τα ρεύματα των αποβλήτων που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα και των δυο σειρών μετρήσεων αποδεικνύουν ότι η επικινδυνότητα των αποβλήτων θα πρέπει να ελέγχεται ανεξαρτήτως του τύπου καταχώρισης, καθώς απόβλητα με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου μπορεί να είναι αυτοθερμαινόμενα ή/και να εκλύουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια. Σε ό,τι αφορά στην αυτοθέρμανση προέκυψε ότι ο μηχανισμός δεν είναι κοινός για όλα τα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα. Επιπλέον, η μέθοδος UN N.5 test χρήζει αναθεώρησης, καθώς παράγοντες όπως η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας της αντίδρασης δεν συνεκτιμώνται. Τέλος, ειδικά συμπεράσματα προέκυψαν για τα είδη των βιομηχανικών δραστηριοτήτων που εξετάστηκαν και παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Abstract

Towards a circular economy, the International Sustainable Development Action Plans aim on the complete life cycle of a product, from the production to the market and the development of the secondary raw materials as postconsumer raw material. Waste management is one of the main areas in which further feasible improvements are needed both in terms of enhancing waste avoidance and reuse, as well as in terms of non-conventional energy recovery and raw material production. The guidelines of the European and international bodies focus on improving resource efficiency, utilizing waste as recyclable resources and protecting at the same time human health and the environment. Therefore, the focus of hazardous waste management shifts from reduction, treatment and final disposal methods to recycling, energy recovery and improving the efficiency of the treatment and disposal methods.

In industries with high energy requirements, the co-incineration method involves the application of waste in the production processes, in order to recover resources and energy, substituting part of the requirements for conventional fuels and raw materials. The waste used in co-incineration is called alternative fuels and / or alternative raw materials (AFR - Alternative Fuels and Raw Materials). A representative example is the recovery of waste in the cement kilns. This method is in line with the pillars of sustainable development. Furthermore, co incineration is an environmentally sound recovery option and is based on the principles of industrial ecology, which aims to make the waste of one industry a raw material to meet the needs of another industry.

Instructions, Regulations and Manuals of Best Available Techniques have been issued in the European Union with a strong emphasis on the of human health and the environment, as well as the prevention of accidents. Authorized waste management companies are required to follow procedures for their safe management and treatment. However, the treatment of different waste streams in combination with their problematic characteristics, generate problems, in the majority of cases due to incompatibility and possible reactivity. In the literature, waste management industries are considered to be among the most prone to accidents, with the most common risk being that of fire. The present thesis aims at the development of a waste hazards control protocol for self-heating, reactivity in contact with water and 1M HCl, CH₃COOH and NaOH solutions and the consequent amount of gases released. To achieve the above goal, the behavior of 60 industrial and municipal wastes was assessed. The main elements of originality of this doctoral dissertation are summarized as follows:

- ✓ Evaluation of waste ability of self-heating and correlation of the results with their registration according to the European Waste Catalogue.
- ✓ Evaluation of the reactivity of the wastes when they are coming in contact with aqueous solutions in different pH.
- ✓ Development of an innovative protocol for the control of hazardous waste with respect to hazardous properties **HP3: Flammable** and **HP12: Acute toxicity gas release**. For HP3 it is required the analysis of the self-heating solids and substances that react with water to release flammable gases. The findings of the implementation of the protocol can be used for further classification of waste according to the current legislation. Moreover, they can function as possible qualitative criteria for the acceptance of waste in waste management facilities.
- ✓ Utilization of the experimental data for the creation, for the first time, of a database with the risk of waste in terms of self-heating and their reactivity.

- ✓ Application of a liquid displacement method for the quantification of exhaust gases from the mixing of municipal and industrial waste with aqueous media.

The experimental work was divided into three stages:

- In the first stage, the basic characterization of the waste and its categorization as alternative fuels and alternative raw materials took place.
- In the second stage, it was evaluated the self-heating ability of the waste. The determination of the exothermic decomposition of the sample is based on the UN N.4 test, where the waste is exposed to hot air at 140°C in a 100 mm cubic sampler. This technique was considered the most appropriate due to its application during the classification of waste according to the current legislation but also due to the required amount of sample during the analysis. In this method 1000 cm³ of sample is used when in other thermal methods of analysis the required mass is in the mg range something that can limit the representativeness of the samples. In addition, an attempt was made to identify indicators in self-heating waste that can help on predicting the self-heating. Moreover, the effect of temperature, granulometry and humidity on the self-heating of the waste was investigated. Finally, the experiments were completed with the study of different material and their ability to mitigate the self-heating problem.
- In the third part of the experiments, the reactivity of the waste was initially tested. At this stage a visual inspection was performed, observing the reactivity of the waste (i.e. possible polymerization, gelling or gas production) upon contact with water and 1M HCL, CH₃COOH and NaOH solutions. The specific experiments were performed in 100ml serum vials in which 5 g of sample and 50 ml of liquid medium were introduced. The vials were sealed with special rubber stoppers and aluminum caps. The produced gas was collected in suitable syringes followed by the qualitative determination of H₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃, Cl₂ and LEL gases (the device was calibrated with CH₄) with portable gas analyzers. Finally, in order to quantify the total volume of gas produced, the respective experiments were performed by an array consisting of a U-shaped glass tube filled with mineral oil, a float and a three-way solenoid valve connected to the PLC panel. The third phase of the experiments were performed at 20°C and 35°C in order to simulate the behavior of the waste under possible natural exposure conditions.

Finally, in the context of utilizing the experimental results of the present doctoral thesis, useful conclusions were drawn for the waste streams examined. The results of both series of measurements prove that the hazardousness of the waste should be controlled regardless of the type of registration, as waste with an absolute non-hazardous registration can be self-heating or /and emit flammable and toxic gases. Regarding self-heating, it was shown that the mechanism of self-heating is not the same for all self-heating waste. In addition, the UN N.5 test method needs revision, since factors such as the effect of reaction time and temperature are not taken into account. Finally, special conclusions were reached for particular types of industrial activities are presented.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων και νομοθετικό πλαίσιο	1
1.1 Νομοθετικό Πλαίσιο.....	1
1.1.2 Ιεράρχηση στη διαχείριση αποβλήτων	4
1.2 Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων.....	9
1.2.1 Επεξεργασία Επικίνδυνων αποβλήτων	9
1.2.1.1 Φυσικές / χημικές μέθοδοι	10
1.2.1.2 Στερεοποίηση - Σταθεροποίηση	11
1.2.1.3 Βιολογικές μέθοδοι	11
1.2.1.4 Θερμικές μέθοδοι	11
1.3 Συμβατικές Τεχνικές Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων	12
1.3.1 Υγειονομική ταφή	12
1.3.2 Αποτέφρωση	12
1.3.3 Μετάβαση σε εναλλακτικές τεχνικές - Συνεπεξεργασία ή συναποτέφρωση Αποβλήτων	13
1.4 Υφιστάμενη παραγωγή και διαχείριση ΕΑ	20
Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό μέρος.....	24
2.1 Εισαγωγή	24
2.2 Ατυχήματα σε βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων.....	25
2.3 Αυτοθέρμανση	27
2.3.1 Σύνδεση αυτοθέρμανσης με την νομοθεσία	27
2.3.2. Ορισμός αυτοθέρμανσης.....	29
2.3.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση αυτανάφλεξης.....	29
2.3.4. Μηχανισμοί αντίδρασης αυτοθέρμανσης.....	32
2.4 Ουσίες που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα ή τοξικά αέρια & ουσίες που σε επαφή με οξύ εκλύουν τοξικά αέρια	34
2.4.1 Σύνδεση ουσιών που αντιδρούν με νερό ή οξύ εκλύοντας εύφλεκτα ή τοξικά αέρια, με τη νομοθεσία.....	34
2.4.2 Ορισμός αντιδρασιμότητας ουσιών κατά την επαφή τους με το νερό εκλύοντας εύφλεκτα αέρια	36
2.4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση έκλυσης αερίων κατά την επαφή τους με νερό ή οξύ	37
Κεφάλαιο 3. Υλικά και Μέθοδοι.....	41
3.1 Εισαγωγή	41
3.2 Υλικά – Προέλευση αποβλήτων	43
3.2.1 Διυλιστήριο Πετρελαίου και εταιρία εξόρυξης πετρελαίου	43
3.2.1.1 Εξαντλημένοι καταλύτες:#1-#11 - ΕΚΑ 16 08 02* ή 16 08 07*	43
3.2.1.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις: #12 & #13- ΕΚΑ 06 06 02* & Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο: #14 - ΕΚΑ 05 01 12*	44
3.2.1.3 Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη:#15 - ΕΚΑ 13 05 02* / Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας:#16 - ΕΚΑ 19 02 05* / Λάσπη βιολογικού καθαρισμού:#17 - ΕΚΑ 19 08 11*	45
3.2.1.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων:#18 & #19 - ΕΚΑ 07 01 08*	47
3.2.1.5 Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο:#20- ΕΚΑ 01 05 05*	47

3.2.2 Βιομηχανία Αλουμινίου	48
3.2.2.1 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας:#21-#25 - EKA 19 02 05*	48
3.2.2.2 Απόβλητα φίλτρων:#26-#27 - EKA 15 02 02*	49
3.2.2.3 Απόβλητα φίλτρων ψυχρής:#28 & θερμής έλασης:#29 - EKA 15 02 02*	50
Το απόβλητο #28 προκύπτει από το σύστημα καθαρισμού των λιπαντικών ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά την ψυχρή έλαση αλουμινίου και περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.2.2. Τα φίλτρα λιπαντικών έλασης αποτελούνται από εξαντλημένη γη διατόμων και φύλλα χαρτιού τα οποία συγκρατούν τα στερεά σωματίδια του λιπαντικού.....	50
3.2.2.4 Ξαφρίσματα /σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου:#30 & #31 - EKA 10 03 15*	51
3.2.2.5 Σκόνη επεξεργασίας αερίων:#32 & #33 - EKA 10 03 23*	52
3.2.3 Μονάδες κατεργασίας μετάλλων	53
3.2.3.1 Απόβλητα λείανσης μετάλλων:#34 – EKA 12 01 20*	53
3.2.3.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 & 8: #35 & #36 - EKA 19 02 05*	53
3.2.4 Βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων.....	53
3.2.4.1 Refuse derived fuel-1 & 2:#37 & #38 – EKA 19 12 10.....	54
3.2.4.2 Στερεό εναλλακτικό καύσιμο:#39-EKA 19 12 11*	54
3.2.4.3 Εναλλακτική πρώτη ύλη:#40 – EKA 19 03 06*	54
3.2.4.4 Πριονίδι-1, 2 & 3:#41 έως #43 - EKA 03 01 04*	55
3.2.4.5 Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού:#44 – EKA 19 08 05.....	55
3.2.4.6 Απόβλητα πολουουρεθάνης:#45 –EKA 16 02 16	56
3.2.4.7 Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων:#46 – EKA 19 03 04*	56
3.2.4.8 Τέφρα πυθμένα:#47 – EKA 19 01 11*	57
3.2.4.9 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9:#48 – EKA 19 02 05*	57
3.2.4.10 Αντιψυκτικά:#49 – EKA 16 01 14*	58
3.2.5 Μονάδα Παραγωγής ενέργειας.....	58
3.2.5.1 Ρυπασμένη ξυλεία με κρεόσωτο:#50 - EKA 17 02 04*	58
3.2.5.2 Ιπτάμενη τέφρα:#51 – EKA 10 01 04*	59
3.2.5.3 Λεβητόλιθος:#52 – EKA 10 01 04*	59
3.2.6 Λοιπές βιομηχανίες.....	59
3.2.6.1 Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση:#53 & #54 - EKA 02 03 04.....	60
3.2.6.2 Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI):#55 - EKA 20 01 08	60
3.2.6.3 Σκόνη χρωμάτων:#56 - EKA 08 02 01	61
3.2.6.4 Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών:#57 – EKA 08 01 11*	61
3.2.6.5 Λάσπες μελανιών:#58-EKA 08 03 14*	62
3.2.6.6 Πλαστικές συσκευασίες:#59 - EKA 15 01 02.....	63
3.2.6.7 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10:#60 - EKA 19 02 05*	64
3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	65
3.3.1 Προκατεργασία εργαστηριακών δειγμάτων.....	65
3.3.2 Προσδιορισμός υγρασίας με απόσταξη	67

3.3.3 Στερεό υπόλειμμα.....	68
3.3.4 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτική εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES).....	68
3.3.5 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα	69
3.3.7 Τέφρα.....	70
3.3.8 Ανώτερα θερμογόνο δύναμη	70
3.3.9 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition)	71
3.3.10 Ανίχνευση Οργανικών Ουσιών με Αέριο Χρωματογράφο με Ανιχνευτή Μάζας (GC-MS).....	72
3.3.11 Ανίχνευση Ανόργανων Ουσιών με περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD).....	72
3.3.12 Προσδιορισμός αυτοθέρμανσης	73
3.3.13 Προσδιορισμός αντιδρασιμότητας αποβλήτων	74
3.3.13.1 Screening test αντιδρασιμότητας.....	75
3.3.13.2 Ποιοτικός προσδιορισμός εκλυόμενων αερίων	75
3.3.13.3 Ποσοτικός προσδιορισμός εκλυόμενου όγκου	77
Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού αποβλήτων.....	79
4.1 Εισαγωγή	79
4.2 Χαρακτηρισμός αποβλήτων διυλιστηρίου πετρελαίου και εξόρυξης πετρελαίου.....	79
4.2.1 Εξαντλημένοι καταλύτες – ΕΚΑ 16 08 02* ή 16 08 07*	79
4.2.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις & Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο– ΕΚΑ 06 06 02* & 05 01 12*.....	81
4.2.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων- ΕΚΑ 07 01 08*	83
4.2.5 Λάσπες και απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν πετρέλαιο-ΕΚΑ 01 05 05*	83
4.3 Χαρακτηρισμός αποβλήτων βιομηχανίας αλουμινίου	84
4.3.1. Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-ΕΚΑ 19 02 05*	84
4.3.3 Φίλτρα ψυχρής έλασης & Φίλτρα θερμής έλασης – ΕΚΑ 15 02 02*	86
4.3.4 Ξαφρίσματα/σκωρίες από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου – ΕΚΑ 10 03 15*	86
4.3.5 Σκόνη επεξεργασίας αερίων – ΕΚΑ 10 03 23*	87
4.4 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδες κατεργασίας μετάλλων.....	88
4.4.1 Απόβλητα λείανσης μετάλλων - ΕΚΑ 12 01 20*.....	88
4.4.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7&8 - ΕΚΑ 19 02 05*	88
4.5 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων	89
4.5.1 Refuse derived fuel – ΕΚΑ 19 12 10 & Στερεό εναλλακτικό καύσιμο-ΕΚΑ 19 12 11*	89
4.5.2 Εναλλακτική πρώτη ύλη – ΕΚΑ 19 03 06*	90
4.5.3 Πριονίδι – ΕΚΑ 03 01 04*	90
4.5.4 Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού – ΕΚΑ 19 08 05	91
4.5.5 Απόβλητα πολυουρεθάνης – ΕΚΑ 16 02 16	91
4.5.6 Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων – ΕΚΑ 19 03 04*	92
4.5.7 Τέφρα πυθμένα – ΕΚΑ 19 03 04*	92

4.5.8 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 -19 02 05*	93
4.5.9 Αντιψυκτικά – ΕΚΑ 16 01 14*	93
4.6.1 Ρυπασμένη ξυλεία με κρεόσωτο - ΕΚΑ 17 02 04*	94
4.6.2 Λεβητόλιθος – ΕΚΑ 10 01 04* και Ιπτάμενη τέφρα – ΕΚΑ 10 01 04*	94
4.7 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδα παραγωγής τσιγάρων	95
4.7.1 Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1&2 - ΕΚΑ 02 03 04	95
4.8 Χαρακτηρισμός αστικών αποβλήτων	95
4.8.1 Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)-ΕΚΑ 20 01 08.....	95
4.9 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας.....	96
4.9.1 Σκόνη χρωμάτων - ΕΚΑ 08 02 01/Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών - ΕΚΑ 08 01 11* / Λάσπες μελανιών – ΕΚΑ 08 03 14* / Πλαστικές συσκευασίες – ΕΚΑ 15 01 02.....	96
4.9.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10-ΕΚΑ 19 02 05*	97
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα Αυτοθέρμανσης αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων	98
5.1 Εισαγωγή	98
5.2 Μεθοδολογία	98
5.3.1 Αποτελέσματα αποβλήτων διυλιστηρίων	100
5.3.1.1 Εξαντλημένοι καταλύτες	100
5.3.1.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις & οξέα περιέχοντα πετρέλαιο.....	106
5.3.1.3 Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη - ΕΚΑ 13 05 02* / Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας - ΕΚΑ 19 02 05* / Λάσπη βιολογικού καθαρισμού - ΕΚΑ 19 08 11*	109
5.3.1.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων- ΕΚΑ 07 01 08*	110
5.3.1.5. Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο- ΕΚΑ 01 05 05*	111
5.3.2 Αποτελέσματα βιομηχανιών επεξεργασίας αλουμινίου	112
5.3.2.1 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας.....	112
5.3.2.2 Απόβλητα φίλτρων, φίλτρα ψυχρής και θερμής έλασης	114
5.3.2.3 Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου και σκόνη επεξεργασίας αερίων	116
5.3.3 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες κατεργασίας μετάλλων.....	117
5.3.4 Αποτελέσματα αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων	118
5.3.5 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες παραγωγής ενέργειας	121
5.3.6 Αποτελέσματα εταιρειών παραγωγής τσιγάρων.....	122
5.3.7 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας.....	122
5.4.1 Επίδραση θερμοκρασίας	124
5.4.2. Επίδραση κοκκομετρίας.....	125
5.4.3. Επίδραση υγρασίας.....	127
5.4.4 Επίδραση αδρανούς υλικού.....	128
5.5 Συμπεράσματα 5 ^{ου} Κεφαλαίου.....	130
Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα Έκλυσης αερίων & Αντιδρασιμότητας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων	134
6.1 Εισαγωγή	134

6.2 Μεθοδολογία	134
6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων αντιδρασιμότητας.....	137
6.4 Αποτελέσματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού αερίων έκλυσης.....	139
6.4.1 Επίδραση νερού στην έκλυση αερίων	139
6.4.1.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20°C με H ₂ O	139
6.4.1.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35°C-H ₂ O	143
6.4.2 Επίδραση HCl 1M στην έκλυση αερίων	147
6.4.2.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20 °C-HCl	147
6.4.2.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C-HCl	150
6.4.3 Επίδραση διαλύματος CH ₃ COOH 1M στην έκλυση αερίων	154
6.4.3.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20°C-CH ₃ COOH.....	154
6.4.3.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C-CH ₃ COOH.....	158
6.4.4 Επίδραση διαλύματος NaOH 1M στην έκλυση αερίων	162
6.4.4.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20 °C-NaOH	162
6.4.4.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C – NaOH	165
6.5 Συμπεράσματα 6 ^{ου} κεφαλαίου.....	170
Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα.....	177
Κεφάλαιο 8. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	183
Βιβλιογραφία.....	184

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2. 1 Απαιτήσεις μεθόδων.....	36
Πίνακας 2. 2 Κριτήρια ταξινόμησης σύμφωνα με τα UN Recommendation και τον Κανονισμό CLP	36
Πίνακας 3. 1 Κατάλογος αποβλήτων	41
Πίνακας 3. 2 Τυπικές ποσότητες αποβλήτων δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου	51
Πίνακας 3. 3 Πρότυπα ανάλυσης αποβλήτων.....	65
Πίνακας 3. 4 Είδη αερίων που ταυτοποιήθηκαν	76
Πίνακας 3. 5 Χαρακτηριστικά μετρούμενων αερίων.....	76
Πίνακας 4. 1 Χημική ανάλυση εξαντλημένων καταλυτών-1 έως 11, (απόβλητα #1-#11)	80
Πίνακας 4. 2 Χημική ανάλυση αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις (απόβλητα #12 & #13) και οξέων περιέχοντα πετρέλαιο (#14)	81
Πίνακας 4. 3 Χημική ανάλυση αφυδατωμένης πετρελαιοειδούς λάσπης (#15), λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-1 (#16) και λάσπης βιολογικού καθαρισμού (#17)	82
Πίνακας 4. 4 Χημική ανάλυση ιζήματος πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων 1 &2 (απόβλητα #18 και #19).....	83
Πίνακας 4. 5 Χημικά ανάλυσης λάσπης του αποβλήτου «λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο (απόβλητο #20).....	83
Πίνακας 4. 6 Χημική ανάλυση λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας-2 έως 6, από τη βιομηχανία αλουμινίου (απόβλητα #21-#25).....	84
Πίνακας 4. 7 Χημική ανάλυση αποβλήτων φίλτρων από την διαδικασία τους έλασης αλουμινίου	85
Πίνακας 4. 8 Χημικές αναλύσεις για απόβλητα φίλτρων ψυχρής (απόβλητο #28) και θερμής έλασης (απόβλητο #29) ..	86
Πίνακας 4. 9 Χημικές αναλύσεις ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου -1 & 2 (απόβλητο #30 και απόβλητο #31)	87
Πίνακας 4. 10 Χημικές αναλύσεις σκόνης επεξεργασίας-1&2 (απόβλητο #32 & #33).....	87
Πίνακας 4. 11 Χημικές αναλύσεις σε απόβλητα λείανσης μετάλλων (απόβλητο #34)	88
Πίνακας 4. 12 Χημικές αναλύσεις λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 & 8 από μονάδες κατεργασίας μετάλλων (απόβλητο #35 & #36).....	89
Πίνακας 4. 13 Χημικές αναλύσεις των refuse derived fuel (απόβλητο #37, #38) και στερεού εναλλακτικού καυσίμου (απόβλητο #39).....	89
Πίνακας 4. 14 Χημικές αναλύσεις της στερεής εναλλακτικής πρώτης ύλης (απόβλητο #40).....	90
Πίνακας 4. 15 Χημικές αναλύσεις του πριονιδιού (απόβλητο #41-#43)	90
Πίνακας 4. 16 Χημικές αναλύσεις ξηρής λάσπης βιολογικού καθαρισμού (απόβλητο #44).....	91
Πίνακας 4. 17 Χημικές αναλύσεις αποβλήτου πολουρεθάνης (απόβλητο #45)	91
Πίνακας 4. 18 Χημικές αναλύσεις στερεού αποβλήτου από την επεξεργασία αερίων (απόβλητο #46).....	92
Πίνακας 4. 19 Χημικές αναλύσεις τέφρας πυθμένα (απόβλητο #47)	92
Πίνακας 4. 20 Χημικές αναλύσεις λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 (απόβλητο #48)	93
Πίνακας 4. 21 Χημικές Αναλύσεις αντιψυκτικών (απόβλητο #49)	93
Πίνακας 4. 22 Χημικές αναλύσεις ρυπασμένης ξυλείας με κρεόσωτο (απόβλητο #50).....	94
Πίνακας 4. 23 Χημικές αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας (απόβλητο #51) και λεβητόλιθου (απόβλητο #52)	94

Πίνακας 4. 24 Χημικές αναλύσεις σε τσιγάρα ακατάλληλα για κατανάλωση-1 &2 (απόβλητα #53 & #54).....	95
Πίνακας 4. 25 Χημικές αναλύσεις ζυμώσιμου κλάσματος αστικών αποβλήτων-1&2, (απόβλητο #55).....	96
Πίνακας 4. 26 Χημικές αναλύσεις για τα απόβλητα: σκόνη χρωμάτων (#56), απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών (#57), λάσπες μελανιών (#58) και πλαστικές συσκευασίες (#59).....	96
Πίνακας 4. 27 Χημικές αναλύσεις λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-10 (απόβλητο #60).....	97
Πίνακας 5. 1 Αυτοθέρμανση αποβλήτων ανά ΕΚΑ και τύπο καταχώρισης 53 βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, όπου Ar: As received, Sr: size reduction και D: drying.....	130
Πίνακας 6. 1 Πίνακας αντιδρασιμότητας αποβλήτων κατά την ανάμειξη τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH ₃ COOH και NaOH.....	137
Πίνακας 6. 2 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με H ₂ O στους 20°C.	139
Πίνακας 6. 3 Έκλυση αερίου (L/ kg) στους 20 °C παρουσία H ₂ O στις 7 h και 120 h.....	141
Πίνακας 6. 4 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με H ₂ O στους 35°C.	143
Πίνακας 6. 5 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 35°C παρουσία H ₂ O στις 7h και 120h.....	144
Πίνακας 6. 6 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με HCl στους 20 °C.....	147
Πίνακας 6. 7 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 20 °C παρουσία HCl στις 7 h και 120 h.....	148
Πίνακας 6. 8 Ταυτοποίηση αερίων (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με HCl στους 35 °C.	151
Πίνακας 6. 9 Έκλυση αερίου (L/ kg) στους 35 °C παρουσία HCl στις 7 h και 120 h.....	152
Πίνακας 6. 10 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με CH ₃ COOH στους 20 °C.	154
Πίνακας 6. 11 Έκλυση αερίου (L/Kg) στους 20 °C παρουσία CH ₃ COOH στις 7 h και 120 h.....	156
Πίνακας 6. 12 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με CH ₃ COOH στους 35 °C.	158
Πίνακας 6. 13 Έκλυση αερίου (L Kg) στους 35 °C παρουσία CH ₃ COOH στις 7 h και 120 h.....	159
Πίνακας 6. 14 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με NaOH στους 20 °C.	162
Πίνακας 6. 15 Έκλυση αερίου (L kg) στους 20 °C παρουσία NaOH στις 7 h και 120 h.....	163
Πίνακας 6. 16 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H ₂ , CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S και Cl ₂) ανά απόβλητο με NaOH στους 35 °C.....	166
Πίνακας 6. 17 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 35 °C παρουσία NaOH στις 7 και 120 h.....	167
Πίνακας 6. 18 Πίνακας αντιδρασιμότητας αποβλήτων στους 20°C.....	170

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1. 1 Ιεράρχηση επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων	5
Εικόνα 1. 2 Η παραγωγή ενέργειας από απόβλητα στην ιεράρχηση [6].....	8
Εικόνα 1. 3 Ποσοστά υποκατάστασης (2014) και εκτιμώμενη αύξηση ΕΕ[16].....	13
Εικόνα 1. 4 Εκτιμώμενα οφέλη για μέση υποκατάσταση ΕΕ 60%[16]	14
Εικόνα 1. 5 Πρώτες ύλες από απόβλητα και οι πηγές τους [15].....	17
Εικόνα 1. 6 Απόβλητα ακατάλληλα για συναποτέφρωση από την βιομηχανία τσιμέντου [15]	18
Εικόνα 1. 7 Διάγραμμα ροής αποδοχής / απόρριψης AFR [15]	19
Εικόνα 1. 8 Παραγωγή αποβλήτων ανά οικονομική δραστηριότητα (2018) [21]	20
Εικόνα 1. 9 Παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων, 2010,2018, ως % του συνόλου [21].....	21
Εικόνα 1. 10 Επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων 2018, σε εκατομμύρια τόνους[21].....	22
Εικόνα 1. 11 Επεξεργασία ΕΑ, κιλά ανά κάτοικο, 2014 [21].....	23
Εικόνα 2. 1 Προβλήματα λιμανιού πριν και μετά την έκρηξη - Λίβανος Αύγουστος 2020.....	24
Εικόνα 2. 2 Deepwater Horizon oil spill – Κόλπος του Μεξικού Απρίλιος 2010	25
Εικόνα 2. 3 Ατύχημα σε εγκατάσταση διαχείρισης αποβλήτων όταν απόβλητο αντέδρασε με νερό- Cannock της Αγγλίας – Σεπτέμβριος 2006	27
Εικόνα 2. 4 Κριτήρια ταξινόμησης αυτοθερμαινόμενων ουσιών κατά CLP & ADR.....	28
Εικόνα 2. 5 Συσκευή αυτοθέρμανσης.....	30
Εικόνα 2. 6 Θερμική συμπεριφορά σκόνης σε ισοθερμικό φούρνο.....	30
Εικόνα 2. 7 Συνεισφορά φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών στο θερμοκρασιακό προφίλ ενός αποθηκευμένου σωρού αποβλήτων [47].....	33
Εικόνα 2. 8 Κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα αέρια	35
Εικόνα 2. 9 Συνδεσμολογία προχοΐδας.....	38
Εικόνα 2. 10 Σχηματική διάταξη για το UN test N.5 με χοάνη σταγόνας (1), κωνική φιάλη (2), σύνδεση μεταξύ δοχείου αντίδρασης και σταθμικού τμήματος (3), συνδεδεμένες φιάλες (4) και ζυγός (5).[57].....	38
Εικόνα 2. 11 Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PMMA cell)[60]	39
Εικόνα 3. 1 Διαδικασία προκατεργασίας εργαστηριακού δείγματος.....	66
Εικόνα 3. 2 Χειροκίνητος διαχωρισμός, τετρατεμαχιστής με μεταβλητά και σταθερά ανοίγματα	67
Εικόνα 3. 3 Μύλος κοπής (mill) και δισκόμυλος	67
Εικόνα 3. 4 Συσκευή αυτόματης σύντηξης.....	68
Εικόνα 3. 5 Ιοντικός χρωματογράφος.....	69
Εικόνα 3. 6 Κλίβανος αποτέφρωσης.....	70
Εικόνα 3. 7 Θερμιδόμετρο	71
Εικόνα 3. 8 Συσκευή XRD	72
Εικόνα 3. 9 Συσκευή αυτοθέρμανσης και κυβικός δειγματοφορέας των 100 mm	73
Εικόνα 3. 10 Παράδειγμα αυτοθερμαινόμενης ουσίας	74
Εικόνα 3. 11 Διάταξη ποιοτικού προσδιορισμού εκλυόμενων αερίων	75

Εικόνα 3. 12 Πειραματική διάταξη για ποσοτικό προσδιορισμό εκλυόμενων αερίων ‘κλικογράφος’	78
Εικόνα 3. 13 α) Διάγραμμα όγκου- χρόνου και β) ρυθμού παραγωγής όγκου ανά kg αποβλήτου	78

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 5. 1 Διαδικασία χαρακτηρισμού αυτοθερμαινόμενων αποβλήτων	99
Σχήμα 5. 2 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #1	100
Σχήμα 5. 3 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #2	100
Σχήμα 5. 4 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #4	101
Σχήμα 5. 5 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-1.....	101
Σχήμα 5. 6 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-2.....	102
Σχήμα 5. 7 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-4.....	102
Σχήμα 5. 8 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #6	103
Σχήμα 5. 9 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #7	103
Σχήμα 5. 10 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #8	104
Σχήμα 5. 11 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #9	104
Σχήμα 5. 12 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-6	104
Σχήμα 5. 13 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-7	105
Σχήμα 5. 14 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #3	106
Σχήμα 5. 15 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #5	106
Σχήμα 5. 16 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #10	106
Σχήμα 5. 17 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #11	106
Σχήμα 5. 18 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #12	107
Σχήμα 5. 19 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #13	107
Σχήμα 5. 20 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #14	107
Σχήμα 5. 21 Ορυκτολογική σύσταση του αποβλήτου που περιέχει επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-2.....	108
Σχήμα 5. 22 Ορυκτολογική σύσταση του αποβλήτου « οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	108
Σχήμα 5. 23 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #15	109
Σχήμα 5. 24 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #16	109
Σχήμα 5. 25 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #17	109
Σχήμα 5. 26 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #18	110
Σχήμα 5. 27 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #19	110
Σχήμα 5. 28 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #20	111
Σχήμα 5. 29 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #21	112
Σχήμα 5. 30 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #22	112
Σχήμα 5. 31 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #23	113
Σχήμα 5. 32 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #24	113
Σχήμα 5. 33 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #25	113
Σχήμα 5. 34 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #26	114
Σχήμα 5. 35 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #27	114
Σχήμα 5. 36 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #28	115

Σχήμα 5. 37 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #29	115
Σχήμα 5. 38 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #30	116
Σχήμα 5. 39 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #32	116
Σχήμα 5. 40 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #34	117
Σχήμα 5. 41 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #35	117
Σχήμα 5. 42 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #36	117
Σχήμα 5. 43 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #44	118
Σχήμα 5. 44 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #55	118
Σχήμα 5. 45 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #37	118
Σχήμα 5. 46 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #38	118
Σχήμα 5. 47 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #41	119
Σχήμα 5. 48 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #42	119
Σχήμα 5. 49 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #43	119
Σχήμα 5. 50 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #38	120
Σχήμα 5. 51 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #40	120
Σχήμα 5. 52 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #45	120
Σχήμα 5. 53 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #47	120
Σχήμα 5. 54 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #50	121
Σχήμα 5. 55 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #51	121
Σχήμα 5. 56 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #52	121
Σχήμα 5. 57 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #53	122
Σχήμα 5. 58 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #5	122
Σχήμα 5. 59 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #56	123
Σχήμα 5. 60 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #59	123
Σχήμα 5. 61 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #60	123
Σχήμα 5. 62 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #22	124
Σχήμα 5. 63 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #54	124
Σχήμα 5. 64 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #1	124
Σχήμα 5. 65 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #2.....	126
Σχήμα 5. 66 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #23.....	126
Σχήμα 5. 67 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #54.....	126
Σχήμα 5. 68 Επίδραση υγρασίας στην αυτοθέρμανση.....	127
Σχήμα 5. 69 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #1	128
Σχήμα 5. 70 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #2	128
Σχήμα 5. 71 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #22	129
Σχήμα 6. 1 Διαδικασία εκτίμησης αντιδρασιμότητας αποβλήτων και έκλυσης αερίων αποβλήτων κατά την ανάμιξή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH ₃ COOH και NaOH.	136
Σχήμα 6. 2 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με H ₂ O, στους 20°C	142

Σχήμα 6. 3 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με H ₂ O, στους 35°C	146
Σχήμα 6. 4 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με HCl στους 20°C.....	149
Σχήμα 6. 5 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με HCl στους 35°C.....	153
Σχήμα 6. 6 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με CH ₃ COOH στους 20°C	157
Σχήμα 6. 7 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με CH ₃ COOH στους 35°C	161
Σχήμα 6. 8 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με NaOH στους 20°C.....	165
Σχήμα 6. 9 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με NaOH στους 35°C.....	169

Κεφάλαιο 1. Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων και νομοθετικό πλαίσιο

1.1 Νομοθετικό Πλαίσιο

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

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

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

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

Επεξεργασία χαρακτηρίζεται το σύνολο των εργασιών ανάκτησης ή διάθεσης, στις οποίες περιλαμβάνεται η προετοιμασία πριν από την ανάκτηση ή τη διάθεση. [1]

Επικίνδυνα (EA) χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που εμφανίζουν μια ή περισσότερες από τις ιδιότητες HP1-HP15 που περιγράφονται στη συνέχεια, βάσει του κανονισμού 1357/2014 της Επιτροπής και του κανονισμού 2017/997 του Συμβουλίου, που τέθηκε σε εφαρμογή στις 5 Ιουλίου 2018. Οι κανονισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης εφαρμόζονται άμεσα στα κράτη μέλη χωρίς να μεταφερθούν στην εθνική νομοθεσία.

HP1: Εκρηκτικά

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

HP2: Οξειδωτικά

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

HP3: Εύφλεκτα

— εύφλεκτα υγρά απόβλητα: υγρά απόβλητα που έχουν σημείο ανάφλεξης όχι πάνω από 60 °C ή απόβλητα πετρελαίου εσωτερικής καύσης, πετρελαίου ντίζελ ή ελαφρών πετρελαίων θέρμανσης που έχουν σημείο ανάφλεξης > 55 °C και ≤ 75 °C

— εύφλεκτο πυροφορικό υγρό και στερεά απόβλητα: στερεά ή υγρά απόβλητα που, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να αναφλεγούν εντός πέντε λεπτών από την επαφή με αέρα

— εύφλεκτα στερεά απόβλητα: στερεά απόβλητα που είναι άμεσα δυνατό να καούν ή μπορούν να προκαλέσουν ή να συμβάλουν σε ανάφλεξη λόγω τριβής·

— εύφλεκτα αέρια απόβλητα: αέρια απόβλητα που είναι αναφλέξιμα στον αέρα σε θερμοκρασία 20 °C και σταθερή πίεση 101,3 kPa·

— απόβλητα που αντιδρούν με το νερό: απόβλητα που, σε επαφή με το νερό, εκλύουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες·

— άλλα εύφλεκτα απόβλητα: εύφλεκτα αερολύματα, εύφλεκτα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα, εύφλεκτα οργανικά υπεροξειδία και εύφλεκτα αυτοαντιδρώντα απόβλητα.

HP4: Ερεθιστικά — ερεθισμός του δέρματος και οφθαλμική βλάβη

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

HP5: Ειδικής τοξικότητας στα όργανα-στόχους (ΕΤΟΣ)/Τοξικότητα από αναρρόφηση

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

HP6: Οξείας τοξικότητας

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

HP7: Καρκινογόνα

Απόβλητα που προκαλούν καρκίνο ή αυξάνουν τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου.

HP8: Διαβρωτικά

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

HP9: Μολυσματικά

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

HP10: Τοξικά για την αναπαραγωγή

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

HP11: Μεταλλαξιογόνα

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

HP12: Εκλύονται αέρια οξείας τοξικότητας

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

HP13: Ευαισθητοποιητικά

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

HP14: Οικοτοξικά

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

HP15: Απόβλητα ικανά να επιδείξουν μια επικίνδυνη ιδιότητα που αναφέρεται ανωτέρω, που δεν είναι άμεσα εμφανής στο αρχικό απόβλητο[1],[2],[3]

1.1.1 Κατηγοριοποίηση - Κατάλογος αποβλήτων

Τα υλικά που μπορούν να προκύψουν από κάποια παραγωγική διαδικασία και θεωρούνται απόβλητα συμπεριλαμβάνονται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων – ΕΚΑ. Ο ΕΚΑ περιλαμβάνει επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση και τη σύνθεση των αποβλήτων. Είναι δεσμευτικός όσον αφορά στον προσδιορισμό των αποβλήτων που πρέπει να θεωρούνται επικίνδυνα απόβλητα. Κάποια απόβλητα μπορούν να θεωρηθούν ως επικίνδυνα, ακόμη κι αν δεν περιλαμβάνονται ως τέτοια στον κατάλογο αποβλήτων, εφόσον εμφανίζουν μία ή περισσότερες από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την επικινδυνότητά τους. [1]

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

Οι κατηγορίες δραστηριοτήτων είναι οι παρακάτω:

- 01.** Απόβλητα που προκύπτουν, από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών
- 02.** Απόβλητα από γεωργία, κηπευτική, υδατοκαλλιέργεια, δασοκομία, θήρα και αλιεία, προετοιμασία και επεξεργασία τροφίμων
- 03.** Απόβλητα από την κατεργασία ξύλου και την παραγωγή ταμπλάδων και επίπλων, καθώς και πολτού χαρτιών και χαρτονιών
- 04.** Απόβλητα από τις βιομηχανίες δέρματος, γούνας και υφαντουργίας
- 05.** Απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα
- 06.** Απόβλητα από ανόργανες χημικές διεργασίες
- 07.** Απόβλητα από οργανικές χημικές διεργασίες
- 08.** Απόβλητα από την παραγωγή, διαμόρφωση, προμήθεια και χρήση επικαλύψεων (χρώματα, βερνίκια και σμάλτο υάλου), κολλών, στεγνωτικών και τυπογραφικών μελανιών εκτύπωσης
- 09.** Απόβλητα από τη φωτογραφική βιομηχανία
- 10.** Απόβλητα από θερμικές επεξεργασίες
- 11.** Απόβλητα από τη χημική επιφανειακή επεξεργασία και την επικάλυψη μετάλλων και άλλων υλικών, υδρομεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων
- 12.** Απόβλητα από τη μορφοποίηση και τη φυσική και χημική επιφανειακή επεξεργασία μετάλλων και πλαστικών

13. Απόβλητα ελαίων και απόβλητα υγρών καυσίμων (εκτός βρώσιμων ελαίων 05 και 12)
14. Απόβλητα από οργανικούς διαλύτες, ψυκτικές ουσίες και προωθητικά (εκτός 07 και 08)
15. Απόβλητα από συσκευασίες, απορροφητικά υλικά, υφάσματα σκουπίσματος, υλικά φίλτρων και προστατευτικό ρουχισμό
16. Απόβλητα μη προδιαγραφόμενα στον κατάλογο
17. Απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (περιλαμβάνεται χώμα εκσκαφής από ρυπασμένες τοποθεσίες)
18. Απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη ανθρώπων ή ζώων ή από σχετικές έρευνες (εξαιρούνται απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)
19. Απόβλητα από τις μονάδες διαχείρισης αποβλήτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εκτός σημείου παραγωγής και την προετοιμασία ύδατος προοριζομένου για κατανάλωση από τον άνθρωπο και ύδατος για βιομηχανική χρήση
20. Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα), περιλαμβανομένων μερών χωριστά συλλεγόντων.

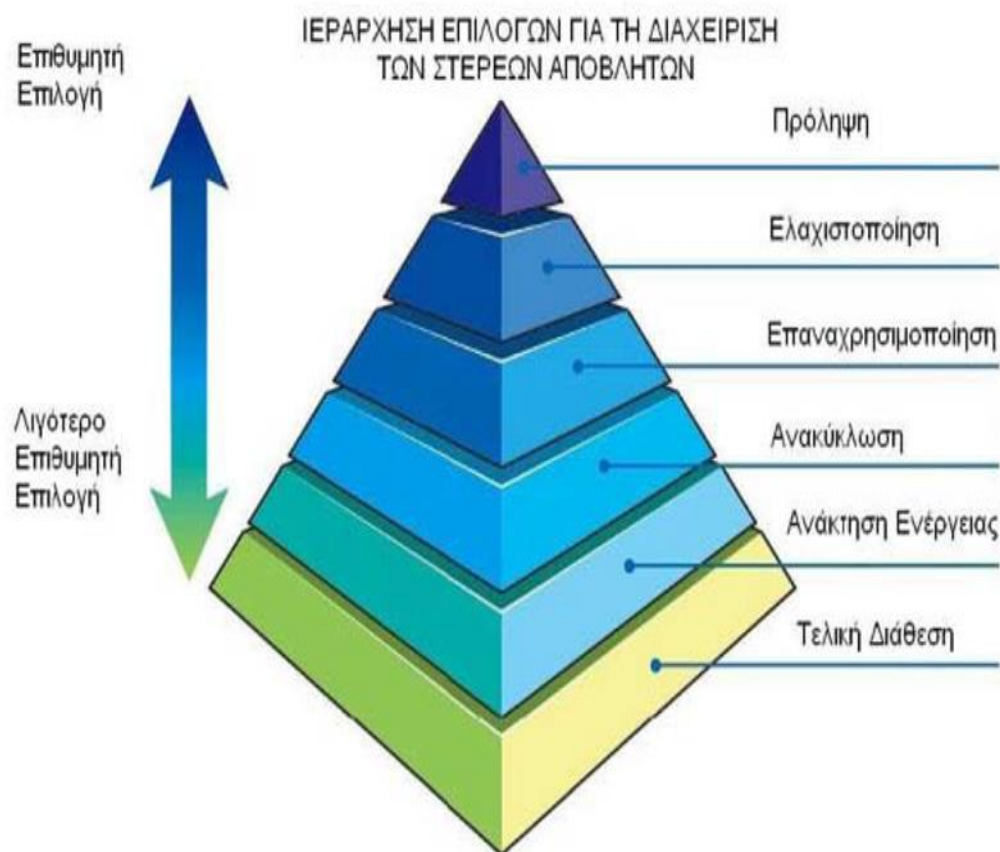
Οι διάφορες κατηγορίες αποβλήτων του καταλόγου προσδιορίζονται πλήρως με τον εξαψήφιο κωδικό για το απόβλητο και τους αντίστοιχους διψήφιους και τετραψήφιους κωδικούς για τους τίτλους των κεφαλαίων. Τα απόβλητα του ΕΚΑ που θεωρούνται επικίνδυνα σημειώνονται με αστερίσκο όπως ορίζει η οδηγία. [4] Ωστόσο, για την ολοκληρωμένη ταξινόμηση των αποβλήτων, λαμβάνεται υπόψη το είδος της καταχώρισης του. Τα είδη των καταχωρίσεων είναι:

- **Απόλυτες καταχωρίσεις επικίνδυνων αποβλήτων – Absolute Hazardous entry (AH):** Τα απόβλητα επισημαίνονται με αστερίσκο και θεωρούνται χωρίς περαιτέρω μελέτη επικίνδυνα. Ωστόσο, για την εκτίμηση των επικίνδυνων ιδιοτήτων απαιτείται αξιολόγηση.
- **Απόλυτες καταχωρίσεις μη επικίνδυνων αποβλήτων - Absolute Non Hazardous entry (ANH):** Τα απόβλητα που αντιστοιχίζονται σε απόλυτες καταχωρίσεις μη επικίνδυνων αποβλήτων είναι μη επικίνδυνα χωρίς περαιτέρω αξιολόγηση.
- **Κατοπτρικές καταχωρίσεις- Mirror Hazardous or Mirror Non Hazardous entry (MH or MNH):** Η συγκεκριμένη κατηγορία αποβλήτων περιλαμβάνει εναλλακτικές καταχωρίσεις. Για την ταξινόμηση του αποβλήτου είναι απαραίτητη η περαιτέρω αξιολόγησή του. [5]

1.1.2 Ιεράρχηση στη διαχείριση αποβλήτων

Η κατευθυντήρια αρχή για τη διασφάλιση ενός συστήματος βιώσιμης διαχείρισης αποβλήτων είναι η ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης. Βασικός της στόχος είναι να καθοριστεί μία σειρά προτεραιότητας, η οποία θα περιορίζει στο ελάχιστο τις περιβαλλοντικές συνέπειες και θα βελτιστοποιεί την αποδοτικότητα των πόρων στην πρόληψη και τη διαχείριση των αποβλήτων. [6]

Η λογική αυτή θέτει σε κυρίαρχη θέση την πρόληψη και την αποφυγή δημιουργίας αποβλήτων. Στις περιπτώσεις όπου η πρόληψη δεν είναι εφικτή, η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των αποβλήτων είναι οι μέθοδοι που προτιμώνται έναντι των τεχνικών που δεν οδηγούν σε ανάκτηση ενέργειας ή υλικών όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1. 1 Ιεράρχηση επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων

Πρόληψη/Ελαχιστοποίηση

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

Προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση

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

Ανακύκλωση

Ως ανακύκλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε εργασία ανάκτησης με την οποία τα απόβλητα μετατρέπονται εκ νέου σε υλικά, ουσίες ή προϊόντα που προορίζονται να εξυπηρετήσουν είτε τον αρχικό τους σκοπό είτε

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

Ανάκτηση

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

Διάθεση

Οποιαδήποτε εργασία δεν συνιστά ανάκτηση, ακόμη κι αν έχει ως δευτερογενή συνέπεια την ανάκτηση ουσιών ή ενέργειας, αποτελεί τεχνική διάθεσης αποβλήτων. Προϋπόθεση ορθής και ασφαλούς διάθεσης αποτελεί η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Ειδικότερα, η διασφάλιση του παράγοντα αυτού συνεπάγεται τη λήψη αναγκαίων μέτρων προκειμένου να μη δημιουργείται κίνδυνος για το νερό, τον αέρα, το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα, να μην προκαλείται όχληση από θόρυβο ή οσμές και να μην επηρεάζεται δυσμενώς το φυσικό τοπίο και οι τοποθεσίες ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. [7], [1]

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

Εργασίες ανάκτησης

- R 1** Χρήση κυρίως ως καύσιμο ή ως άλλο μέσο παραγωγής ενέργειας
- R 2** Ανάκτηση/αποκατάσταση διαλυτών
- R 3** Ανακύκλωση/ανάκτηση οργανικών ουσιών που δεν χρησιμοποιούνται ως διαλύτες (συμπεριλαμβανομένης της κομποστοποίησης και άλλων διαδικασιών βιολογικού μετασχηματισμού)
- R 4** Ανακύκλωση/ανάκτηση μετάλλων και μεταλλικών ενώσεων
- R 5** Ανακύκλωση/ανάκτηση άλλων ανόργανων υλικών
- R 6** Αναγέννηση οξέων ή βάσεων
- R 7** Ανάκτηση προϊόντων που χρησιμεύουν για τη δέσμευση των ρύπων
- R 8** Ανάκτηση προϊόντων από καταλύτες
- R 9** Αναδιύλιση πετρελαίου ή άλλες επαναχρησιμοποιήσεις πετρελαίου
- R 10** Επεξεργασία σε χερσαίο χώρο από την οποία προκύπτει όφελος για τη γεωργία ή οικολογικές βελτιώσεις
- R 11** Χρήση αποβλήτων που προκύπτουν από τις εργασίες R 1 ως R 10
- R 12** Ανταλλαγή αποβλήτων για να υποβληθούν σε κάποια από τις εργασίες R 1 ως R 11

R 13 Αποθήκευση αποβλήτων εν αναμονή υποβολής σε κάποια από τις εργασίες R 1 ως R 12 (εκτός από προσωρινή αποθήκευση, εν αναμονή συλλογής, στον τόπο παραγωγής των αποβλήτων)

Εργασίες διάθεσης

- D 1** Εναπόθεση εντός ή επί του εδάφους (π.χ. χώρος υγειονομικής ταφής, κλπ.)
- D 2** Επεξεργασία σε χερσαίο χώρο (π.χ. βιοαποδόμηση υγρών αποβλήτων ή απόρριψη ιλύος στο έδαφος κλπ.)
- D 3** Έγχυση σε βάθος (π.χ. έγχυση αντλήσιμων αποβλήτων σε φρέατα, σε θόλους άλατος, ή σε φυσικά γεωλογικά ρήγματα κλπ.)
- D 4** Τελμάτωση (π.χ. έκχυση υγρών αποβλήτων ή ιλύων σε φρέατα, μικρές λίμνες ή λεκάνες κλπ.)
- D 5** Ειδικά διευθετημένοι χώροι υγειονομικής ταφής (π.χ. τοποθέτηση σε χωριστές στεγανές κυψελοειδείς κατασκευές, επικαλυμμένες και στεγανοποιημένες τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με το περιβάλλον κλπ.)
- D 6** Απόρριψη σε υδάτινο σώμα εκτός από θάλασσα/ωκεανό
- D 7** Απόρριψη σε θάλασσα/ωκεανό συμπεριλαμβανομένης της ταφής στο θαλάσσιο βυθό
- D 8** Βιολογική επεξεργασία που δεν προσδιορίζεται σε άλλη διαδικασία, από την οποία προκύπτουν τελικές ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12
- D 9** Άλλη φυσικοχημική επεξεργασία, από την οποία προκύπτουν ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12 (π.χ. εξάτμιση, ξήρανση, αποτέφρωση κλπ.)
- D 10** Αποτέφρωση στην ξηρά
- D 11** Αποτέφρωση στη θάλασσα
- D 12** Μόνιμη αποθήκευση (π.χ. τοποθέτηση κιβωτίων σε ορυχείο κλπ.)
- D 13** Ανάδευση ή ανάμιξη πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 12
- D 14** Ανασυσκευασία πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D 1 ως D 13
- D 15** Αποθήκευση εν αναμονή υποβολής σε μια από τις εργασίες D 1 ως D 14 (εκτός από προσωρινή αποθήκευση, εν αναμονή συλλογής, στον τόπο παραγωγής των αποβλήτων) [1]

Παραγωγή ενέργειας από απόβλητα

Η **παραγωγή ενέργειας από απόβλητα** είναι ένας ευρύς όρος που περιλαμβάνει διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας (παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, θερμότητας, καυσίμων) με διαφορετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και διαφορετικό δυναμικό στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Στις βασικές διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα περιλαμβάνονται η αποτέφρωση σε ειδικές εγκαταστάσεις, η αναερόβια ζύμωση βιοαποδομήσιμων αποβλήτων, η παραγωγή στερεών, υγρών και αέριων καυσίμων και η συναποτέφρωση αποβλήτων σε μονάδες καύσης. Οι διεργασίες αυτές συνεπάγονται διαφορετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο και κατέχουν διαφορετική θέση στη σειρά προτίμησης τεχνικής διαχείρισης (ιεράρχηση) (Εικόνα 1.1).

Ουσιαστικά, οι διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα περιλαμβάνουν πολύ διαφορετικές εργασίες επεξεργασίας αποβλήτων, από τη «διάθεση» και την «ανάκτηση» μέχρι την «ανακύκλωση». Για

παράδειγμα, διαδικασίες όπως η αναερόβια ζύμωση, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή βιοαερίου και προϊόντων ζύμωσης, θεωρούνται εργασίες ανακύκλωσης. Αντιθέτως, η αποτέφρωση αποβλήτων με περιορισμένη ανάκτηση ενέργειας θεωρείται διάθεση.



Εικόνα 1. 2 Η παραγωγή ενέργειας από απόβλητα στην ιεράρχηση [6]

Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι η ιεράρχηση των αποβλήτων αντιπροσωπεύει σε γενικές γραμμές την προτιμώμενη περιβαλλοντική επιλογή δεδομένων των ειδικών συνθηκών κατά περίπτωση: η διάθεση, σε χώρους υγειονομικής ταφής ή μέσω αποτέφρωσης με μικρή ή μηδενική ανάκτηση ενέργειας, είναι συνήθως η λιγότερο ευνοϊκή επιλογή για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Αντιθέτως, η αποφυγή της δημιουργίας αποβλήτων, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση έχουν τις περισσότερες δυνατότητες μείωσης ανάλογων εκπομπών. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πιθανό η διάθεση ή η ανάκτηση ενέργειας να είναι προτιμότερη από την ανακύκλωση. Συνεπώς, για ορισμένες ειδικές ροές αποβλήτων, η επίτευξη του βέλτιστου περιβαλλοντικού αποτελέσματος, οικονομικής βιωσιμότητας και τεχνικής εφικτότητας μπορεί να συνεπάγεται παρέκκλιση από τη σειρά προτεραιότητας της ιεράρχησης. [6]

Για παράδειγμα, η ανακύκλωση χαρτιού και χαρτονιού θεωρείται η καταλληλότερη περιβαλλοντικά επιλογή, ως προς την εξοικονόμηση πρώτων υλών που απαιτεί η παραγωγή νέου χαρτιού και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, σε σχέση με το όφελος από την αποτέφρωση για παραγωγή ενέργειας. Σε περιπτώσεις όμως που το χαρτί είναι ρυπασμένο με λιπαρές ουσίες (από τρόφιμα), τότε κρίνεται λιγότερο κατάλληλη η ανακύκλωση και προτιμάται η ανάκτηση ενέργειας. Αντίστοιχα, όταν τα πλαστικά αποτελούν παράγωγα πετρελαίου οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από την ανάκτηση ενέργειας είναι πολύ υψηλότερες από οποιαδήποτε άλλη τεχνική διαχείρισης. Ωστόσο αν ληφθούν υπόψη όλα τα στάδια της ανακύκλωσης που είναι επιβαρυντικά για το περιβάλλον (διαδικασία και απόβλητα πλύσης, απορρυπαντικά, κατανάλωση νερού, διαλυτών) τότε ίσως η αποτέφρωση να παρουσιάζει μεγαλύτερο όφελος στον συνολικό κύκλο ζωής των πλαστικών. Ένα ακόμη παράδειγμα αποτελεί η απόβλητη ξυλεία. Τα απορρίμματα ξύλου περιλαμβάνουν πριονίδι, παλέτες, δοκούς και σανίδες, έπιπλα, κλπ. Τα καθαρά

απορρίμματα ξύλου μπορούν να ανακυκλωθούν σε διάφορα τελικά προϊόντα με συνολικό περιβαλλοντικό όφελος. Για τα ρυπασμένα με βαφή, συντηρητικά ή άλλα χημικά κλάσματα μειώνεται το φάσμα εφικτών εφαρμογών ανακύκλωσης, συχνά ταξινομούνται ως επικίνδυνα απόβλητα και διαχειρίζονται ανάλογα με τις αντίστοιχες οδηγίες για αποτέφρωση. Υπάρχουν εργαλεία που μπορούν να ποσοτικοποιήσουν την περιβαλλοντική επιβάρυνση και λειτουργούν συμπληρωματικά στην ιεράρχηση των τεχνικών διαχείρισης, όπως είναι η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment). Έτσι, διαρκώς πραγματοποιούνται μελέτες προκειμένου κάποια στιγμή να υπάρχει με βεβαιότητα, σε τέτοιες ροές αποβλήτων, η προτιμότερη επιλογή διαχείρισης.[8]

Οι οδηγίες της ΕΕ αποσκοπούν στο να διασφαλίσουν ότι η παραγωγή, η συλλογή και η μεταφορά επικίνδυνων αποβλήτων, καθώς επίσης η αποθήκευση και η επεξεργασία τους, διεξάγονται σε συνθήκες που παρέχουν προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, συμπεριλαμβανομένης δράσης που να διασφαλίζει την ιχνηλασιμότητα από την παραγωγή έως τον τελικό προορισμό και τον έλεγχο των επικίνδυνων αποβλήτων.[1]

1.2 Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων

Η αναγκαιότητα ορθής διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων έγκειται στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο του κλάσματος των επικίνδυνων αποβλήτων. Η έκθεση σε επικίνδυνα υλικά μπορεί να επιφέρει βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα, το έδαφος και την ατμόσφαιρα καθώς και βιοσυσσώρευση επικίνδυνων ή τοξικών ενώσεων που μπορεί να επηρεάσει τη βιωσιμότητα του οικοσυστήματος.

1.2.1 Επεξεργασία Επικίνδυνων αποβλήτων

Σκοπός της ορθής διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων είναι η μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους προκειμένου να καταστούν κατάλληλα για ασφαλή περαιτέρω επεξεργασία, αξιοποίηση ή τελική διάθεση. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας που εφαρμόζονται αποσκοπούν στη μετατροπή του αποβλήτου σε μία λιγότερο επιβλαβή μορφή, την αδρανοποίηση τοξικών συστατικών ή τη μείωση του όγκου που καταλαμβάνουν, και χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να επεξεργάζονται συγκεκριμένα είδη αποβλήτων, τον παράγοντα παραγωγής υπολειμματικού αποβλήτου, το κόστος και την επικινδυνότητα που συνεπάγεται η εφαρμογή τους. [9]

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

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

- Εξάλειψη ή μείωση της επικινδυνότητας των αποβλήτων με τη μετατροπή των εμπεριεχόμενων επικίνδυνων συστατικών σε μη επικίνδυνα.
- Μετατροπή των επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων σε άλλες ουσίες οι οποίες αν και είναι επικίνδυνες, μπορούν να υποστούν ευκολότερα περαιτέρω επεξεργασία.

- Μετατροπή των ΕΑ σε μορφές τέτοιες, ώστε να εμποδίζεται ή να ελαχιστοποιείται η απελευθέρωση ρύπων στο περιβάλλον, σε περίπτωση που τα απόβλητα αυτά οδηγηθούν σε τελική διάθεση.
- Επιλεκτική κατακράτηση επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από τα απόβλητα.
- Διαχωρισμός επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων με βάση κάποια φυσική ιδιότητα τους.
- Καταστροφή των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στα απόβλητα και συνεπαγόμενη μείωση του όγκου τους, με παράλληλη παραγωγή αερίων. [10]

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

1.2.1.1 Φυσικές / χημικές μέθοδοι

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

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

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

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

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

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

Εκχύλιση διαλυτών, εκχύλιση μέσω μεμβράνης, απαέρωση / προσρόφηση, τεχνολογίες μεμβράνης (αντίστροφη ώσμωση / ηλεκτροδιάλυση / υπερδιήθηση), υπερατμοποίηση, έκπλυση, έκπλυση αερίων / υγρών με επαφή με υγρό / υδαρείς λάσπες, UV ακτινοβολία / οζονόλυση, ιοντοεναλλαγή.

1.2.1.2 Στερεοποίηση - Σταθεροποίηση

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

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

1.2.1.3 Βιολογικές μέθοδοι

Στόχος των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας είναι η αποδόμηση των οργανικών συστατικών από μικροοργανισμούς με παράλληλη αξιοποίηση από αυτούς της εσωτερικής ενέργειας των προς αποδόμηση ενώσεων. Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων εξαρτάται από την επιλογή της κατάλληλης καθαρής ή μεικτής μικροβιακής καλλιέργειας για τις προς αποδόμηση ουσίες καθώς και από τις συνθήκες εφαρμογής της κάθε μεθόδου (θρεπτικά συστατικά, τιμές pH και θερμοκρασίας κλπ.). Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Αερόβιες και αναερόβιες. Στις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας περιλαμβάνονται η μέθοδος ενεργού ιλύος, η βιοσταθεροποίηση, τα βιολογικά φίλτρα, οι αεριζόμενες τάφροι και μικρές λίμνες σταθεροποίησης, τα χαλικοδιυλιστήρια, ενώ στις αναερόβιες η αναερόβια χώνευση στις διάφορες παραλλαγές της, όπως σε αναδεδυόμενους αντιδραστήρες ή αναερόβια φίλτρα.

1.2.1.4 Θερμικές μέθοδοι

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας πραγματοποιούνται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, στις οποίες τα ΕΑ μετατρέπονται σε αέρια ή / και στερεά κατάλοιπα. Είναι οι πλέον κατάλληλες επεξεργασίες κυρίως για ρεύματα αποβλήτων τα οποία περιέχουν συστατικά που είναι ανθεκτικά σε βιοαποδόμηση, είναι πτητικά, δεν μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια σε ΧΥΤΕΑ (χώρους υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων) ή να υποστούν αποτελεσματική επεξεργασία με άλλες μεθόδους. Κατά τις θερμικές επεξεργασίες, εκτός από την καταστροφή των επικινδύνων συστατικών, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου των αποβλήτων και είναι δυνατή η εκμετάλλευση της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας (θέρμανση, παραγωγή ατμού κ.α.). Στις τεχνολογίες αυτές ανήκουν η αποτέφρωση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η τεχνική πλάσματος, η συναποτέφρωση με συμβατικά καύσιμα. [7], [10]

1.3 Συμβατικές Τεχνικές Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων

Οι συνήθεις συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων είναι η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση. Ακόμη και οι πιο προηγμένες εγκαταστάσεις όπου εφαρμόζονται συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων οδηγούν σε εκπομπές αερίων, υδατική ρύπανση ή υπολειμματικά προϊόντα τα οποία δεν μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω διαχείριση. [11] Ακολουθεί η περιγραφή των δυο αυτών βασικών συμβατικών τεχνικών.

1.3.1 Υγειονομική ταφή

Ορίζεται ως η μέθοδος ελεγχόμενης και οργανωμένης διάθεσης αποβλήτων στο έδαφος σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ). ΧΥΤΑ χαρακτηρίζεται κάθε χώρος διάθεσης για την απόθεση των αποβλήτων επί ή εντός του εδάφους ή υπογείως, εξαιρουμένων των εγκαταστάσεων στις οποίες εκφορτώνονται τα απόβλητα με σκοπό την προετοιμασία τους για ανάκτηση χρήσιμων υλών, επεξεργασία ή διάθεση αλλού και της εναποθήκευσης αποβλήτων πριν από τη διάθεση για διάστημα μικρότερο του ενός έτους.[12]

Τα απόβλητα τοποθετούνται σε στρώσεις, συμπιέζονται και ενσωματώνονται στον χώρο ταφής. Όταν ο χώρος διάθεσης φθάσει στην τελική του χωρητικότητα, τοποθετείται τελική στρώση αδρανούς υλικού και στρώμα χώματος κατάλληλο για δενδροφύτευση – αποκατάσταση τοπίου (επίχωση). Τα υγρά απόβλητα και οι υδαρείς λάσπες πιθανόν να μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στον χώρο ταφής κατά περίπτωση.

Οι χώροι υγειονομικής ταφής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: επικίνδυνων αποβλήτων, μη επικίνδυνων αποβλήτων και αδρανών, δηλαδή αποβλήτων που δεν υφίστανται καμία σημαντική φυσική, χημική ή βιολογική μετατροπή και η οικοτοξικότητα των στραγγισμάτων τους είναι αμελητέα. Οι εγκεκριμένοι χώροι υγειονομικής ταφής είναι κατάλληλα σχεδιασμένοι ώστε να επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση των δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Σε μία εγκεκριμένη εγκατάσταση κατάλληλη για απόθεση όλων των ειδών αποβλήτων, περιλαμβανομένων των υγρών και των στερεών επικίνδυνων αποβλήτων, θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι δεν θα υπάρξει διαφυγή αυτών των υλικών ή των παραπροϊόντων τους σε αξιοποιήσιμο έδαφος ή σε επιφανειακά ύδατα μέσω έκπλυσης. Κατά κύριο λόγο, τα επικίνδυνα συστατικά θα πρέπει να απομονώνονται από τον περιβάλλοντα χώρο. Ανάλογα με τη φύση του αποβλήτου χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη υγειονομικής ταφής. Οι ελεγχόμενοι χώροι ταφής χρησιμοποιούνται για αμυδρά τοξικά ή πιθανά τοξικά απόβλητα, όπως είναι η τέφρα από αποτέφρωση αποβλήτων και η ιλύς καθαρισμού λυμάτων. Το βασικό πρόβλημα που προκύπτει από την εγκατάσταση ελεγχόμενης ταφής είναι η μόλυνση των υπόγειων υδάτων λόγω διείσδυσης των εκπλυμάτων επιβλαβών ουσιών. Οι απομονωμένοι κλειστοί χώροι ταφής προορίζονται για απόβλητα μεγάλης τοξικότητας, όπως είναι τα μολυσμένα στερεά απόβλητα με πολυχλωριωμένες διφαινυλικές ενώσεις ή υδράργυρο, ώστε η επαφή των περιεχόμενων αποβλήτων με τον περιβάλλοντα χώρο να αποτρέπεται μέσω τοιχωμάτων κατασκευασμένων από τσιμέντο και η διαφυγή εκπλύματος να είναι μηδαμινή εφόσον τα όμβρια ύδατα είναι αδύνατο να εισχωρήσουν.[11]

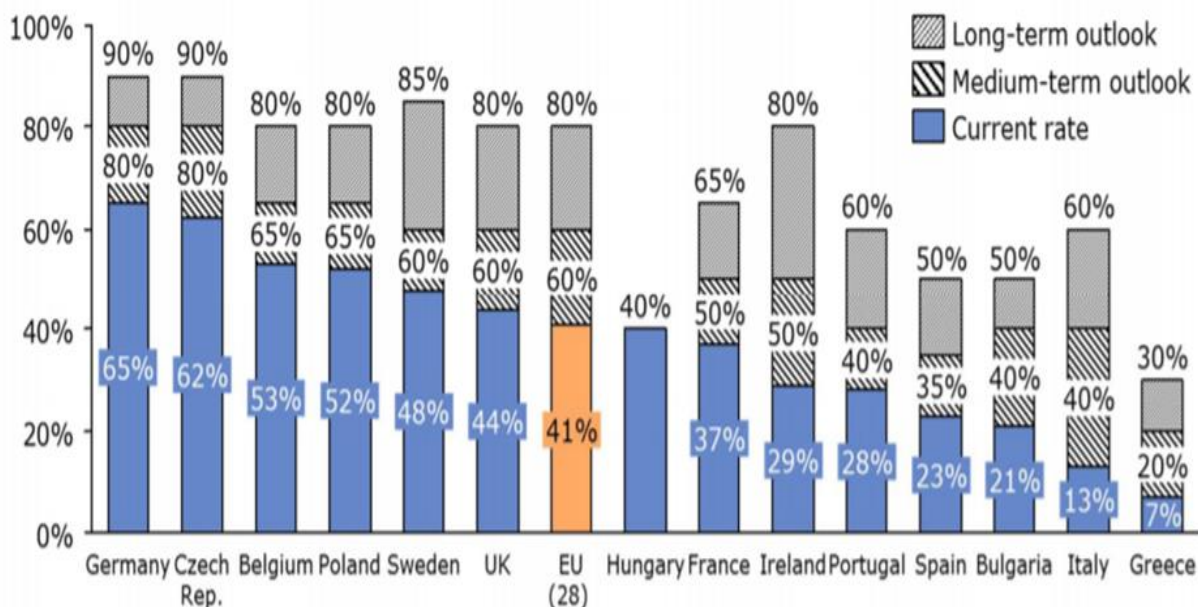
1.3.2 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση είναι μία ελεγχόμενη διεργασία οξειδωτικής μετατροπής καύσιμης στερεής ύλης σε λιγότερο ογκώδη, τοξική και επιβλαβή μορφή (τέφρα), νερό και αέρια προϊόντα περιλαμβανομένης ή όχι της ανάκτησης της θερμότητας που παράγεται. Οι τεχνικές απαιτήσεις για το σχεδιασμό, λειτουργία και επίβλεψη εγκαταστάσεων αποτέφρωσης είναι υψηλές. Αποτελεί ολοκληρωμένη μέθοδο καθώς περιλαμβάνει την προετοιμασία, την εισαγωγή και τον έλεγχο του ρεύματος τροφοδοσίας, τη διαχείριση

των αέριων και στερεών προϊόντων της καύσης. Κατά την αποτέφρωση διασπάται η πλειονότητα των περιεχόμενων επιβλαβών οργανικών συστατικών και μειώνεται κατά πολύ ο όγκος που καταλαμβάνει το απόβλητο με την μορφή αδρανούς υπολειμματικού στερεού. Το ενεργειακό περιεχόμενο του αποβλήτου είναι καθοριστικό για το σχεδιασμό και τη λειτουργία συστήματος αποτέφρωσης. Για αποτελεσματική καύση, απαιτείται επαρκής ποσότητα αέρα και επειδή δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί τέλεια ανάμιξη, παρέχεται περίσσεια αέρα προκειμένου να εξασφαλιστούν οι απαιτούμενες συνθήκες. Η παροχή αέρα όμως, αποτελώντας παράγοντα ψύξης του περιεχόμενου του αποτεφρωτήρα, αποτελεί παράμετρο που απαιτεί προσεκτική ρύθμιση. Η έκλυση αέριων εκπομπών και σωματιδίων και η διαχείριση της τέφρας ρυθμίζονται σύμφωνα με την αντίστοιχη περιβαλλοντική νομοθεσία . [13][14]

1.3.3 Μετάβαση σε εναλλακτικές τεχνικές - Συνεπεξεργασία ή συναποτέφρωση Αποβλήτων

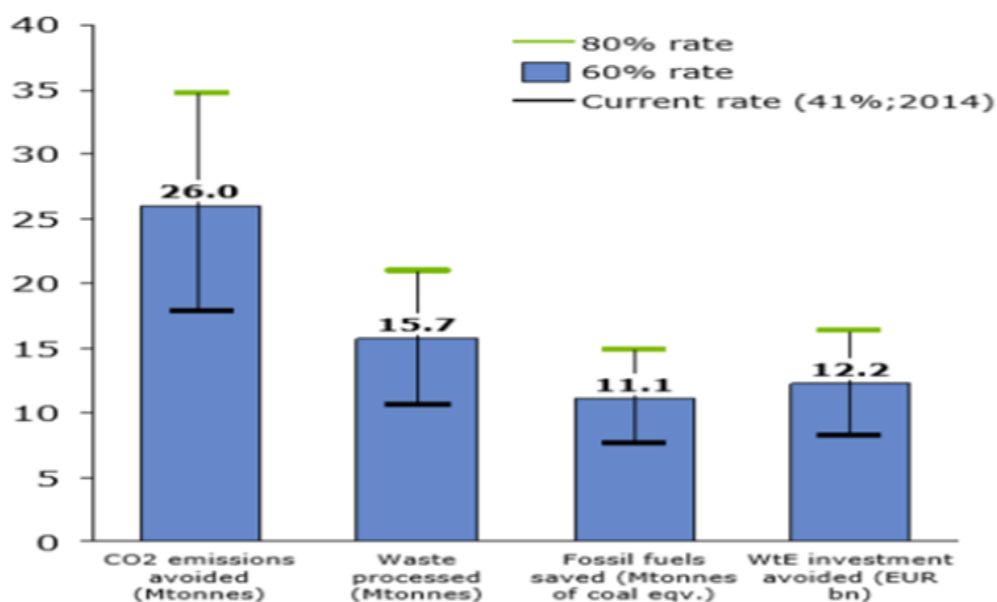
Συνεπεξεργασία ονομάζεται η χρήση απόβλητων προϊόντων σε βιομηχανικές διεργασίες, όπως είναι η παραγωγή τσιμέντου, άσβεστου ή χάλυβα, και μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή οποιοσδήποτε άλλες μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης. Περιλαμβάνει την υποκατάσταση πρωτογενών καυσίμων υλικών και πρώτων υλών από απόβλητα, δηλαδή την ανάκτηση ενέργειας και υλικών. Στη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η διεργασία αυτή ορίζεται ως συναποτέφρωση. Συγκεκριμένα, μία μονάδα στην οποία χρησιμοποιούνται απόβλητα ως σύνθετες ή συμπληρωματικό καύσιμο ή/και στην οποία τα απόβλητα υφίστανται θερμική επεξεργασία για την παραγωγή υλικών προϊόντων στα οποία και ενσωματώνονται, καλείται μονάδα συναποτέφρωσης. Η συναποτέφρωση επικίνδυνων αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία αναγνωρίζεται ως ορθή περιβαλλοντικά μέθοδος διάθεσης στα πρακτικά της σύμβασης της Βασιλείας (1995), ενώ από τις αρχές του 1980 έχουν με επιτυχία χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα σε κλιβάνους τσιμέντου σε ολόκληρη την Ευρώπη και τον κόσμο. [13],[15]



Εικόνα 1. 3 Ποσοστά υποκατάστασης (2014) και εκτιμώμενη αύξηση ΕΕ[16]

Ο στόχος της ευρωπαϊκής τσιμεντοβιομηχανίας είναι να επιτευχθούν τα υψηλότερα δυνατά ποσοστά υποκατάστασης. Τα πιο πρόσφατα δεδομένα υποδεικνύουν ότι ο στόχος της ΕΕ για μέση υποκατάσταση κατά 60% είναι πραγματοποιήσιμος σε μεσοπρόθεσμο ορίζοντα με εφαρμογή ορισμένων επενδύσεων και προσαρμογών των εμπλεκόμενων φορέων σε όλα τα κράτη μέλη. Το 2012, στην ΕΕ των 28, η βιομηχανία τσιμέντου κατανάλωσε 9,8 εκατομμύρια τόνους εναλλακτικών καυσίμων, το οποίο ισοδυναμεί με μέσο ποσοστό υποκατάστασης 36 %, ενώ το 2014 το ποσοστό αυτό ανήλθε σε 41 %. Η Εικόνα 1.3 δείχνει τα ποσοστά συνεπεξεργασίας σε μερικές χώρες, μαζί με τις αναμενόμενες μεσοπρόθεσμες (5-10 χρόνια) και μακροπρόθεσμες προοπτικές.[16]

Τα αναμενόμενα οφέλη από την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της συναποτέφρωσης στο υποθετικό σενάριο που αυτή συμβεί σε ποσοστό 60 % στην ΕΕ-27 εκφράζονται με τέσσερις δείκτες: α) αποφυγή απελευθέρωσης 26 Mtonnes εκπομπών CO₂, β) επεξεργασία 15,7 Mtonnes αποβλήτων, γ) εξοικονόμηση 11,1 Mtonnes ορυκτών καυσίμων και δ) οικονομικό όφελος 12,2 δισεκατομμύρια € από επενδύσεις σε άλλες τεχνικές πέρα από εργοστάσια Waste to Energy. Οι δείκτες απεικονίζονται στην Εικόνα 1.4.[16]



Εικόνα 1. 4 Εκτιμώμενα οφέλη για μέση υποκατάσταση ΕΕ 60%[16]

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

Βασικά Χαρακτηριστικά Παραγωγής Τσιμέντου

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

Το μίγμα των κύριων πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, άργιλος) προ-ομογενοποιείται σε κατάλληλη αναλογία σε σωρούς (επιμήκεις ή κυκλικούς), αναμειγνύεται σε κατάλληλη αναλογία με διορθωτικές ύλες (χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης κ.α.) και αλέθεται σε σύστημα σφαιρόμυλων. Το αλεσμένο μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα) ομογενοποιείται σε σιλό και κατόπιν τροφοδοτείται στον προθερμαντή, ο οποίος αποτελείται από μια συστοιχία κατακόρυφων κυκλώνων οι οποίοι βρίσκονται εγκατεστημένοι πριν την είσοδο του κλιβάνου. Στο στάδιο της αβεστοποίησης υφίσταται προοδευτική θερμική κατεργασία μέχρι τους 900 °C. Για την προθέρμανση του υλικού μέσα στο δίκτυο των κυκλώνων, χρησιμοποιούνται τα θερμά αέρια εξαγωγής των κλιβάνων και των διατάξεων ψύξης του κλίνκερ, τα οποία μεταφέρονται στο σύστημα με αεραγωγούς. Στη συνέχεια, το μίγμα τροφοδοτείται σε περιστροφική κάμινο – κλίβανο, όπου με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, μαζούτ, retcoke, γαιάνθρακες ή και εναλλακτικά καύσιμα) των οποίων η τέφρα ενσωματώνεται στο μίγμα, θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 1400 – 1500 °C όπου πραγματοποιείται πυροσυσσώματωση του προκύπτοντος οξειδίου του ασβεστίου με sílika (διοξείδιο του πυριτίου), αλούμινα και οξείδιο του σιδήρου (κλινκεροποίηση). Η περιστροφική κίνηση του κλιβάνου και η κλίση του εξωθούν το κλίνκερ προς την έξοδο. Μετά την έξοδό του από την περιστροφική κάμινο, το κλίνκερ ψύχεται έως τη θερμοκρασία των 80 - 150 °C (ο θερμός πλέον αέρας οδηγείται σαν δευτερογενής αέρας καύσης) και κατόπιν αναμειγνύεται με περίπου 5 % κατά βάρος γύψο και άλλα συστατικά. Το μίγμα κλίνκερ-γύψου αλέθεται σε ειδικούς μύλους μέχρι πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (μικρότερο από 90 μm), που αποτελεί το τσιμέντο. Στη συνέχεια, αποθηκεύεται σε σιλό, συσκευάζεται και μεταφέρεται ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση του. [15],[17]

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

Με τη μέθοδο της συναποτέφρωσης εξασφαλίζεται η πλήρης διάσπαση των πρώτων υλών στα συστατικά τους οξείδια και η ενσωμάτωσή τους στα αδρανή υλικά του κλίνκερ. Οι αλκαλικές συνθήκες και η εντατική ανάμιξη στο εσωτερικό του κλιβάνου υποβοηθούν την απορρόφηση πτητικών συστατικών της αέριας φάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μειωμένες εκπομπές σε ενώσεις όπως SO₂, HCl και στα περισσότερα βαρέα μέταλλα, με εξαίρεση τον υδράργυρο και το θάλλιο. Κατά την κλινκεροποίηση στους 1450 °C πραγματοποιείται χημική δέσμευση των μετάλλων και ενσωμάτωση της παραγόμενης από τα καύσιμα τέφρας. [15],[18],[19]

Εναλλακτικά Καύσιμα και Πρώτες Ύλες (AFR, Alternative Fuels and Raw Materials)

Το άμεσο πλεονέκτημα της συναποτέφρωσης στην τσιμεντοβιομηχανία είναι η αξιοποίηση της ενέργειας που αποδίδουν τα εναλλακτικά καύσιμα από τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου, καλύπτοντας μέρος των απαιτήσεων σε ορυκτά καύσιμα. Εξοικονομούνται ορυκτοί πόροι και μειώνεται η εξάρτηση της παραγωγής τσιμέντου από μη ανανεώσιμες πηγές. Επιπλέον, τα χρησιμοποιούμενα εναλλακτικά καύσιμα συνήθως

παρουσιάζουν μικρότερο περιεχόμενο κατά μάζα σε άνθρακα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα και οι αξιοποιήσιμες πρώτες ύλες, χωρίς να επιβαρύνουν ενεργειακά τη διεργασία, συνεισφέρουν ως ποσοστό CaO που απαιτείται για την παρασκευή του κλίνκερ υποκαθιστώντας απαιτήσεις σε CaCO₃. Επομένως, ακόμη ένα άμεσο αποτέλεσμα είναι η δυνατή μείωση των εκπομπών CO₂. Η ένταξη της μεθόδου συναποτέφρωσης επικίνδυνων αποβλήτων στους κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας στη συνολική πολιτική διαχείρισης αποβλήτων έχει ως πιθανό επακόλουθο τη μείωση των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών CO₂ σε σχέση με την αποτέφρωση των αποβλήτων χωρίς την ανάκτηση ενέργειας. Η χρήση δευτερογενών υλικών από το ανόργανο κλάσμα ΕΑ για την αντικατάσταση συμβατικών πρώτων υλών συμβάλλει στη μείωση της εκμετάλλευσης φυσικών πόρων, την ενίσχυση της αξιοποίησης αποβλήτων ως μεθόδου διαχείρισης και του περιορισμού του συνολικού περιβαλλοντικού αντίκτυπου παρόμοιων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Σε αντίθεση με τους αποτεφρωτήρες που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για απόβλητα, η παραγόμενη τέφρα στη μέθοδο αυτή ενσωματώνεται πλήρως στην κύρια μάζα του κλίνκερ, οπότε δεν παράγονται υπολειμματικά προϊόντα για τα οποία απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία.[15]

Καταλληλότητα των προοριζόμενων αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα και πρώτες ύλες

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

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

Η Εικόνα 1.5 παραθέτει παραδείγματα ανάκτησης πρώτων υλών από διαφορετικά είδη βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και τις αντίστοιχες πηγές προέλευσής τους.

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

Εικόνα 1. 5 Πρώτες ύλες από απόβλητα και οι πηγές τους [15]

Τα βιομηχανικά επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα και πρώτες ύλες θα πρέπει προηγουμένως να χαρακτηριστούν ως προς ορισμένες ιδιότητες, όπως είναι η φυσική τους κατάσταση (στερεό, υγρό, αέριο), η τοξικότητα (βαρέα μέταλλα, οργανικό φορτίο), η σύσταση και το περιεχόμενο σε τέφρα, το ποσοστό πτητικής ύλης, η θερμογόνο δύναμη και η περιεχόμενη υγρασία. Η σημασία προσδιορισμού αυτών των παραμέτρων έγκειται στο ότι το παραγόμενο εναλλακτικό καύσιμο θα πρέπει να είναι σύμφωνο με την ισχύουσα περιβαλλοντική νομοθεσία και η θερμοδική του αξία να είναι σταθερή ώστε να μην εμποδίζει τον έλεγχο της τροφοδοσίας του περιστροφικού κλιβάνου. Η φυσική κατάσταση του θα πρέπει να επιτρέπει τον εύκολο χειρισμό, τη μεταφορά στη μονάδα παραγωγής τσιμέντου και την προσωρινή αποθήκευση. Η ανάλυση της σύστασης του βιομηχανικού αποβλήτου είναι σημαντική, όχι μόνο για τις εκπομπές μετάλλων που θα προκύψουν στην ατμόσφαιρα, αλλά και για την επίδρασή τους στις ιδιότητες του τσιμέντου. [20]

Ορισμένα απόβλητα μπορούν να παραδοθούν ως παρτίδες απευθείας στο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου, ενώ άλλες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως **Alternative Fuels and Raw Materials** και πρέπει να υποβληθούν σε διαδικασία προεπεξεργασίας ώστε να πληρούν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις. Οι μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων προς την παραγωγή AFR αποθηκεύουν τα εισερχόμενα υλικά και παρέχουν εγκαταστάσεις άλεσης, ανάμιξης και ομογενοποίησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι κλιβανοί των τσιμεντοβιομηχανιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ασφαλή διάθεση ειδικών ροών αποβλήτων, όπως τα φυτοφάρμακα, τα PCBs ή τα ληγμένα φαρμακευτικά προϊόντα. Οι πιο συνηθισμένες ροές αποβλήτων που αξιοποιούνται για την παραγωγή AFR είναι σύμμικτο ρυπασμένο χαρτί, χαρτόκουτα, πλαστικά, υφάσματα, υλικά συσκευασίας, ελαστικά, ξύλο και κλάσματα από απόβλητα

νοικοκυριών, υπηρεσιών και βιομηχανικών διεργασιών. Υπάρχουν, επίσης, υγρά απόβλητα προϊόντα όπως χρησιμοποιημένα λάδια, διαλύτες, υδαρείς λάσπες δεξαμενών που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών ή βιομηχανικές δραστηριότητες.

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

Η Εικόνα 1.6 παρέχει μία επισκόπηση των αποβλήτων που δεν συνίστανται για συνεπεξεργασία στην τσιμεντοβιομηχανία καθώς και τους κύριους λόγους για τους οποίους απορρίπτονται.

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

Εικόνα 1. 6 Απόβλητα ακατάλληλα για συναποτέφρωση από την βιομηχανία τσιμέντου [15]

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

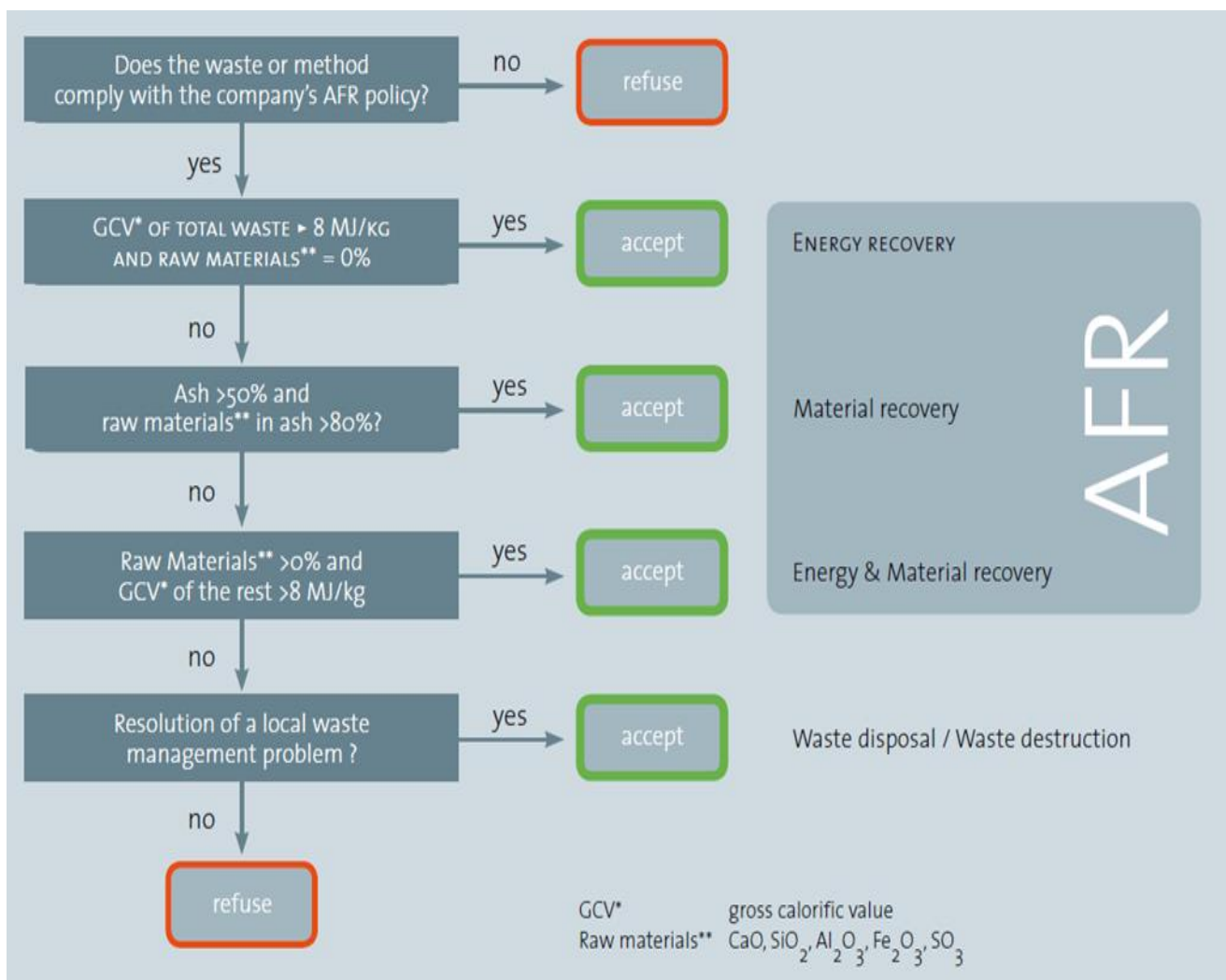
Ως βασικός κανόνας, τα απόβλητα που είναι αποδεκτά ως AFR πρέπει να προσφέρουν πρόσθετη αξία στο προϊόν:

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

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

- να ικανοποιούνται οποιεσδήποτε νομικές απαιτήσεις σχετικά με τη ρύπανση, την υγεία, την ασφάλεια και τα τεχνικά πρότυπα
- να επιβεβαιώνεται ότι η συναποτέφρωση αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή διαχείρισης για το συγκεκριμένο απόβλητο σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες
- να αποκλείεται η πιθανότητα επιβαρυντικών συνεπειών στην ποιότητα του τελικού προϊόντος
- να ελαχιστοποιείται το οικονομικό κόστος της διαχείριση των αποβλήτων.

Στο διάγραμμα ροής της Εικόνας 1.7 παρουσιάζεται η συλλογιστική πορεία αποδοχής ή απόρριψης ενός αποβλήτου ως κατάλληλου ή όχι για χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία.[15][18][19]

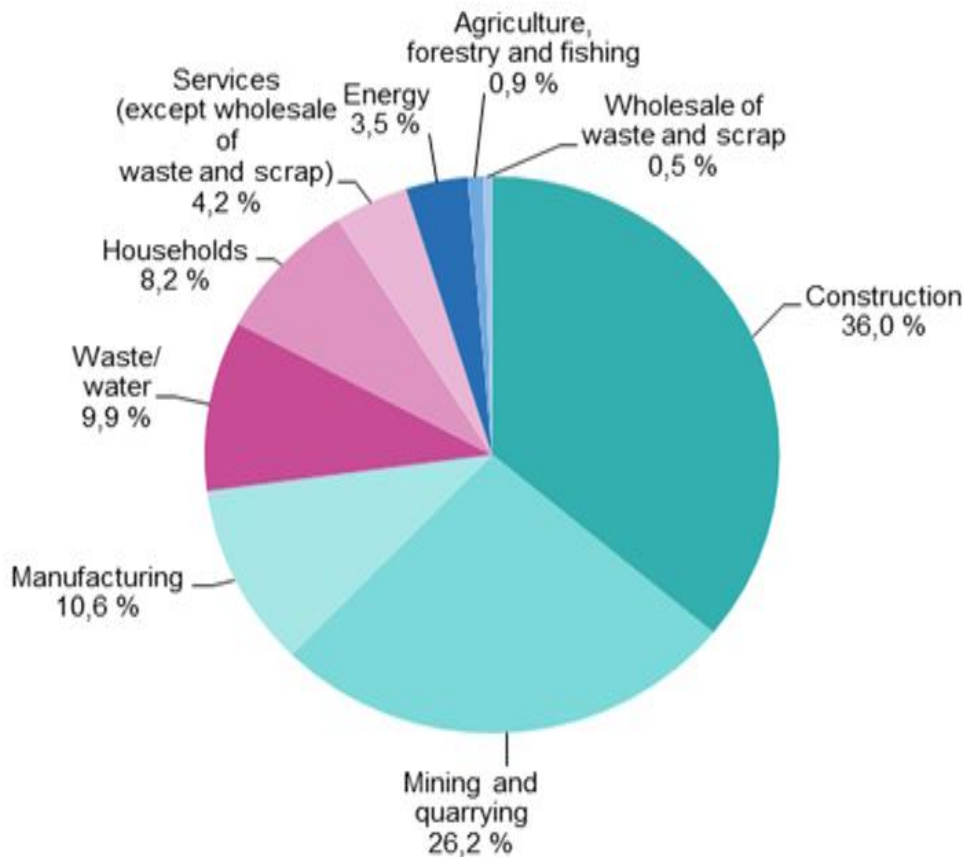


Εικόνα 1. 7 Διάγραμμα ροής αποδοχής / απόρριψης AFR [15]

1.4 Υφιστάμενη παραγωγή και διαχείριση ΕΑ

Το μερίδιο των διάφορων οικονομικών δραστηριοτήτων στη συνολική παραγωγή αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 χωρών (ΕΕ-27) για το 2018 απεικονίζεται στην Εικόνα 1.8. Η συμβολή του τομέα των κατασκευών ήταν 36,0 % του συνόλου και ακολουθούν τα ορυχεία και τα λατομεία (26,2 %), η βιομηχανική δραστηριότητα (10,6 %), η διαχείριση υδατικών αποβλήτων (9,9 %) και τα νοικοκυριά (8,2 %). Το υπόλοιπο 9,1 % ήταν απόβλητα που προέρχονταν από άλλες οικονομικές δραστηριότητες, κυρίως τις υπηρεσίες (4,2 %) και τον ενεργειακό τομέα (3,5 %). [21]

Waste generation by economic activities and households, EU-27, 2018 (% share of total waste)

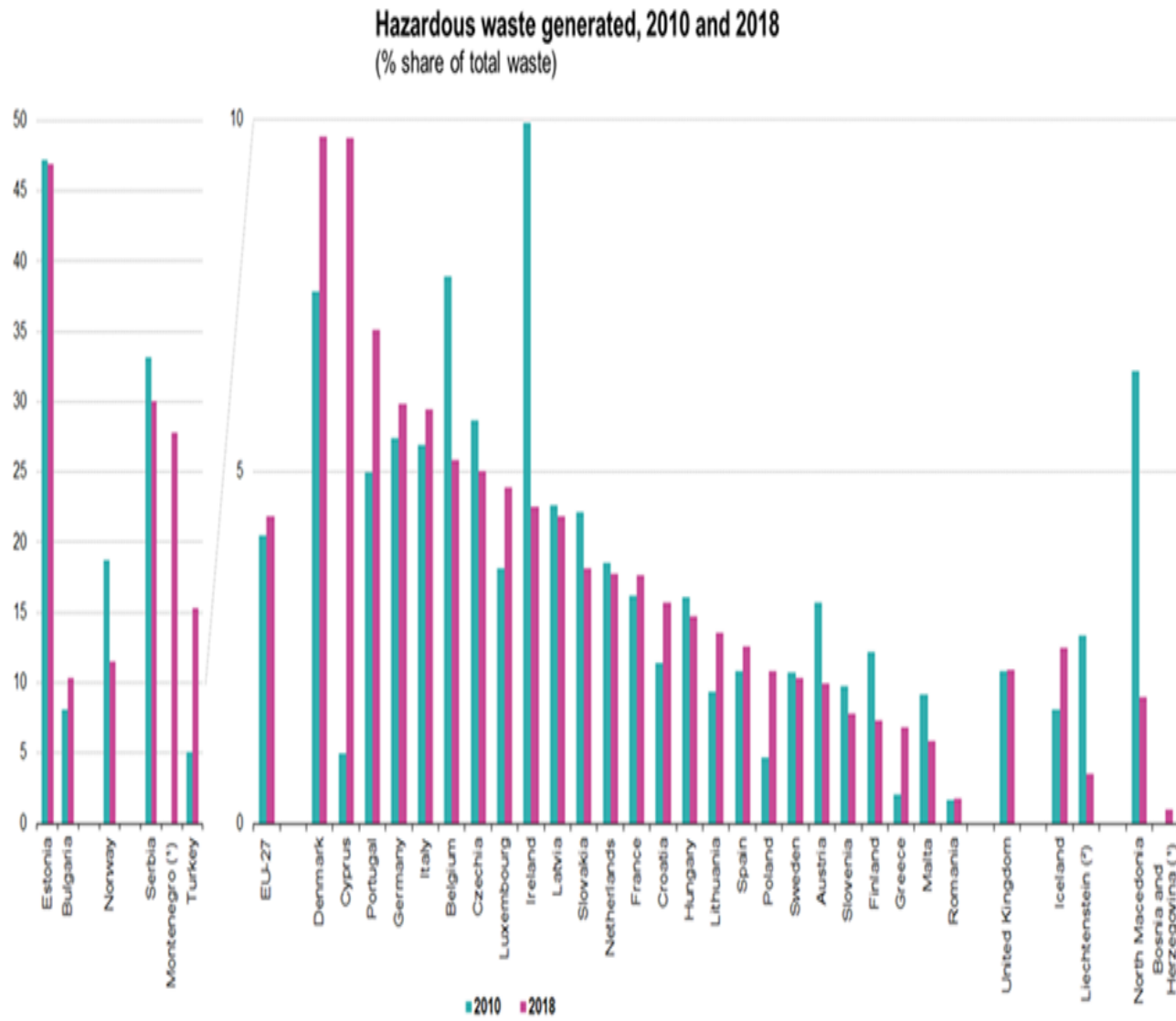


Source: Eurostat (online data code: env_wasgen)

Εικόνα 1. 8 Παραγωγή αποβλήτων ανά οικονομική δραστηριότητα (2018) [21]

Από τα απόβλητα που παράχθηκαν, περίπου 101,4 εκατομμύρια τόνοι (4,3 % του συνόλου) ταξινομήθηκαν ως επικίνδυνα. Σε σύγκριση με το 2010, στην ΕΕ-27 παράχθηκαν το 2018 11,6 % περισσότερα επικίνδυνα απόβλητα. Το ποσοστό των επικίνδυνων αποβλήτων στο σύνολο των παραγόμενων αποβλήτων ήταν κάτω από 10,0 % για την πλειονότητα των κρατών μελών της ΕΕ-27 (Εικόνα 1.9). Η εικόνα για την Εσθονία και τη Βουλγαρία είναι διαφορετική, καθώς η παραγωγή των επικινδύνων ανέρχεται σε 46,9 % και 10,4 %

αντίστοιχα. Το πολύ υψηλό ποσοστό της Εσθονίας οφείλεται στην παραγωγή ενέργειας από ασφαλτούχο σχιστόλιθο. [21]

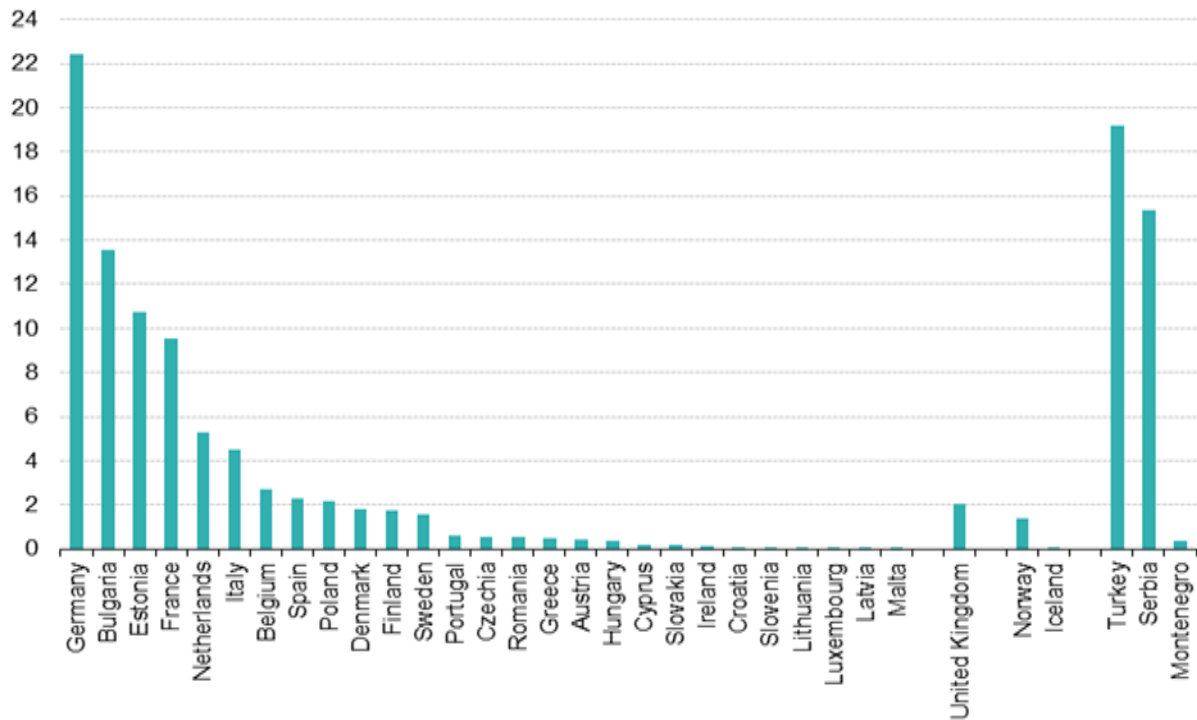


Note: sorted on 2018 data. The two parts of the figure have different scales for the y-axis.
 (*) 2010: not available.
 (†) 2016 instead of 2018.
 Source: Eurostat (online data code: env_wasgen)

Εικόνα 1. 9 Παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων, 2010,2018, ως % του συνόλου [21]

Από τους 101,4 εκατομμύρια τόνους που συνολικά παράχθηκαν στην ΕΕ-27 το 2018, εντός Ένωσης επεξεργάστηκαν 82,2 εκατομμύρια τόνοι. Πάνω από τα δυο τρίτα της συνολικής ποσότητας επεξεργάστηκε σε τέσσερις χώρες της ΕΕ-27 και συγκεκριμένα στη Γερμανία (27,3 %), στη Βουλγαρία (16,5 %), την Εσθονία (13,1 %) και τη Γαλλία (11,6 %) (Εικόνα 1.10). [21]

Hazardous waste treatment, 2018 (million tonnes)



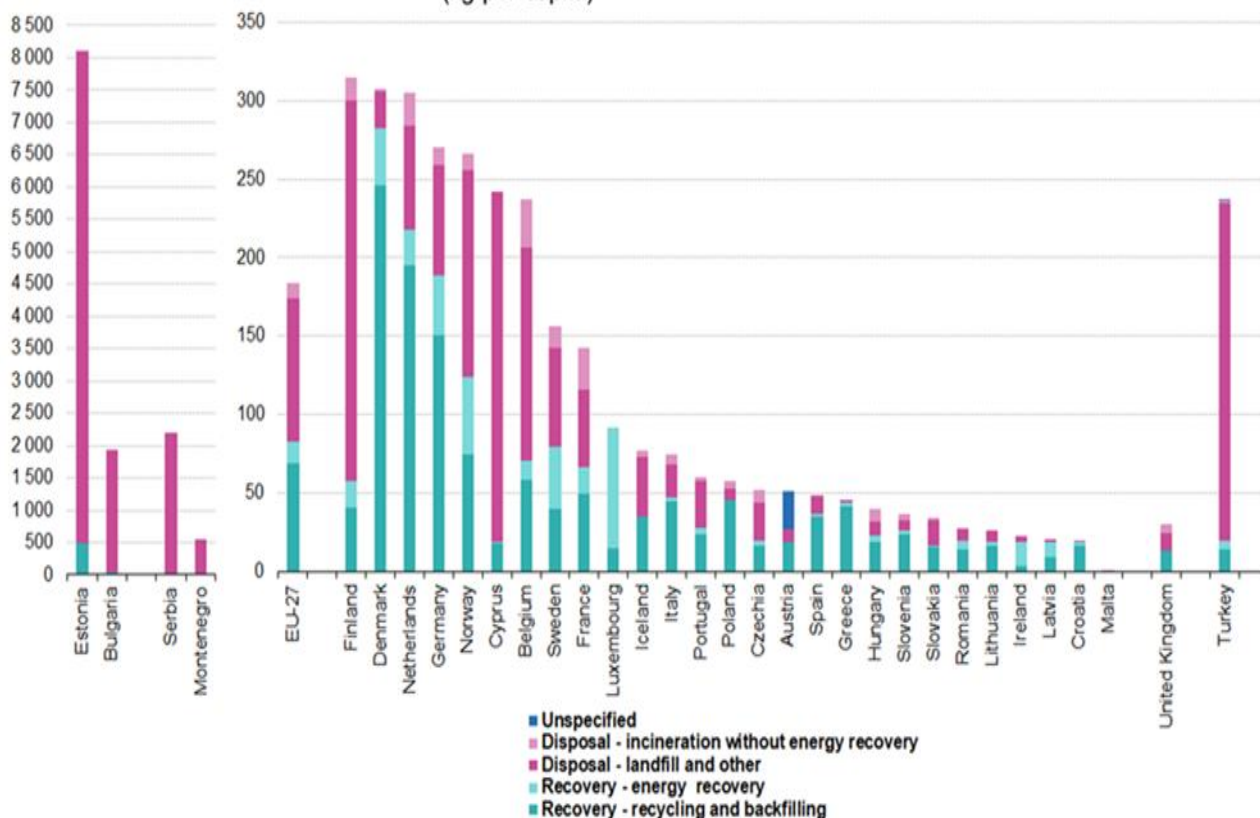
Source: Eurostat (online data code: env_wastrt)

Εικόνα 1. 10 Επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων 2018, σε εκατομμύρια τόνους[21]

Τα επικίνδυνα απόβλητα ενέχουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον αν δεν διαχειριστούν και διατεθούν με ασφαλή τρόπο, ως εκ τούτου δίνεται σημασία στον τρόπο επεξεργασίας τους. Η επεξεργασία περιλαμβάνει τις εργασίες ανάκτησης και διάθεσης. Οι εργασίες ανάκτησης αφορούν στις ποσότητες των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν με ανάκτηση ενέργειας, ανακυκλώθηκαν ή χρησιμοποιήθηκαν για επίχωση (χρήση των αποβλήτων σε χώρους εκσκαφής για σκοπούς αποκατάστασης της κλίσης ή ασφάλειας ή για λόγους μηχανικής στην αρχιτεκτονική τοπίου). Οι εργασίες διάθεσης περιλαμβάνουν την υγειονομική ταφή, την αποτεφρώση χωρίς ανάκτηση ενέργειας και τη διάθεση τους με άλλους τρόπους.

Για το 2018, από το 45 % των επικίνδυνων απόβλητων που υπέστη εργασίες ανάκτησης, μόλις το 7,6% (ισοδυναμεί σε 14 kg αποβλήτου ανά κάτοικο) χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση ενέργειας και το 37,4% (ισοδυναμεί σε 69 kg αποβλήτου ανά κάτοικο) χρησιμοποιήθηκε σε εργασίες ανακύκλωσης και επίχωσης. Για το υπόλοιπο 55% των ΕΑ εφαρμόστηκαν εργασίες διάθεσης, όπου το 33 % (ισοδυναμεί σε 61 kg αποβλήτου ανά κάτοικο) διατέθηκε σε χώρους υγειονομικής ταφής, το 5,7 % (ισοδυναμεί σε 10 kg αποβλήτου ανά κάτοικο) αποτεφρώθηκε χωρίς ανάκτηση ενέργειας και τέλος το υπόλοιπο 16,2 % (ισοδυναμεί σε 30 kg αποβλήτου ανά κάτοικο) διατέθηκε με άλλους τρόπους (Εικόνα 1.11). [21]

Hazardous waste treatment, 2018 (kg per capita)



Note: sorted on total hazardous waste treated. The two parts of the figure have different scales for the y-axis.

Εικόνα 1. 11 Επεξεργασία ΕΑ, κιλά ανά κάτοικο, 2014 [21]

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων σχετικά με την κατανομή των εργασιών διαχείρισης ανά βασική κατηγορία αποβλήτων, καταγράφεται ότι για το έτος αναφοράς 2011 το 36 % των βιομηχανικών αποβλήτων οδηγείται σε διαδικασίες ανάκτησης (R), το 14 % οδηγείται προς διάθεση (D), το 17 % προς αποθήκευση (A) και το υπόλοιπο 33 % σε μη καταγεγραμμένη χρήση. Το 75 % των ΕΑ αστικού τύπου τίθεται προς διάθεση (D) ενώ για το υπόλοιπο 25 % εφαρμόζονται τεχνικές ανάκτησης. Τα καταγεγραμμένα ΕΑ εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων οδηγούνται εξ' ολοκλήρου σε διαδικασίες διάθεσης (D).

Σε σχέση με τους θεσμοθετημένους στόχους για επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και ανάκτηση, αξιολογώντας την υφιστάμενη κατάσταση παραγωγής και διαχείρισης των ΕΑ για το έτος 2011 διαπιστώνεται ότι η διαχείρισή τους μπορεί να είναι πιο αποτελεσματική με την εφαρμογή δράσεων όπως η πύκνωση των ελέγχων σχετικά με την τήρηση της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και η επέκταση των δικτύων και εγκαταστάσεων διαχείρισης. Ειδικότερα σε σχέση με τη διαχείριση των βιομηχανικών ΕΑ, διαπιστώνεται η επιτακτική ανάγκη διαμόρφωσης δικτύου εγκαταστάσεων διάθεσης και ένα σημαντικό περιθώριο ανάπτυξης δικτύων εγκαταστάσεων ανάκτησης, λόγω του σημαντικού ποσοστού διάθεσης σε εγκαταστάσεις του εξωτερικού με σημαντικά αυξημένο κόστος και απώλεια κεφαλαίων. Επιπλέον, παρατηρείται συσσώρευση των βιομηχανικών επικίνδυνων αποβλήτων στους χώρους των παραγωγών που συχνά μετατρέπονται σε χώρους διάθεσης χωρίς να πληρούν τις κατάλληλες προδιαγραφές. [22]

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Εισαγωγή

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και εξετασθεί αρκετές περιπτώσεις μεγάλων βιομηχανικών ατυχημάτων από βιομηχανίες χημικών, φυτοφαρμάκων, πετροχημικών, ενέργειας, φαρμάκων κ.α.. Για την περίοδο 1917-2011 έχουν καταγραφεί τουλάχιστον 319 μεγάλα βιομηχανικά ατυχήματα που είχαν ως αποτέλεσμα το θάνατο ή τον τραυματισμό ανθρώπων, καθώς επίσης περιβαλλοντικές και οικολογικές συνέπειες. [23]

Τα ατυχήματα σε χημικές εγκαταστάσεις ή εγκαταστάσεις αποθήκευσης προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία, καθώς στην περίπτωση εκρήξεων και επακόλουθων πυρκαγιών, η απελευθέρωση τοξικών αερίων είναι αναπόφευκτη καθιστώντας εξίσου αναπόφευκτη την έκθεση του τοπικού πληθυσμού.[24] Χαρακτηριστικό παράδειγμα σε χώρο αποθήκευσης χημικών, αποτελεί η περίπτωση της έκρηξης 2750 τόνων νιτρικού αμμωνίου στο λιμάνι του Λιβάνου τον Αύγουστο του 2020. Εκτός από τις ζημιές που προκάλεσε το ωστικό κύμα, απελευθερώθηκαν τοξικά αέρια όπως οξείδια του αζώτου (NO_x), αμμωνία, (NH_3) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO).[25] Η ακριβής αιτία που πυροδότησε την έκρηξη του νιτρικού αμμωνίου βρίσκεται ακόμη υπό διερεύνηση.



Εικόνα 2. 1 Προβλήτα λιμανιού πριν και μετά την έκρηξη - Λίβανος Αύγουστος 2020

Άλλο παράδειγμα μεγάλου ατυχήματος με τεράστιο περιβαλλοντικό και οικονομικό αποτύπωμα είναι η διαρροή πετρελαίου στο βόρειο Κόλπο του Μεξικού, μετά από έκρηξη στην εξέδρα γεώτρησης Deerwater Horizon. Στην ιστορία της βιομηχανίας πετρελαίου θεωρείται η μεγαλύτερη διαρροή απελευθερώνοντας περίπου 500.000 m^3 πετρελαίου στον ωκεανό.[26]



Εικόνα 2. 2 Deepwater Horizon oil spill – Κόλπος του Μεξικού Απρίλιος 2010

2.2 Ατυχήματα σε βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων

Οι εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων, αν και κατατάσσονται ως μια από τις πιο επιρρεπείς σε ατυχήματα βιομηχανίες, προκαλούν λιγότερο σοβαρές συνέπειες σε σχέση με αυτές που προκύπτουν από άλλους βιομηχανικούς τομείς.[27] Για τη σοβαρότητα των ατυχημάτων λαμβάνονται υπόψη παράγοντες όπως οι επικίνδυνες ουσίες που απελευθερώνονται, οι ανθρώπινες, οι κοινωνικές, οι περιβαλλοντικές και οι οικονομικές συνέπειες. Οι παραπάνω παράγοντες αποτελούν δείκτες που περιλαμβάνονται στην Ευρωπαϊκή κλίμακα βιομηχανικών ατυχημάτων. Η βιομηχανία επεξεργασίας αποβλήτων υπόκειται σε χημικούς κινδύνους και ατυχήματα λόγω της ποικιλομορφίας, της ετερογένειας και της μη ορθής ταξινόμησης των αποβλήτων.[28] Σήμερα είναι καλά κατανοητό ότι η ανάμιξη διαφορετικών ρευμάτων αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει σε απρόσμενες και ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις που εκδηλώνονται με την παραγωγή θερμότητας και / ή αερίων. [29], [28], [27]

Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί εντός Ευρωπαϊκής Ένωσης φαίνεται ότι η πυρκαγιά είναι ο συχνότερος κίνδυνος (περίπου σε ποσοστό 80%) στον τομέα των αποβλήτων και σχετίζεται με ακατάλληλες διαδικασίες που μπορεί να ακολουθούνται στη συνολική διαδικασία διαχείρισής τους, από την παραγωγή έως την τελική επεξεργασία τους. Παράγοντες όπως η μη ορθή ταξινόμηση των αποβλήτων, η ελλιπής αξιολόγηση των εξώθερμων αντιδράσεων, οι ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης και η μη παρακολούθηση των δεικτών πυρκαγιάς επιδρούν στην εκδήλωση ατυχημάτων πυρκαγιάς.

Ο Οργανισμός Περιβάλλοντος του Ηνωμένου Βασιλείου θέλοντας να υποδείξει τις αιτίες που οδήγησαν στα ατυχήματα, προέβη σε ανασκόπηση των περιστατικών, εντοπίζοντας τις αποκλίσεις από τα πρότυπα που έχει θεσπίσει. Παράδειγμα αποτελεί το ατύχημα που συνέβη το Μάρτιο του 2007 στο Heysham της Αγγλίας λόγω ανεπιθύμητων αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της ανάμιξης αποβλήτων. Στη συγκεκριμένη εγκατάσταση αναμειγνύονται απόβλητα με σκοπό να παραχθεί καύσιμο (cemfuel), το οποίο στη συνέχεια καίγεται σε κλίβανο βιομηχανίας τσιμέντου. Όλα τα απόβλητα πριν την ανάμιξη τους ελέγχονται ως προς τη θερμογόνο δύναμη, την περιεκτικότητα του χλωρίου και των μετάλλων. Στη δεξαμενή υπήρχαν ήδη αποθηκευμένοι 125 τόνοι του καυσίμου cemfuel, το οποίο είχε προαξιολογηθεί σύμφωνα με τα κριτήρια

αποδοχής της εγκατάστασης. Ωστόσο, κατά την ανάμειξη 21 τόνων αποβλήτου ελαφρών αποσταγμάτων υδρογονανθράκων (HLD) με το cemfuel, πραγματοποιήθηκε εξώθερμη αντίδραση, δημιουργία υπερπίεσης και απώλεια πάνω από 4 τόνους των περιεχομένων αποβλήτων στην ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ίδιος τύπος αποβλήτου είχε παραληφθεί επιτυχώς από την εγκατάσταση άλλες 16 φορές. Δεν είναι σαφές γιατί τα απόβλητα HLD αντέδρασαν με το περιεχόμενο της δεξαμενής, αλλά η πιο αξιόπιστη εξήγηση είναι ότι το cemfuel περιείχε μια ένωση που ξεκίνησε είτε τον εξώθερμο πολυμερισμό είτε την υδρόλυση του HLD. Η εξώθερμη αντίδραση προκάλεσε θέρμανση του περιεχομένου της δεξαμενής, με συνακόλουθη παραγωγή ατμού και απευθείας έκλυση αερίων στην ατμόσφαιρα. Η έρευνα που ακολούθησε μετά το ατύχημα, αποκάλυψε μια σειρά από αστοχίες κατά τη διαδικασία αποδοχής και παραλαβής του αποβλήτου όπως: α) ανεπαρκείς ελέγχους για τον πλήρη χαρακτηρισμό της σύστασης του καυσίμου, β) λήψη μη αντιπροσωπευτικού δείγματος για τον έλεγχο συμβατότητας και γ) ελλιπή όργανα για την ένδειξη των ανεπιθύμητων αντιδράσεων. Απαιτούνται, συνεπώς, αξιόπιστες διαδικασίες αποδοχής, οι οποίες θα προσδιορίζουν τη σύσταση των αποβλήτων, θα ελέγχουν τη μεταβλητότητα στο φορτίο και θα προβλέπουν τυχόν ανεπιθύμητες αντιδράσεις μέσω δοκιμών συμβατότητας. [28]

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο αντίστοιχη έρευνα για ατυχήματα σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων έχει πραγματοποιηθεί από το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας της Γαλλίας. Στόχος της έρευνας ήταν η διερεύνηση της συχνότητας και της σοβαρότητας των ατυχημάτων που συμβαίνουν στον κλάδο της διαχείρισης των αποβλήτων. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι ο κλάδος της διαχείρισης αποβλήτων καταλαμβάνει την τρίτη θέση στην κατάταξη του συνολικού αριθμού ατυχημάτων, ενώ στην κατάταξη των σοβαρών ατυχημάτων καταλαμβάνει μόλις τη 12^η θέση. Ατυχήματα έχουν καταγραφεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας και αποθήκευσης επικίνδυνων και μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Το 2011 σε μονάδα επεξεργασίας επικίνδυνων αποβλήτων στη Γαλλία, εκλυόταν καπνός από έναν μισογεμάτο κάδο των 30 m³ που περιείχε πανιά ρυπασμένα με λάδια και μη επικίνδυνα φίλτρα. Όταν οι πυροσβέστες άνοιξαν τον κάδο για να τον κατασβήσουν με αφρό, η φωτιά αναζοπωρώθηκε. Η φωτιά δεν προκλήθηκε από κάποια εξωτερική πηγή, αλλά από την αυτοθέρμανση των ρυπασμένων με λάδι πανιών. Αντίστοιχα, φωτιά λόγω αυτοθέρμανσης έχει καταγραφεί και σε εταιρεία συλλογής μεταλλικών αποβλήτων στη Chenone της Γαλλίας. Το περιστατικό συνέβη όταν σε μία φάτνη αποθήκευσης 100 m³ ρινίσματος σιδήρου με υπολείμματα λαδιού ξέσπασε φωτιά. Τον Αύγουστο του 2013 στην πόλη Luigny της Γαλλίας ξέσπασε φωτιά σε ένα σωρό τεμαχισμένου ξύλου (wood chips), λόγω αυτανάφλεξης σε μονάδα επεξεργασίας μη επικίνδυνων αποβλήτων. Σε όλες τις περιπτώσεις, εντοπίστηκαν παραβάσεις στον τρόπο λειτουργίας των εγκαταστάσεων ως προς το είδος και την ποσότητα των αποβλήτων που επεξεργάζονταν. Ειδικά στην περίπτωση του τεμαχισμένου ξύλου, ο αποθηκευμένος όγκος του σωρού ήταν περίπου 6000 m³, υπερβαίνοντας τέσσερις φορές το επιτρεπόμενο όριο της νομοθεσίας για την αποθήκευση καύσιμων αποβλήτων και βιομάζας. [27]

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί επίσης περιστατικά φωτιάς που οφείλονταν στην αντιδραστικότητα των αποβλήτων με το νερό. Ένα τέτοιο περιστατικό συνέβη στις 14 Σεπτεμβρίου 2006 σε εργοστάσιο επεξεργασίας αποβλήτων στο Cannock της Αγγλίας, όπου το απόβλητο ήρθε σε επαφή με το νερό της βροχής κατά την διάρκεια δειγματοληψίας του, με αποτέλεσμα να προκληθεί ανάφλεξη και πυρκαγιά. Η φωτιά εξαπλώθηκε σε ένα διπλανό δοχείο εύφλεκτου υγρού και πολλαπλασιάστηκε. [28]

Παρόμοιο περιστατικό έκρηξης με αυτό στο Cannock έχει συμβεί όχι σε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, αλλά κατά τη θαλάσσια μεταφορά 2333 τόνων μη επεξεργασμένης τέφρας πυθμένα από την Αγγλία στην Ολλανδία. Τον Ιανουάριο του 2017, το πλοίο Nortrader που ήταν αγκυροβολημένο στο λιμάνι του Plymouth, υπέστη δύο απανωτές εκρήξεις.



Εικόνα 2.3 Ατύχημα σε εγκατάσταση διαχείρισης αποβλήτων όταν απόβλητο αντέδρασε με νερό - Cannock της Αγγλίας – Σεπτέμβριος 2006

Οι εκρήξεις προκάλεσαν τον τραυματισμό ενός εργαζόμενου και ζημιές στο πλοίο, για την αποκατάσταση των οποίων χρειάστηκαν 4 μήνες. Ο Οργανισμός Έρευνας Θαλάσσιων Ατυχημάτων (Marine Accident Investigation Branch) του Ηνωμένου Βασιλείου μετά από ενδελεχή έρευνα κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η έκρηξη προκλήθηκε από την ανάφλεξη του υδρογόνου που απελευθερώθηκε από το μεταφερόμενο φορτίο. Όπως αποδείχθηκε εκ των υστέρων, η μη επεξεργασμένη τέφρα πυθμένα αντέδρασε με το νερό απελευθερώνοντας αέριο υδρογόνο. Ταυτόχρονα, μια άλλη λειτουργία στο κατάστρωμα δημιούργησε ένα ηλεκτρικό τόξο που ήταν η πηγή ανάφλεξης για το συσσωρευμένο υδρογόνο. Κατά τη διάρκεια της διερεύνησης διαπιστώθηκε ότι η μη επεξεργασμένη τέφρα αποτεφρωτήρα ταξινομήθηκε εσφαλμένα ως μη επικίνδυνο απόβλητο ως προς την επικίνδυνη ιδιότητα HP3: Εύφλεκτο, λόγω της διαδικασίας προέλευσής του. Η έρευνα κατέληξε επίσης στο συμπέρασμα ότι τα υφιστάμενα πρωτόκολλα δοκιμών για την αξιολόγηση της ικανότητας της τέφρας να παράγει εύφλεκτα αέρια ήταν ακατάλληλα και ανεπαρκή. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αν και η τέφρα αποτεφρωτήρα δεν περιλαμβάνεται στον κατάλογο του Διεθνούς Κώδικα Στερεών Χύδην Φορτίων (Κώδικας IMSBC), δεν ζητήθηκε έγκριση από τις αρμόδιες αρχές για τη μεταφορά του. [30]

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω παραδείγματα, τα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα και τα απόβλητα που αντιδρούν με το νερό παράγοντας εύφλεκτα αέρια, μπορούν να προκαλέσουν φωτιά. Τα αυτοθερμαινόμενα και αντιδρώντα με νερό απόβλητα συνδέονται με την επικίνδυνη ιδιότητα HP3, που αποτελεί παράγοντα επικινδυνότητας ενός αποβλήτου και ταξινόμησής του ως επικίνδυνο.

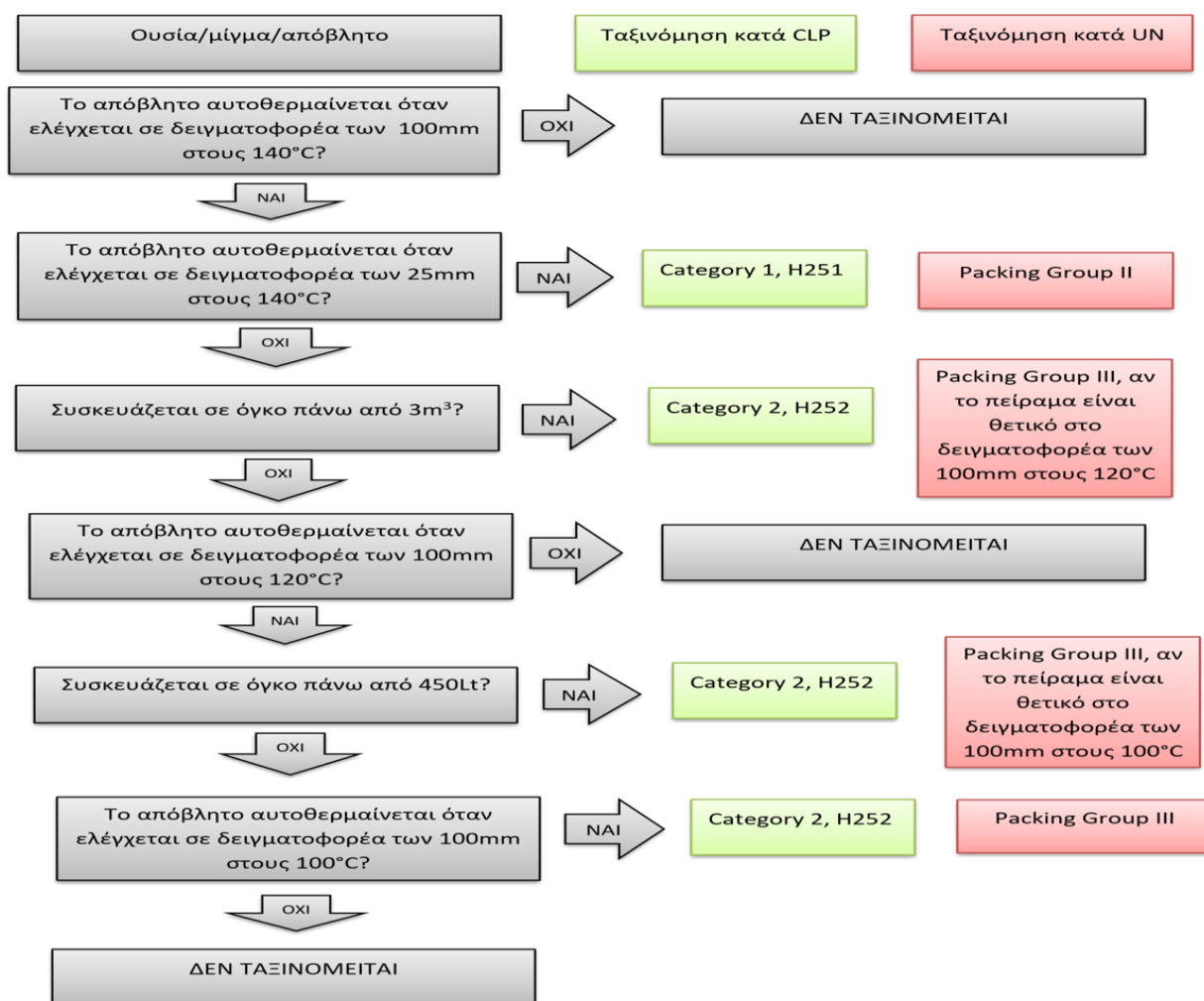
2.3 Αυτοθέρμανση

2.3.1 Σύνδεση αυτοθέρμανσης με την νομοθεσία

Στη διεθνή και Ευρωπαϊκή νομοθεσία, οι αυτοθερμαινόμενες ουσίες ή ουσίες που μπορούν να αυτανάφλεγουν περιλαμβάνονται στους Κανονισμούς CLP και ADR. Στον Κανονισμό CLP υπάρχουν μόλις 9 εναρμονισμένες ταξινομήσεις με τους κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας **H251**: Αυτοθερμαίνεται – μπορεί να αναφλεχθεί και **H252**: Σε μεγάλες ποσότητες αυτοθερμαίνεται – μπορεί να αναφλεχθεί. Αντίστοιχα, στον Κανονισμό ADR, που αφορά στις διασυνοριακές μεταφορές επικίνδυνων εμπορευμάτων, τα

αυτοθερμαινόμενα εμπορεύματα ανήκουν στην Κλάση 4.2: ουσίες που μπορούν να αυταναφλεχθούν του.[31],[32]

Η αυτοθέρμανση είναι μια ιδιότητα που αφορά όλο τον κύκλο ζωής μια ουσίας ή ενός μίγματος, επηρεάζοντας και τα απόβλητα. Όταν ένα απόβλητο είναι αυτοθερμαινόμενο, συνδέεται με την επικίνδυνη ιδιότητα **HP3: Εύφλεκτο** και συγκεκριμένα με τους κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας H251 και H252(Κανονισμός ΕΕ 1357/2014).[3] Σύμφωνα με την ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ταξινόμηση των αποβλήτων ακολουθείται είτε η μέθοδος υπολογισμού είτε η διεξαγωγή απευθείας δοκιμής του αποβλήτου. Σε περίπτωση που υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για τη σύνθεση του αποβλήτου, δηλαδή όταν υπάρχουν γνώσεις σχετικά με τις επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στο απόβλητο, ακολουθείται η μέθοδος υπολογισμού.[5] Όμως, επειδή η αυτοθέρμανση ανήκει στις φυσικές επικίνδυνες ιδιότητες, ο έλεγχος της επικινδυνότητας μέσω δοκιμής προτιμάται και υπερισχύει νομικά της μεθόδου υπολογισμού. Για τον προσδιορισμό της αυτοθέρμανσης ακολουθείται η μέθοδος UN N.4 test, η οποία θεωρείται η πιο κατάλληλη τεχνική για την ταξινόμηση χημικών ουσιών, εμπορευμάτων και αποβλήτων σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία (Classification Labelling and Packaging-CLP, Accord Dangereux Routier-ADR και Waste Directive Framework-WDF). [31],[32],[1] Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζονται τα κριτήρια ταξινόμησης των αυτοθερμαινόμενων ουσιών.



Εικόνα 2. 4 Κριτήρια ταξινόμησης αυτοθερμαινόμενων ουσιών κατά CLP & ADR

Στη δοκιμή UN N.4 test παρουσιάζεται η μέθοδος προσδιορισμού των ουσιών που προκαλούν αυτοθέρμανση. Η δυνατότητα μιας ουσίας να υπόκειται σε οξειδωτική αυτοθέρμανση προσδιορίζεται από την επαφή της με τον αέρα σε θερμοκρασίες 100 °C, 120 °C, 140 °C, σε συρμάτινο κυβικό δειγματοφορέα διαστάσεων 25 mm ή 100 mm.[33] Τα αποτελέσματα της δοκιμής χρησιμοποιούνται είτε με τις αρχές και τα κριτήρια ταξινόμησης που δίνονται στον Κώδικα Μεταφορών του ΟΗΕ “Recommendations on the Transport of Dangerous Good, Manual of Test and Criteria, United Nations, 1993” είτε με τα κριτήρια ταξινόμησης του Κανονισμού της ΕΕ 1272/2008.[33],[34]

2.3.2. Ορισμός αυτοθέρμανσης

Οι ουσίες που κατά την επαφή τους με τον αέρα και χωρίς την παροχή ενέργειας υπόκεινται σε αυτοθέρμανση ονομάζονται αυτοθερμαινόμενες. Αυτές οι ουσίες αναφλέγονται μόνο αν βρεθούν σε μεγάλες ποσότητες (πχ. σωροί) και μετά από μεγάλες χρονικές περιόδους. Οι αυτοθερμαινόμενες ουσίες είναι διαφορετικές από τις πυροφορικές ουσίες, οι οποίες αναφλέγονται αυθόρμητα κατά την επαφή τους με τον αέρα. Όταν η αυτοθέρμανση ενός υλικού υπερβεί τις κρίσιμες συνθήκες, δηλαδή όταν ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας υπερβαίνει το ρυθμό απώλειας θερμότητας, ξεκινά να σιγοκαίει το υλικό (smoldering) στο κέντρο της μάζας του και όταν επεκταθεί στην εξωτερική επιφάνεια, τότε το υλικό μπορεί να αναφλεγεί [35]. Η αυτοθέρμανση (self-heating) και η αυτανάφλεξη (spontaneous combustion or self-ignition or auto ignition) είναι δυο διεργασίες άμεσα συνδεδεμένες, καθώς η παρουσία της πρώτης αποτελεί πρόδρομο στάδιο της δεύτερης. Συνεπώς, η αυτανάφλεξη είναι η καύση που προκαλείται από την απελευθέρωση θερμότητας λόγω βιολογικών, φυσικών ή χημικών αντιδράσεων χωρίς την παρουσία εξωτερικής πηγής έναυσης και συμβαίνει όταν επιτυγχάνεται η θερμοκρασία αυτανάφλεξης.

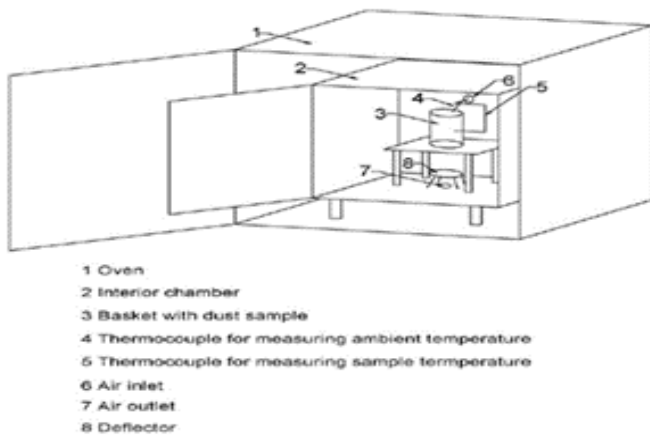
2.3.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση αυτανάφλεξης

Παρά το γεγονός ότι στην επιστημονική βιβλιογραφία έχουν υπάρξει εκτεταμένες μελέτες για την αυτανάφλεξη/αυτοθέρμανση υλικών, έχει αποδειχθεί ότι τα υπάρχοντα μοντέλα δεν μπορούν να προβλέψουν τη συμπεριφορά τους με ακρίβεια. Για την πρόβλεψη του κινδύνου πυρκαγιάς απαιτείται επαρκής περιγραφή των σταδίων που ακολουθούνται καθ’ όλη τη διάρκεια εκδήλωσης του φαινομένου, από την έναρξη μέχρι την ανάπτυξή του, που να περιλαμβάνει την αρχική παραγωγή θερμότητας από μικροοργανισμούς. Η κυρίαρχη πηγή θερμότητας είναι η οξείδωση των υδρογονανθράκων, ωστόσο μπορεί επίσης να υπάρχει σημαντική επίδραση της θερμότητας της διαβροχής (heat of wetting) από την προσρόφηση της φυσικής υγρασίας (inherent moisture). Διάφορες εξώθερμες διεργασίες όπως η χημική οξείδωση σε χαμηλή θερμοκρασία, ο μικροβιακός μεταβολισμός, η προσρόφηση νερού και η οξείδωση πτητικών ενώσεων μπορούν να συμβάλουν στην αυτοθέρμανση και τη συνακόλουθη αυτανάφλεξη των υλικών κατά την αποθήκευσή τους.

Σε ό,τι αφορά στη μεταφορά θερμότητας κατά την αυτανάφλεξη, υπάρχουν κατά κύριο λόγο τρία μοντέλα, τα οποία επικεντρώνονται στη μεταβατική εξίσωση μεταφοράς θερμότητας με αγωγή. Οι Restruccia et al, 2019 αναφέρουν στη μελέτη τους ότι το πρώτο μοντέλο που περιγράφηκε από τον Semenov υποθέτει την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας, την αμελητέα κατανάλωση των αντιδρώντων και κινητική πρώτης τάξης, όπου η εξάρτηση της σταθεράς της αντίδρασης από τη θερμοκρασία περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius. Το μοντέλο των Frank-Kamenetskii επέκτεινε το μοντέλο του Semenov λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά θερμότητας με αγωγή μέσα από το στερεό υλικό και μη θεωρώντας ομοιόμορφα θερμοκρασιακά προφίλ. Το τρίτο είναι το μοντέλο του Thomas, που επεκτείνει το μοντέλο των Frank-Kamenetskii και περιγράφει την απώλεια θερμότητας από την επιφάνεια λόγω συναγωγής. Και τα τρία μοντέλα υποθέτουν

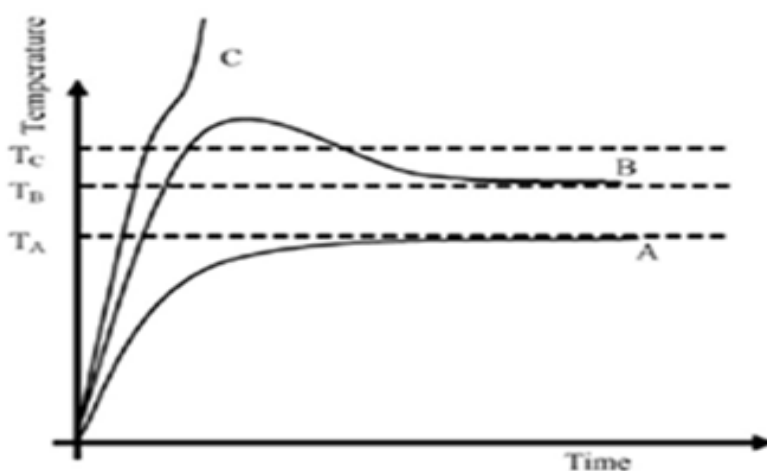
μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα μόνο βήμα, σταθερές θερμικές ιδιότητες, μη κατανάλωση των αντιδρώντων και κανένα περιορισμό του οξειδωτικού μέσου.[36] Ένας σοβαρός περιορισμός στην κλασική θεωρία F-K είναι ότι δεν λαμβάνεται υπόψη η υγρασία και τα φαινόμενα που τη συνοδεύουν όπως η υδρόλυση, η εξάτμιση και η συμπύκνωση [37].

Για τον προσδιορισμό της αυτανάφλεξης έχουν υπάρξει θεωρητικές και πειραματικές προσεγγίσεις, οι οποίες μπορεί να είναι συμπληρωματικές. Σε πειραματικό επίπεδο, για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των αυτανάφλεξιμων υλικών χρησιμοποιείται κυρίως το μοντέλο των Frank-Kamenetskii. [38] Η διαδεδομένη του χρήση οφείλεται στην ανάπτυξη πειραματικής τεχνικής με βάση αυτή τη θεωρία, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας περιβάλλοντος που μπορεί να οδηγήσει σε ανάφλεξη για ένα δεδομένο μέγεθος υλικού.[36] Η τεχνική αυτή έχει τυποποιηθεί και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό υλικών ως προς την αυθόρμητη καύση τους (ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15188).[39] Η μέθοδος EN 15188 βασίζεται στη θέρμανση διαφορετικών όγκων υλικού σε σταθερή θερμοκρασία (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2. 5 Συσκευή αυτοθέρμανσης

Η μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία του φούρνου καταγράφεται με την πάροδο του χρόνου. Τρεις διαφορετικές καμπύλες όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.6 μπορούν να ληφθούν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Η καμπύλη Α καλείται υποκρίσιμη (subcritical).



Εικόνα 2. 6 Θερμική συμπεριφορά σκόνης σε ισοθερμικό φούρνο

Σε πειραματική θερμοκρασία T_A το δείγμα θερμαίνεται, προσεγγίζοντας τη θερμοκρασία του φούρνου. Το δείγμα δεν παράγει από μόνο του θερμότητα και δεν υπάρχει ανάφλεξη. Η καμπύλη B είναι η κρίσιμη (critical). Η θερμοκρασία του δείγματος υπερβαίνει ελαφρώς εκείνη του φούρνου (T_B) για λίγο χρόνο, αλλά στη συνέχεια τείνει προς αυτή. Η καμπύλη C ονομάζεται υπερκρίσιμη (supercritical). Η παραγωγή θερμότητας στο δείγμα ξεπερνάει τις απώλειες θερμότητας. Στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνονται μη στάσιμες συνθήκες και η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται ραγδαία πάνω από εκείνη του φούρνου και πραγματοποιείται ανάφλεξη.

Το πείραμα επαναλαμβάνεται σε διαφορετικούς όγκους, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του φούρνου έως ότου συμβεί καύση, η θερμοκρασία αυτή καλείται θερμοκρασία αυτανάφλεξης (Self Ignition Temperature). Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης (SIT) είναι η μέση τιμή της χαμηλότερης θερμοκρασίας T_C κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αυτανάφλεξη και της υψηλότερης τιμής T_B στην οποία δεν πραγματοποιείται η ανάφλεξη και η διαφορά τους πρέπει να είναι ≤ 5 K:

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

Η SIT καταγράφεται για διαφορετικές θερμοκρασίες του φούρνου σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται για την υπέρβαση της θερμοκρασίας του φούρνου (ο χρόνος επαγωγής [T_{ind}]). Καθώς ο όγκος του δοκιμασμένου δείγματος αυξάνεται, το SIT γίνεται χαμηλότερο και ο χρόνος επαγωγής μεγαλύτερος. [40]

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων εξάγεται μια συνάρτηση που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αναμενόμενης θερμικής συμπεριφοράς μεγάλων σωρών του ίδιου υλικού. Τα δεδομένα και η ανάλυσή τους χρησιμεύουν στην ποσοτικοποίηση των κινδύνων σε πραγματικές συνθήκες, σε περίπτωση που ο μηχανισμός παραγωγής θερμότητας παραμένει αμετάβλητος κατά την προεκβολή των αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερα μεγέθη. Τα μοντέλα αυτά είναι αποτελεσματικά όταν χρησιμοποιούνται για να προβλέψουν την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη ποσότητα αυτανάφλεξης αλλά δεν είναι εξίσου αποτελεσματικά για την εκτίμηση του χρόνου αυτανάφλεξης, καθώς υποθέτουν μόνιμες συνθήκες και ως εκ τούτου είναι δύσκολη η ποσοτικοποίηση του χρόνου ανάφλεξης. Το μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι είναι χρονοβόρα και ότι απαιτείται μεγάλη ποσότητα υλικού, καθώς πολλά πειράματα πρέπει να διεξαχθούν. Παρόλα αυτά, τα εργαστηριακά πειράματα δείχνουν να έχουν αξιόπιστα αποτελέσματα κατά το scale up. Επομένως, παρά το γεγονός ότι η εφαρμογή αυτής της τεχνικής απαιτεί μεγάλο χρόνο και επένδυση πόρων, κρίνεται ως η πλέον κατάλληλη για την επίτευξη αξιόπιστων αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα. [36]

Επιπλέον, θερμικές μέθοδοι ανάλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του κινδύνου αυτανάφλεξης προσδιορίζοντας παραμέτρους όπως η ενέργεια ενεργοποίησης και η ροή θερμότητας. Οι συγκεκριμένες τεχνικές είναι πιο γρήγορες σε σχέση τα πειράματα που γίνονται με την προτυποποιημένη μέθοδο αλλά η μικρή ποσότητα δείγματος αποτελεί αρνητικό παράγοντα στην ορθή εκτίμηση της κατάστασης. [38]

Μια άλλη προσέγγιση για την εκτίμηση του κινδύνου αυτανάφλεξης αφορά στη χρήση θεωρητικών μελετών που περιλαμβάνουν την μαθηματική επίλυση της μεταφοράς θερμότητας με αγωγή σε απλά γεωμετρικά και ισοτροπικά συστήματα. Πιο πρόσφατα, με την πρόοδο και την ανάπτυξη πιο εξελιγμένων αριθμητικών λύσεων, ιδίως με τη διαθεσιμότητα τεχνολογιών μοντελοποίησης Computational Fluid Dynamics, η πρόβλεψη της αυτοθέρμανσης υλικών γίνεται πιο ακριβής. Η βασική δυσκολία που αντιμετωπίζουν αυτά τα μοντέλα είναι η πολυπλοκότητα που διέπει τον μηχανισμό αυτοθέρμανση. [41]

2.3.4. Μηχανισμοί αντίδρασης αυτοθέρμανσης

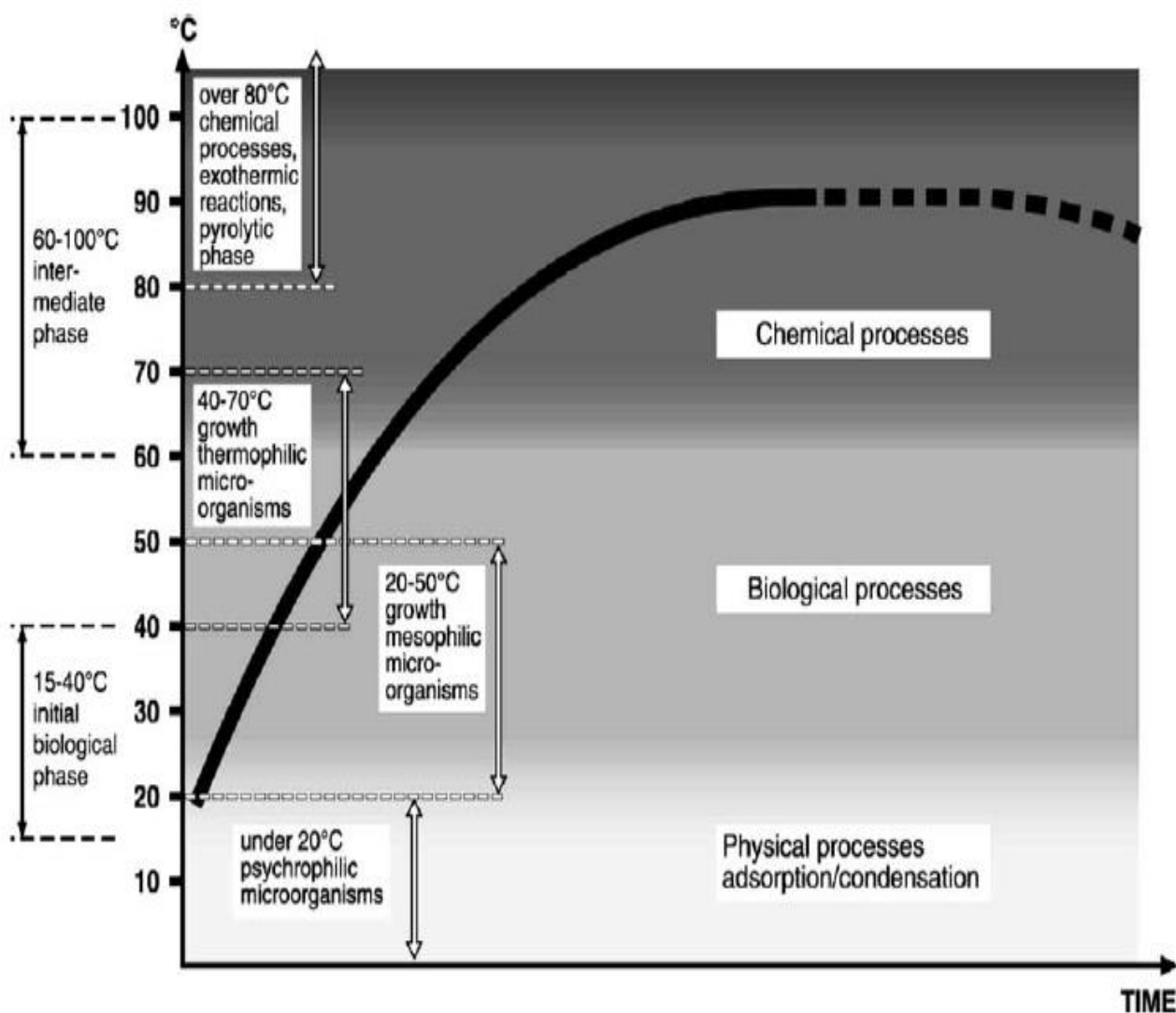
Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν υπάρξει διάφορες προσεγγίσεις αναφορικά με το μηχανισμό της αυτοθέρμανσης και της συνακόλουθης αυτανάφλεξης. Οι μηχανισμοί μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών. Ο κύριος παράγοντας που προκαλεί την αυτοθέρμανση σχετίζεται πάντα με το είδος του υλικού και τα χαρακτηριστικά του.

Σε αποθέματα άνθρακα πολλοί ερευνητές εκτιμούν ότι ο κύριος μηχανισμός παραγωγής θερμότητας που είναι υπεύθυνος για την αυτοθέρμανση είναι η αλληλεπίδραση του οξυγόνου με τον άνθρακα λόγω **χημικών ή/και φυσικών διεργασιών**. Κατά την προσρόφηση του οξυγόνου στις επιφάνειες των πόρων, σχηματίζονται ενδιάμεσα σύμπλοκα άνθρακα - οξυγόνου συμπεριλαμβανομένων των υπεροξειδίων (peroxygen), των υδροϋπεροξειδίων (hydroperoxide) και των υδροξυλίων (hydroxyl), τα οποία με τη σειρά τους αποικοδομούνται παράγοντας αέρια όπως CO₂, CO και ατμούς H₂O, καθώς επίσης και οξυγονωμένες ενώσεις άνθρακα που περιέχουν καρβονύλομάδες -CO και καρβοξυλομάδες -COO.[42][41] Οι Zerlottin et al, 2013 από την εργασία τους απέδειξαν ότι η παρουσία αέρα είναι σημαντικός παράγοντας για την ενεργοποίηση εξώθερμων αντιδράσεων και ως εκ τούτου ο μηχανισμός της αντίδρασης οφείλεται κυρίως στην οξείδωση που λαμβάνει χώρα.[47] Οι Della Zassa et al, 2019 επισήμαναν ότι μέσω της πελλετοποίησης εμποδίζεται η διεισδυτικότητα του οξυγόνου στη μάζα του υλικού, καθώς και η διάδοση θερμότητας με αποτέλεσμα να μειώνεται ο κίνδυνος της αυτοθέρμανσης.[44]

Σχετικά με την ύπαρξη και συνεισφορά βιολογικών δραστηριοτήτων στην αυτανάφλεξη υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις. Ενώ ερευνητές όπως οι Li et al, 2008 [45],[40],[46] θεωρούν ότι βιολογικές διαδικασίες συνεισφέρουν στην παραγωγή ενέργειας σε υπόστρωμα βιομάζας (π.χ. αγροτικά προϊόντα, λυματολάσπη), υπάρχουν άλλοι ερευνητές όπως οι Zerlottin et al, 2013 [43] που υποστηρίζουν ότι η επίδραση των βιολογικών δραστηριοτήτων είναι αμελητέα, καθώς για την ανάπτυξή τους απαιτείται μεγάλος χρόνος επαγωγής (induction time), από ημέρες έως εβδομάδες και ικανοποιητικό ποσοστό υγρασίας. Οι Hogland και Marques, 2003 απέδειξαν ότι η αυτανάφλεξη εναλλακτικών καύσιμων προερχόμενων από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα ενεργοποιήθηκε κυρίως λόγω μικροβιακών διεργασιών που οδήγησαν σε χημικές διεργασίες κατά την περίοδο αποθήκευσής τους σε πραγματικές συνθήκες. Το ιστορικό του συμβάντος περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω.

Σε ένα σωρό αποβλήτων ύψους 4 m τοποθετήθηκαν σε τρία επίπεδα (1, 2 και 3 m από τον πυθμένα) πέντε πλαστικοί αγωγοί με σκοπό την εγκατάσταση αναλυτών για τη μέτρηση θερμοκρασίας, O₂, CO₂ και CH₄. Κατά τον πρώτο μήνα της αποθήκευσης του σωρού παρατηρήθηκε αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του σωρού από 49 ± 10 °C στους 73 ± 7 °C, που συνοδεύτηκε από διακύμανση των O₂ και CO₂. Μετά τον πρώτο μήνα η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε και η διακύμανση των αερίων μειώθηκε. Η συγκέντρωση του O₂ ήταν χαμηλότερη στο κάτω μέρος του σωρού σε σχέση με τη μέση του σωρού. Επιπλέον, ίχνη CH₄ βρέθηκαν στο μεσαίο και ανώτερο επίπεδο του σωρού. Η αύξηση της θερμοκρασίας και η διακύμανση των αερίων που παρατηρήθηκε τον πρώτο μήνα αποθήκευσης του σωρού είναι πολύ πιθανό προϊόντα **βιολογικής δραστηριότητας**. Ο σωρός των αποβλήτων περιείχε μεταξύ άλλων, εύκολα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα όπως απόβλητα κουζίνας και κήπου. Συνεπώς, όπως φαίνεται η παρουσία βακτηρίων και μυκήτων συμβάλλει στην αύξηση της θερμοκρασίας στο εύρος 0–75 °C, όμως αυτή η δραστηριότητα έχει μεγαλύτερη σημασία για θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 60 °C. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από τη βιολογική αυτή δραστηριότητα αν και δεν ανταλλάσσεται αποτελεσματικά με το περιβάλλον, μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση θερμότητας στη μάζα του σωρού ενεργοποιώντας **χημικές διεργασίες**. Έξι μήνες μετά την αποθήκευση του σωρού, καταγράφηκε αυτανάφλεξη του αποβλήτου. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία ημέρα πριν την εκδήλωση της ανάφλεξης είχε φυσήσει πολύ δυνατός άνεμος και ως εκ τούτου η συγκέντρωση του

οξειδωτικού μέσου στο σωρό αυξήθηκε. Από την ανάλυση του παραπάνω περιστατικού προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης που περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα, Εικόνα 2.7. Οι **φυσικές διεργασίες** που πιθανώς έλαβαν χώρα, όπως η προσρόφηση του νερού ή η συμπύκνωση υδρατμών σε ψυχρές επιφάνειες και μπορεί να οδήγησαν σε παραγωγή θερμότητας δεν τεκμηριώθηκαν επαρκώς.[47] Σε αντίστοιχα συμπεράσματα κατέληξαν οι Ashman et al, 2018 [38] όπου επιβεβαίωσαν πειραματικά την παρουσία βακτηρίων και μυκήτων σε αποθηκευμένη βιομάζα πελλετοποιημένου ξύλου. Άλλοι ερευνητές απέκλεισαν τη σύνδεση ανάμεσα στην αυτοθέρμανση και διεργασίες βακτηριακού μεταβολισμού σε υποστρώματα RDF. [48] [49]



Εικόνα 2. 7 Συνεισφορά φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών στο θερμοκρασιακό προφίλ ενός αποθηκευμένου σωρού αποβλήτων [47]

Ωστόσο, η επίδραση του νερού κρίνεται ότι συνεισφέρει στην εκδήλωση του φαινομένου, καθώς η προσθήκη νερού σε RDF είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας.[48] Οι Zerlotti et al, 2013 [43] από πειράματα που έκαναν σε λυματολάσπη κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία στη μάζα του σωρού αυξάνεται, καθώς και ο χρόνος διατήρησης της, αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε υγρασία. Επιπλέον απέδειξαν ότι η προσθήκη νέας ποσότητας νερού προκαλεί την επανερργοποίηση της

λυματολάσπης. Ερευνητές όπως ο Fu et al, 2005 θεώρησαν ότι η αυτοθέρμανση μπορεί να συμβαίνει λόγω της προσθήκης νερού σε υποστρώματα που περιέχουν άλατα και οξείδια.[50]

Μία άλλη πιθανή αιτία για την εκδήλωση της αυτοθέρμανσης σε υποστρώματα λυματολάσπης προτάθηκε από τους Della Zassa et al., 2019 που συσχέτισαν την παρουσία θειούχου σιδήρου στη λυματολάσπη, με την προσθήκη $FeCl_3$ και $FeCl_2$ που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων για τη δέσμευση των θειούχων.[44] Οι Bertani et al, 2016 με την σειρά τους επισήμαναν ότι οι διεργασίες οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα μεταξύ ατόμων Fe, S και O κατά τη διαδικασία ξήρανσης της λυματολάσπης, πιθανώς να οδηγούν στο σχηματισμό πυροφορικού θειούχου σιδήρου και αυτό με την σειρά του να προκαλεί την αυτοθέρμανση.[51] Η οξείδωση των θειωδών σε οξείδια ή θειικά ιόντα είναι εξώθερμη αντίδραση και ευνοείται παρουσία υγρασίας. Η αυτοθέρμανση σιδηροθειούχων ενώσεων έχει παρατηρηθεί σε μεταλλεύματα και σε δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαίου.[52][53][54]

Παράγοντες όπως η επαφή με τον αέρα, η παρουσία υγρασίας, η παρουσία μικροοργανισμών, η κοκκομετρία και οι συνθήκες αποθήκευσης μπορεί να επιδράσουν στην εκδήλωση του φαινομένου της αυτοθέρμανσης. Αν και οι διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την αυτοθέρμανση είναι περίπλοκες, είναι επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι ώστε φαινόμενα αυτοθέρμανσης να μπορούν να προληφθούν και να ελεγχθούν.

2.4 Ουσίες που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα ή τοξικά αέρια & ουσίες που σε επαφή με οξύ εκλύουν τοξικά αέρια

2.4.1 Σύνδεση ουσιών που αντιδρούν με νερό ή οξύ εκλύοντας εύφλεκτα ή τοξικά αέρια, με τη νομοθεσία

Στη διεθνή και Ευρωπαϊκή νομοθεσία, οι ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν με το νερό εκλύοντας εύφλεκτα αέρια περιλαμβάνονται στους Κανονισμούς CLP και ADR. Ο Κανονισμός CLP περιλαμβάνει επίσης ουσίες οι οποίες σε επαφή με νερό ή οξύ εκλύουν τοξικά αέρια. Οι κωδικοί δήλωσης επικινδυνότητας που συνδέονται με τα παραπάνω φαινόμενα είναι H260, H261, EUH029, EUH031 & EUH032. Όπου,

H260: Σε επαφή με το νερό ελευθερώνει εύφλεκτα αέρια τα οποία μπορούν να αυτοαναφλεγούν

H261: Σε επαφή με το νερό ελευθερώνει εύφλεκτα αέρια

EUH029: Σε επαφή με το νερό ελευθερώνονται τοξικά αέρια

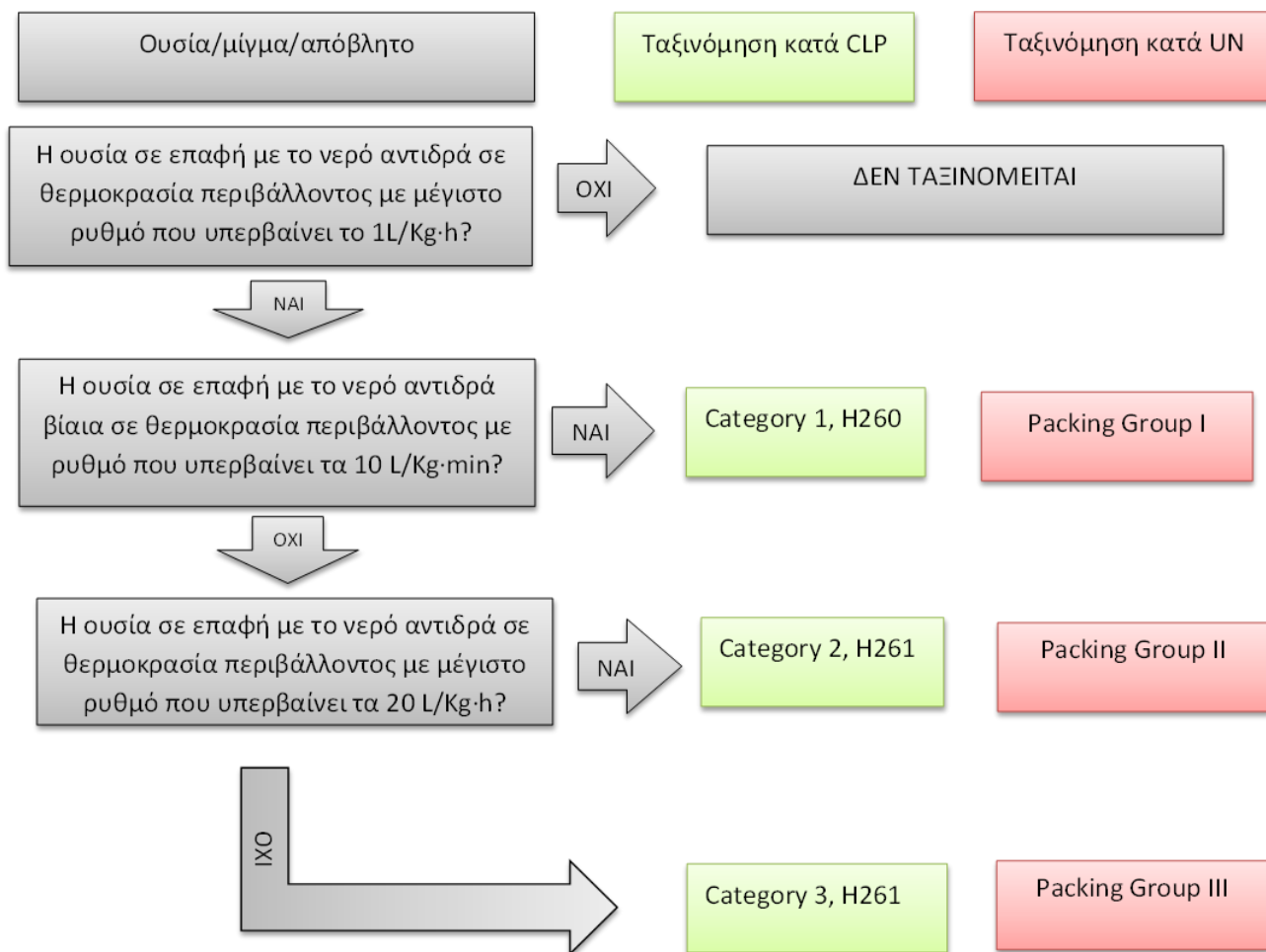
EUH031: Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται τοξικά αέρια

EUH032: Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται πολύ τοξικά αέρια.

Τέλος, στον Κανονισμό ADR, που αφορά στις διασυνοριακές μεταφορές επικινδυνων εμπορευμάτων, τα αντιδρώντα με το νερό εμπορεύματα που εκλύουν εύφλεκτα αέρια ανήκουν στην Κλάση 4.3. [31],[32]

Η αντιδραστικότητα είναι μια ιδιότητα που αφορά σε όλο τον κύκλο ζωής μια ουσίας ή ενός μίγματος επηρεάζοντας και τα απόβλητα. Όταν ένα απόβλητο αντιδρά με το νερό εκλύοντας εύφλεκτα αέρια ταξινομείται ως επικίνδυνό και συνδέεται με την ιδιότητα επικινδυνότητας **HP3: Εύφλεκτο**. Αντίστοιχα, όταν ένα απόβλητο αντιδρά με νερό ή οξύ εκλύοντας τοξικά αέρια, ταξινομείται ως επικίνδυνο και συνδέεται με την ιδιότητα επικινδυνότητας **HP12: Εκλύοντα αέρια οξείας τοξικότητας**. Τα απόβλητα που περιέχουν ουσίες που αντιστοιχίζονται στις συμπληρωματικές κατηγορίες επικινδυνότητας H260, H261,

ΕΥΗ029, ΕΥΗ031 και ΕΥΗ032 είτε υποβάλλονται σε δοκιμή προκειμένου να καταδειχθεί το εάν εμφανίζουν επικίνδυνη ιδιότητα ή όχι είτε θεωρούνται εξ αρχής επικίνδυνα σύμφωνα με την ΗΡ3 ή την ΗΡ12.[5] Στο Εικόνα 2.8 παρουσιάζονται τα κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών που αντιδρούν με το νερό εκλύοντας εύφλεκτα αέρια.



Εικόνα 2. 8 Κριτήρια ταξινόμησης των ουσιών που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα αέρια

Στις συστάσεις των Ηνωμένων Εθνών για την ταξινόμηση των ουσιών στην κλάση 4.3, εφαρμόζεται η μέθοδος UN N.5 Test «Μέθοδος δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό».[33] Η ίδια μέθοδος περιλαμβάνεται και στον κανονισμό (ΕΚ) 440/2008 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για τον καθορισμό των μεθόδων δοκιμής με κωδικό «Α.12 - Αναφλεξιμότητα σε επαφή με το νερό».[55] Η ταξινόμηση σύμφωνα με τη μέθοδο γίνεται με μέτρηση του ρυθμού έκλυσης του εύφλεκτου αερίου με οποιαδήποτε κατάλληλη συσκευή.

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

Βήμα 1: Η υπό δοκιμή ουσία τοποθετείται σε ένα δοχείο που περιέχει απεσταγμένο νερό στους 20 °C και σημειώνεται εάν το εξερχόμενο αέριο αναφλέγεται ή όχι.

Βήμα 2: Η εξεταζόμενη ουσία τοποθετείται σε χάρτινο φίλτρο που επιπλέει στην επιφάνεια ενός δίσκου που περιέχει απεσταγμένο νερό στους 20 °C και σημειώνεται εάν το εξερχόμενο αέριο αναφλέγεται ή όχι. Το διηθητικό χαρτί χρησιμοποιείται για να κρατήσει την ουσία σε ένα μέρος ώστε να αυξήσει τις πιθανότητες ανάφλεξης.

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

Βήμα 4: Η εξεταζόμενη ουσία αναμειγνύεται με απεσταγμένο νερό στους 20 °C και μετριέται ο ρυθμός έκλυσης του αερίου σε διάστημα επτά ωρών, ανά διαστήματα μίας ώρας. Αν ο ρυθμός έκλυσης είναι ασταθής ή αυξάνεται, μετά από επτά ώρες, ο χρόνος μέτρησης πρέπει να παραταθεί σε μέγιστο χρονικό διάστημα πέντε ημερών. Η δοκιμή μπορεί να διακοπεί εάν ο ρυθμός ανά πάσα στιγμή υπερβεί το 1 L / kg·h.[33]

Η ουσία, λοιπόν, θεωρείται επικίνδυνη αν σε οποιοδήποτε στάδιο της διαδικασίας της δοκιμής επέλθει αυθόρμητη ανάφλεξη ή παρατηρηθεί έκλυση εύφλεκτου αερίου με ρυθμό μεγαλύτερο από 1 L / kg h. Ωστόσο, οι συγκεκριμένες τεχνικές παρουσιάζουν μεταξύ τους κάποιες διαφοροποιήσεις και παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.1 και 2.2.

Πίνακας 2. 1 Απαιτήσεις μεθόδων

Αντιδραστήρια	A.12	UN N.5
Μάζα ουσίας (g)	10	> 25 g, ώστε να παραχθούν 100-250 mL αερίου
Όγκος νερού (mL)	10 - 20	Δεν προσδιορίζεται

Πίνακας 2. 2 Κριτήρια ταξινόμησης σύμφωνα με τα UN Recommendation και τον Κανονισμό CLP

Ρυθμός έκλυσης αερίου	≥10 L/kg·min	≥20 L/kg·h	≥1 L/kg·h
CLP Regulation	H260- Category 1	H261- Category 2	H261- Category 3
UN Recommendations	Packing Group I	Packing Group II	Packing Group III

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας εξετάστηκε η αντιδρασιμότητα 24 αποβλήτων ακολουθώντας τις οδηγίες του βήματος 4.

2.4.2 Ορισμός αντιδρασιμότητας ουσιών κατά την επαφή τους με το νερό εκλύοντας εύφλεκτα αέρια

Η συγκεκριμένη ιδιότητα έχει μεγάλη σημασία στη βιομηχανία αποβλήτων. Όπως προαναφέρθηκε η ιδιότητα της αντιδρασιμότητας και η έκλυση αερίων χαρακτηρίζει μια ουσία σε όλο τον κύκλο της ζωής της. Οι ουσίες ή τα μίγματα που δύνανται να αντιδράσουν με το νερό ή με την υγρασία της ατμόσφαιρας κάτω από κανονικές συνθήκες εξαρτώνται από τη χημική τους δομή ή/και τη φυσική τους κατάσταση (π.χ. το μέγεθος των σωματιδίων). Σε ορισμένες περιπτώσεις η αντίδραση μπορεί να είναι βίαιη και να συνοδεύεται από παραγωγή θερμότητας.[34] Ένα απόβλητο που εμφανίζει αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που αντιδρούν με το νερό εκλύοντας αέρια. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην

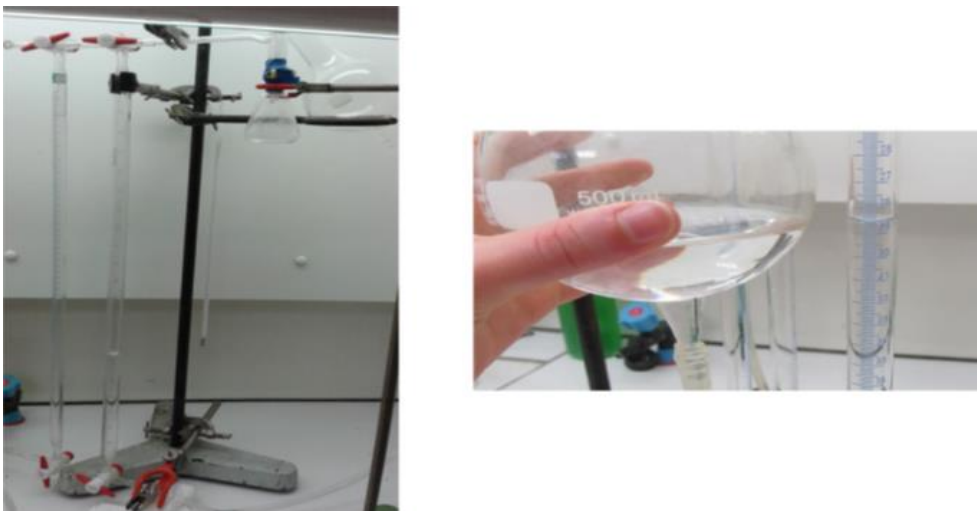
παραγωγή μιγμάτων εύφλεκτων ή / και τοξικών αερίων, δημιουργώντας ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο εργασιακό περιβάλλον. Αυτή η ιδιότητα αφορά σε όλη την αλυσίδα διαχείρισης αποβλήτων, δηλαδή την αρχική παραγωγή του αποβλήτου, τη συσκευασία του, τη μεταφορά και την αποθήκευση μέχρι την τελική διάθεση. Για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητο να εφαρμοστούν μέθοδοι προσδιορισμού του παραγόμενου όγκου αερίων ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος που μπορεί να προκληθεί από τέτοιου είδους ουσίες ή απόβλητα.

2.4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση έκλυσης αερίων κατά την επαφή τους με νερό ή οξύ

Οι μέθοδοι UN N.5 και A.12 δεν αποτελούν κλασικές μεθόδους ανάλυσης και εμφανίζουν πρόβλημα ως προς τη σαφήνειά τους. Στη "Μέθοδο δοκιμής για ουσίες που απελευθερώνουν εύφλεκτα αέρια σε επαφή με το νερό- UN Test N.5" δεν περιλαμβάνεται καθορισμένος τρόπος μέτρησης του παραγόμενου αερίου. Ωστόσο, στη μέθοδο A.12 συστήνεται η χρήση προχοΐδας. Τα κύρια προβλήματα που εμφανίζονται είναι ότι δεν υπάρχει κάποια δεδομένη οδηγία όσον αφορά στον τύπο της πειραματικής διάταξης, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, καθώς και άλλες πληροφορίες αναφορικά με την επικύρωση της μεθόδου. Τα προβλήματα αυτά επαληθεύτηκαν με τη διεκπεραίωση ενός διεργαστηριακού ελέγχου που πραγματοποιήθηκε ανάμεσα σε 12 εργαστήρια και παρατηρήθηκε ότι ο υπολογισμός του ρυθμού παραγωγής του αερίου εμφάνιζε σημαντικές διακυμάνσεις ανά εργαστήριο. Σύμφωνα με την αρχή που διεξήγε τον έλεγχο, αυτό οφείλεται στις διαφορετικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, στις διαφορετικές μεθόδους προετοιμασίας των δειγμάτων και κυρίως στον τρόπο μέτρησης του αερίου, δηλαδή αν μετρήθηκε σταθμικά ή ογκομετρικά.[56] Παράμετροι όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το είδος και το μέγεθος της φιάλης που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, η μάζα της ουσίας, η αναλογία μάζας ουσίας - όγκου νερού, καθώς και η διάρκεια του πειράματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων.[57],[58]

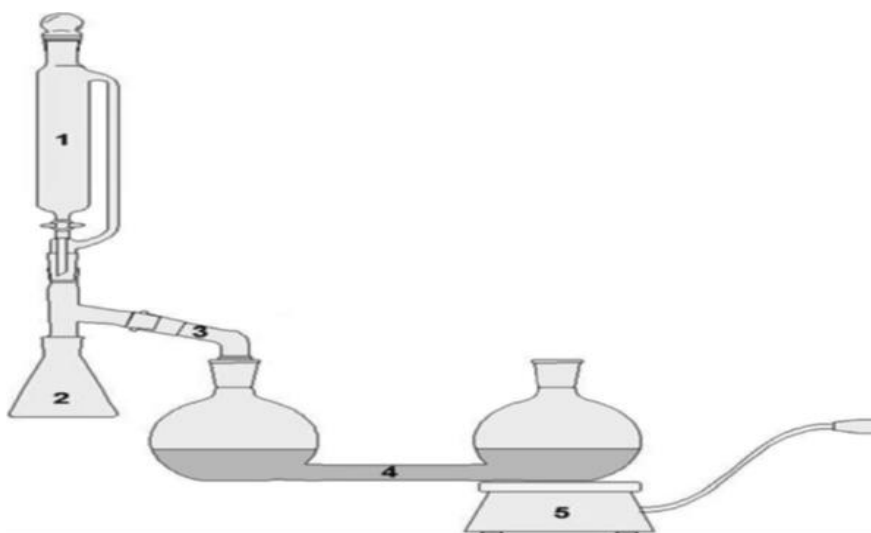
Σε προηγούμενες έρευνες έχουν γίνει προσπάθειες βελτιστοποίησης της μεθόδου μέτρησης έκλυσης αερίων. Οι Janes et al.,2012 μελέτησαν τη μέθοδο UN N.5 για τον προσδιορισμό των εκλυόμενων εύφλεκτων αερίων, λαμβάνοντας υπόψη διάφορες παραμέτρους. Αυτές είναι η μάζα δείγματος, η θερμοκρασία, η αναλογία όγκου υγρού προς μάζα σκόνης (L/S ratio), η χημική φύση και το pH της υγρής φάσης (υδατικό μέσο), ο εσωτερικός όγκος της κωνικής φιάλης και της χοάνης. Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκε η αντιδραστικότητα της σκόνης αλουμινίου και μαγνησίου, όπου ο εκλυόμενος όγκος μετρήθηκε κυρίως με προχοΐδα, Εικόνα 2.9. Η τεχνική με χρήση προχοΐδας (burette) βασίζεται σε ογκομετρική μέτρηση. Η κλασική συσκευή μέτρησης είναι μία προχοΐδα γεμισμένη με νερό με ογκομετρική διαβάθμιση συνδεδεμένη με δοχείο. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται ανάγνωση της μεταβολής όγκου από την προχοΐδα ανά μία ώρα και υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου άμεσα από αυτές τις ωριαίες τιμές. Αυτή η απλοϊκή προσέγγιση έχει το μειονέκτημα ότι ο χρόνος που απαιτείται για τις μετρήσεις δεν ακολουθεί με ακρίβεια την εξέλιξη του όγκου που απελευθερώνεται. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας υπήρξε αύξηση του όγκου του παραγόμενου αερίου και στις δυο σκόνης. Στο αλουμίνιο αποδεικνύεται μεγαλύτερη απελευθέρωση αερίου για μεγαλύτερη αναλογία νερού προς δείγμα, ενώ στο μαγνήσιο δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στον μετρούμενο όγκο με δοκιμές σε διαφορετικές αναλογίες. Επιπλέον, για την σκόνη αλουμινίου παρατηρήθηκε ότι η επίδραση του διαλύματος HCl και NaOH ήταν σημαντική ως προς τον ρυθμό και τον συνολικό όγκο του εκλυόμενου αερίου συγκριτικά με αυτή του απεσταγμένου και θαλασσινού νερού. Για αυτόν το λόγο προτείνεται από τους ερευνητές η μελέτη των υλικών σε αντίστοιχες συνθήκες, σε περίπτωση που κατά την μεταφορά ή την αποθήκευση μπορεί αυτές να προκύψουν. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι αυτές οι παράμετροι μπορεί να διαδραματίσουν

σημαντικό ρόλο σε τέτοιο βαθμό ώστε να μεταβάλουν την τελική ταξινόμηση που προκύπτει από τη δοκιμή.[58]



Εικόνα 2. 9 Συνδεσμολογία προχοϊδας

Βασισμένη σε αυτά τα δεδομένα οι Rosenberg et al., 2014 πρότειναν μια σταθμική μέθοδο για τον υπολογισμό του ρυθμού έκλυσης των επικίνδυνων αερίων. Σύμφωνα με τη μέθοδο, ο ρυθμός υπολογίζεται μέσω της μετατόπισης νερού ανάμεσα σε δυο σφαιρικές φιάλες, μία κλειστή, στην οποία διοχετεύεται το εκλυόμενο αέριο και μία ανοιχτή σε ατμοσφαιρική πίεση, όπου πραγματοποιείται η μετατόπιση του νερού και μετριέται το βάρος του διαρκώς. Η συνδεσμολογία που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.10. Η σταθμική μέθοδος παρουσίασε καλή ακρίβεια, καθώς η απόκλιση θεωρητικής - πειραματικής τιμής ήταν μόλις 4%. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για μεγάλους ρυθμούς έκλυσης αερίων, ωστόσο υπάρχει περιορισμός σε σχέση με τον ελάχιστο μετρούμενο όγκο αερίου που μπορεί να μετρηθεί με την προτεινόμενη μέθοδο. [57]



Εικόνα 2. 10 Σχηματική διάταξη για το UN test N.5 με χοάνη σταγόνας (1), κωνική φιάλη (2), σύνδεση μεταξύ δοχείου αντίδρασης και σταθμικού τμήματος (3), συνδεδεμένες φιάλες (4) και ζυγός (5). [57]

Παράλληλα οι Smith et al., 2014 εισήγαγαν μια καινούρια μέθοδο για τον υπολογισμό του ρυθμού των εκλυόμενων αερίων με βάση τη μέτρηση της πίεσης που αναπτύσσεται εντός του δοχείου που λαμβάνει

χώρα η αντίδραση. Για τις ανάγκες της μέτρησης χρησιμοποιήσαν ένα γυάλινο δοχείο με τρία στόμια, στο οποίο είχε τοποθετηθεί μανομετρικός μετρητής για την καταγραφή της πίεσης. Έπειτα, μέσω μιας καμπύλης βαθμονόμησης ανάμεσα σε πίεση και όγκο εκφράζεται ο συνολικός όγκος του εκλυόμενου αερίου.[59]

Οι Janes et al., 2016 συνοψίζοντας τις εργασίες προηγούμενων ερευνητών πρότειναν τρεις ογκομετρικές μεθόδους για τη μέτρηση των τοξικών και εύφλεκτων αερίων. Για την εκτίμηση των HCl και H₂, από την αντίδραση χλωριδίου του αλουμινίου και τετραϋδροβορικού νατρίου με νερό, πρότειναν τη χρήση αυτόματου ογκομετρητή αερίου-MGC-1 (Εικόνα 2.11) και της κλασικής προχοΐδας. Ένα πρόβλημα που μπορεί να παρουσιαστεί με τεχνικές τύπου εκτόπισης αερίου είναι η διαλυτότητα των παραγόμενων αερίων στο πληρωτικό μέσο. Η γνώση της σύστασης δεν είναι πάντα δυνατή και επιπλέον στην περίπτωση μίγματος αερίων, η πολυπλοκότητα αυξάνεται. Η χρήση του MGC-1 (flow meter) αποτελεί πολύ άμεση τεχνική και δίνει καλά αποτελέσματα, όταν η συσκευή είναι βαθμονομημένη για το αναμενόμενο αέριο. Ωστόσο, αν παράγεται μίγμα αερίων, η βαθμονόμηση της συσκευής είναι πιο περίπλοκη και χρειάζεται προσεκτικός έλεγχος. Εν προκειμένω, για τον προσδιορισμό των χλωριδίων χρησιμοποιήθηκε το Calrix. Το Calrix είναι ένα άχρωμο συνθετικό υγρό με βάση το φθόριο, χαμηλού μοριακού βάρους, το οποίο χρησιμοποιείται για προσδιορισμό διαβρωτικών αερίων και παρουσιάζει χημική συμβατότητα με χλωρίδια. Στην περίπτωση προσδιορισμού του H₂ χρησιμοποιήθηκε ο ογκομετρητής MGC-1 με κελί πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα πληρωμένος με υγρό πολυδιμεθυλο-σιλοξανίο (Silox). Τέλος, το παραγόμενο H₂ από την αντίδραση του τετραϋδροβορικού νατρίου με το νερό μετρήθηκε και με χρήση προχοΐδας. Το αέριο που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση μετατοπίζει το υγρό πλήρωσης (Calrix) στο εσωτερικό της προχοΐδας και έτσι μετρείται ο όγκος, μέσω των διαβαθμίσεων της προχοΐδας, σε ατμοσφαιρική πίεση.[60]



Εικόνα 2. 11 Αυτόματος ογκομετρητής MGC-1 (PMMA cell)[60]

Οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ουσιών που εκλύουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια καθαρών χημικών ουσιών. Λόγω έλλειψης αντίστοιχης μεθόδου για τα τοξικά αέρια οι Hennebert et al, 2016 βασιζόμενοι στο U.N. test N.5 πρότειναν μια νέα μέθοδο για τον προσδιορισμό της κατηγορίας HP12 (ουσίες που αντιδρούν με το νερό και παράγουν αέρια υψηλής τοξικότητας), μελετώντας τη συμπεριφορά 49 αποβλήτων όταν αυτά έρθουν σε επαφή με το νερό. Η μεθοδολογία που ακολούθησαν για την εκτίμηση της έκλυσης τοξικών αερίων αποτελείται από τρία στάδια. Με σκοπό να επιτευχθεί αναλογία υγρού-στερεού (L/S ratio) 10 L HCl 2.5 N ανά kg αποβλήτου, αναμείχθηκαν 1,6 g απόβλητου με νερό και διάλυμα HCl 5.1 N. Αρχικά με τη χρήση ασβεστόμετρου εξετάζεται αν εντός 5 min επιτυγχάνεται

παραγωγή αερίου πάνω από 0,1 L και αν η παραγωγή σταθεροποιείται. Σε περίπτωση που η έκλυση αερίου δεν σταθεροποιείται εντός 5 min, το πείραμα συνεχίζεται για άλλες 6 h και ο όγκος μετρείται με αντίστροφο σωλήνα τύπου U-SHAPE που είναι πληρωμένος με νερό. Στο δεύτερο στάδιο ελέγχεται η παρουσία τοξικών και εύφλεκτων αερίων όπως H₂, CO₂, CO, CH₄, SO₂, H₂S και αμινών με ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές. Στο τελευταίο στάδιο, αν έχει επιβεβαιωθεί η παρουσία τοξικών αερίων, συσχετίζεται η επικινδυνότητα των αποβλήτων με τους κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας EUH029, EUH030 και EUH031. Από τη μελέτη προέκυψε ότι τα περισσότερα απόβλητα αντιδρούν με το πυκνό HCl εκλύοντας κυρίως CO₂. Ωστόσο, τρία από τα εξετασθέντα απόβλητα παρήγαγαν τοξικά αέρια. Μονοξείδιο του άνθρακα εκλύθηκε από μεταλλική σκόνη που προέρχεται από τη βιομηχανία του αλουμινίου και δυο βιομηχανικές σκόνες επεξεργασίας αερίων παρήγαγαν H₂S.[61]

Παρ' όλη την έρευνα και τις προτάσεις που έχουν γίνει μέχρι τώρα, εξακολουθεί να μην υπάρχει επίσημο επικυρωμένο πρότυπο για τη μέτρηση εκλυόμενων αερίων. Συμπερασματικά, η συγκεκριμένη μέθοδος εξακολουθεί να χρήζει βελτίωσης.

Κεφάλαιο 3. Υλικά και Μέθοδοι

3.1 Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής εξετάστηκαν συνολικά 60 απόβλητα από διάφορους κρίσιμους παραγωγικούς κλάδους όπως διυλιστήρια, βιομηχανίες διαμόρφωσης και ανακύκλωσης αλουμινίου, βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, βιομηχανίες διαχείρισης αποβλήτων, εταιρείες παραγωγής ενέργειας κ.α. Τα απόβλητα που μελετήθηκαν αντιστοιχούν σε 30 μοναδικές καταχωρήσεις ΕΚΑ. Τα απόβλητα με τον ίδιο κωδικό ΕΚΑ μπορεί να διαφοροποιούνται είτε ως προς τον παραγωγό του αποβλήτου είτε ως προς την παραγωγική διαδικασία. Η επιλογή των αποβλήτων-υλικών προς εξέταση έγινε λαμβάνοντας υπόψη κάποια από τις ακόλουθες παραμέτρους ή συνδυασμό τους:

- ✓ πρόκληση αύξησης θερμοκρασίας στο σωρό προσωρινής αποθήκευσης
- ✓ πρόκληση οσμής στο σωρό προσωρινής αποθήκευσης
- ✓ μεγάλο ρεύμα εισερχόμενου αποβλήτου
- ✓ βασικό υλικό για την παραγωγή εναλλακτικού καυσίμου
- ✓ βασικό υλικό για την παραγωγή εναλλακτικής πρώτης ύλης

Η προέλευση των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης της διαχείρισής τους.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι παραγωγικές διαδικασίες από τις οποίες προήλθαν και η κωδικοποίηση των αποβλήτων ανάλογα με τον ΕΚΑ, η περιγραφή της προετοιμασίας των εργαστηριακών δειγμάτων, η περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων, καθώς και η αβεβαιότητα των μεθόδων.

Στη συνέχεια, ακολουθεί περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα που διεξήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής με σκοπό την εκτίμηση της αυτοθέρμανσης, της αντιδρασιμότητας των απόβλητων και του ποσοτικού και ποιοτικού χαρακτηρισμού των εκλυόμενων αερίων. Τα είδη των αποβλήτων που εξετάστηκαν και ο κλάδος προέλευσης τους περιγράφονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3. 1 Κατάλογος αποβλήτων

Αριθμός Αποβλήτου	Είδος Αποβλήτου	ΕΚΑ	Είδος Καταχώρισης	Προέλευση
#1	Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	ΜΗ	Δύλιση & εξόρυξη πετρελαίου
#2	Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	ΜΗ	
#3	Εξαντλημένος καταλύτης-3	16 08 07*	ΜΗ	
#4	Εξαντλημένος καταλύτης- 4	16 08 07*	ΜΗ	
#5	Εξαντλημένος καταλύτης-5	16 08 07*	ΜΗ	
#6	Εξαντλημένος καταλύτης-6	16 08 02*	ΜΗ	
#7	Εξαντλημένος καταλύτης-7	16 08 02*	ΜΗ	
#8	Εξαντλημένος καταλύτης-8	16 08 02*	ΜΗ	
#9	Εξαντλημένος καταλύτης-9	16 08 02*	ΜΗ	
#10	Εξαντλημένος καταλύτης-10	16 08 07*	ΜΗ	
#11	Εξαντλημένος καταλύτης-11	16 08 07*	ΜΗ	
#12	Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-1	06 06 02*	ΜΗ	
#13	Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-2	06 06 02*	ΜΗ	

#14	Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	AH	
#15	Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	AH	
#16	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-1	19 02 05*	MH	
#17	Λάσπες βιολογικής επεξεργασίας	19 08 11*	MH	
#18	Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων-1	07 01 08*	AH	
#19	Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων-2	07 01 08*	AH	
#20	Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	MH	
#21	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-2	19 02 05*	MH	
#22	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-3	19 02 05*	MH	
#23	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	MH	
#24	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	MH	
#25	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	MH	
#26	Απόβλητα φίλτρων-1	15 02 02*	MH	
#27	Απόβλητα φίλτρων-2	15 02 02*	MH	
#28	Απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης	15 02 02*	MH	
#29	Απόβλητα φίλτρων θερμής έλασης	15 02 02*	MH	
#30	Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	MH	
#31	Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	MH	
#32	Σκόνη επεξεργασίας αερίων-1	10 03 23*	MH	
#33	Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	MH	
#34	Απόβλητα λείανσης μετάλλων	12 01 20*	MH	
#35	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	MH	
#36	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-8	19 02 05*	MH	
#37	Refuse derived fuel-1	19 12 10	ANH	
#38	Refuse derived fuel-2	19 12 10	ANH	
#39	Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	MH	
#40	Στερεή εναλλακτική πρώτη ύλη	19 03 06*	MH	
#41	Πριονίδι-1	03 01 04*	MH	
#42	Πριονίδι-2	03 01 04*	MH	
#43	Πριονίδι-3	03 01 04*	MH	
#44	Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού	19 08 05	ANH	
#45	Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	MNH	
#46	Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 01 07*	AH	
#47	Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	MH	
#48	Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	MH	
#49	Αντιψυκτικά	16 01 14*	MH	
#50	Ρυπασμένη ζυλεία με κρεόσωτο	17 02 04*	MH	
#51	Ιπτάμενη τέφρα	10 01 04*	AH	
#52	Λεβητόλιθος	10 01 04*	AH	
#53	Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	ANH	
#54	Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2	02 03 04	ANH	
#55	Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	ANH	
#56	Σκόνη χρωμάτων	08 02 01	ANH	
#57	Απόβλητα χρωμάτων & βερνικιών	08 01 11*	MH	
#58	Λάσπες μελανιών	08 03 14*	MH	
#59	Πλαστικές συσκευασίες	15 01 02	MNH	
#60	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-10	19 02 05*	MH	

Βιομηχανία
επεξεργασίας
αλουμινίου

Μονάδες
κατεργασίας
μετάλλων

Βιομηχανία
επεξεργασίας
αποβλήτων

Βιομηχανία
παραγωγής
ενέργειας

Εταιρεία
παραγωγής
τσιγάρων

Δημοτικά
απόβλητα

Εταιρεία
παραγωγής
χρωμάτων

Μονάδα
παραγωγής
υλικών
συσκευασίας

3.2 Υλικά – Προέλευση αποβλήτων

3.2.1 Διυλιστήριο Πετρελαίου και εταιρία εξόρυξης πετρελαίου

Τα απόβλητα διύλισης πετρελαίου προκύπτουν από τις διεργασίες διύλισης και επιδέχονται περαιτέρω διαχείριση. Τα απόβλητα μπορεί να είναι αποτέλεσμα των διεργασιών εξόρυξης (π.χ. λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο), μεταφοράς και διύλισης (π.χ. πετρελαιοειδείς λάσπες δεξαμενών, λάσπες που προκύπτουν από την επεξεργασία των υγρών λυμάτων του διυλιστηρίου, εξαντλημένοι καταλύτες κ.ά.) ή των διαδικασιών συντήρησης και καθαρισμού του εξοπλισμού (π.χ. απόβλητα από καθαρισμό δεξαμενών, τέφρα πυθμένα, όξινες πίσσες κ.ά.). [62]

3.2.1.1 Εξαντλημένοι καταλύτες:#1-#11 - EKA 16 08 02* ή 16 08 07*

Ένας καταλύτης θεωρείται εξαντλημένος όταν η καταλυτική ενεργότητα ή/και η εκλεκτικότητά του φθίνει με την πάροδο του χρόνου λόγω απόφραξης, δηλητηρίασης, θερμικής αποικοδόμησης και πυροσυσσωμάτωσης.[63] Στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου, οι καταλύτες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο συνεισφέροντας στη βελτίωση της αποδοτικότητας της διεργασίας, προσφέροντας έτσι καύσιμα και άλλες χημικές ουσίες, σύμφωνα με τις επιθυμητές προδιαγραφές των προϊόντων για κατανάλωση. [64]

Οι χρησιμοποιούμενοι στο διυλιστήριο καταλύτες διακρίνονται σε οξέα υγρής μορφής, όπως είναι το HF και το H₂SO₄ που χρησιμοποιούνται στην αλκυλίωση και τον πολυμερισμό, και τους στερεούς καταλύτες, οι οποίοι με τη σειρά τους διακρίνονται σε αυτούς που περιέχουν ευγενή και μη ευγενή μέταλλα. Στους στερεούς καταλύτες, με τους οποίους έχουμε ασχοληθεί στο πλαίσιο της διδακτορικής εργασίας, η καταλυτικά ενεργός φάση συνδυάζεται με ένα στερεό υπόστρωμα-φορέα το οποίο μπορεί να είναι Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ζεόλιθοι κ.α. [65]

Οι βασικές χημικές καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα διυλιστήριο είναι α) η αναμόρφωση (reforming), β) η καταλυτική πυρόλυση (catalytic cracking) και γ) η υδρογονοκατεργασία (hydroprocessing) αποτελούμενη από την υδρογονοεπεξεργασία (hydrotreating) και την υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking). [65]

Οι εξαντλημένοι καταλύτες που προέρχονται από μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας, ιδιαίτερα αν αυτές επεξεργάζονται βαριά κλάσματα, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένοι (μέταλλα, κωκ) σε σχέση με τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, FCC) ή αναμόρφωσης. Κατά την καταλυτική πυρόλυση και την αναμόρφωση πραγματοποιούνται μικρότεροι χρόνοι επαφής αντιδρώντος μίγματος - καταλύτη και τα εισερχόμενα ρεύματα προς επεξεργασία προέρχονται από πιο ελαφρά κλάσματα ή κλάσματα που έχουν ήδη επεξεργαστεί καταλυτικά σε άλλη μονάδα. Η επικινδυνότητα ενός εξαντλημένου καταλύτη ορίζεται από την επικινδυνότητα του υλικού κατασκευής του καταλύτη καθώς και από την επικινδυνότητα όσων εναποτέθηκαν σε αυτόν κατά τη χρήση του εντός της μονάδας.

Από τις παραπάνω διεργασίες, οι εξαντλημένοι καταλύτες από μονάδες επεξεργασίας με υδρογόνο, εμφανίζουν επικίνδυνες ιδιότητες που σχετίζονται με τις HP3 και HP12 όπως αυτοθέρμανση, αυτανάφλεξη και έκλυση τοξικών αερίων σε επαφή με το νερό, με πιο συχνή την απελευθέρωση υδρόθειου, υδροκυανίου και αμμωνίας. Η ιδιότητα της αυτοθέρμανσης μπορεί να οφείλεται στην επιμόλυνση των εξαντλημένων καταλυτών με σιδηροθειούχες ενώσεις. [63]

Επιπλέον, μέρος της υδρογονοκατεργασίας αποτελούν η υδρογονοαποθειώση (hydrodesulfurization - HDS) για απομάκρυνση θείου από θειούχες ενώσεις με έκλυση υδρόθειου, η υδρογονοαπομετάλλωση

(hydromerallization - HDM) για απομάκρυνση μετάλλων και προσρόφηση τους στον καταλύτη και η απομάκρυνση αζώτου (hydrodenitrogenation –HDN). [65]

Η διαχείριση και αξιοποίηση των εξαντλημένων καταλυτών εξαρτάται από τις χημικές και δομικές αλλαγές που έχουν συμβεί στον καταλύτη κατά την χρήση του, και περιλαμβάνει μια σειρά από εναλλακτικές όπως: α) την αναγέννηση και επαναχρησιμοποίησή του, β) την ανάκτηση συστατικών του, γ) την εναπόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής και δ) τη χρήση του υλικού σε άλλες διεργασίες. [66]

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας εξετάστηκε η δυνατότητα ασφαλούς διάθεσης τους, προς παραγωγή στερεής εναλλακτικής πρώτης ύλης. Οι υπό εξέταση εξαντλημένοι καταλύτες (απόβλητα #1 έως #11) αποτελούν απόβλητα από διυλιστήρια της Μέσης Ανατολής και της Ελλάδας. Ωστόσο, η ακριβής παραγωγική διαδικασία από την οποία έχει προέλθει κάθε ένας από αυτούς δεν είναι γνωστή.

Οι κωδικοί EKA 16 08 02* και 16 08 07* αντιστοιχούν σε κατοπτρική καταχώριση επικίνδυνων αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεκριμένοι κωδικοί αντιστοιχούν σε ομάδα εναλλακτικών καταχωρίσεων και για να αξιολογηθεί αν αφορούν σε επικίνδυνο ή μη επικίνδυνο απόβλητο πρέπει να διεκπεραιωθούν περαιτέρω στάδια για την αξιολόγηση της αντιστοίχισης. Ωστόσο, όταν η καταχώριση αφορά σε ΜΗ απόβλητα θεωρούνται εξ αρχής επικίνδυνα, εκτός αν αποδειχτεί μέσω μελέτης το αντίθετο. Η πλήρης περιγραφή των συγκεκριμένων κωδικών είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
16 08 02*	<i>Εξαντλημένοι καταλύτες που περιέχουν επικίνδυνα μεταβατικά μέταλλα ή επικίνδυνες ενώσεις μεταβατικών μετάλλων</i>	ΜΗ
16 08 07*	<i>Εξαντλημένοι καταλύτες που έχουν μολυνθεί από επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.1.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις: #12 & #13- EKA 06 06 02* & Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο: #14 - EKA 05 01 12*

Σημαντικό ρεύμα αποβλήτου των διυλιστηρίων αποτελεί η μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων πετρελαίου που προκύπτει από τη διαδικασία καθαρισμού των δεξαμενών αποθήκευσης, των δεξαμενών επεξεργασίας του αργού πετρελαίου και των δεξαμενών των προϊόντων διύλισης. Με την πάροδο του χρόνου στις δεξαμενές αποθήκευσης του αργού ή των προϊόντων διύλισης καθιζάνουν τα βαρύτερα κλάσματα που περιέχονται σε αυτά, με αποτέλεσμα να μειώνεται η χωρητικότητα των δεξαμενών και να επηρεάζεται η ποιότητα των αποθηκευμένων καυσίμων.[52] Επιπλέον, στις εργασίες συντήρησης ενός διυλιστηρίου περιλαμβάνεται και η περιοδική συντήρηση των χαλύβδινων δεξαμενών αποθήκευσης και επεξεργασίας. Συνεπώς, ο καθαρισμός και η συντήρηση των δεξαμενών αποτελεί αναπόσπαστο μέρος των διεργασιών που ακολουθούνται σε ένα διυλιστήριο, ο οποίος μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχανικά ή/και χημικά μέσα.

Τα απόβλητα που προκύπτουν από τις διαδικασίες καθαρισμού μπορεί να είναι μεταξύ άλλων πετρελαιοειδείς λάσπες δεξαμενών και απόβλητα που περιέχουν θειούχες ενώσεις. Τα υπολείμματα που βρίσκονται πιο κοντά στις επιφάνειες των δεξαμενών είναι πιθανό να περιέχουν σουλφίδια του σιδήρου, που σχηματίζονται από την αντίδραση θειούχων ενώσεως όπως H_2S ή μερκαπτάνες με τον ανθρακούχο χάλυβα, υλικό κατασκευής των δεξαμενών.[52],[67] Τα απόβλητα που είναι πλούσια σε σιδηροθειούχες ενώσεις δύναται να προκαλέσουν μια έντονη εξώθερμη αντίδραση όταν εκτίθενται στον αέρα. Η αυτοθέρμανση και η συνακόλουθη αυτανάφλεξη αποτελεί πρόβλημα στους τομείς επεξεργασίας πετρελαίου.[68]

Η διαδικασία παραγωγής του αποβλήτου «οξέα περιέχοντα πετρέλαιο» δεν είναι γνωστή. Πιθανώς να προέρχεται από την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, όπου κατά την διαδικασία απομάκρυνσης των υπολειμμάτων πετρελαίου από τις δεξαμενές αποθήκευσης και επεξεργασίας, χρησιμοποιήθηκε κάποιο καθαριστικό όξινης βάσης.[69]

Ο κωδικός EKA 06 06 02* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου και ο κωδικός EKA 05 01 12* σε απόλυτη καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Αυτό σημαίνει ότι το απόβλητο με κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου θεωρείται επικίνδυνο, εκτός αν αποδειχτεί μέσω μελέτης το αντίθετο, ενώ το απόβλητο με απόλυτη καταχώριση επικινδύνου 05 01 12* θεωρείται χωρίς αμφιβολία επικίνδυνο. Ωστόσο, και στην περίπτωση της απόλυτης καταχώρισης επικινδύνου με σκοπό να προσδιοριστούν οι επικίνδυνες ιδιότητες που εμφανίζει το υπό εξέταση απόβλητο, απαιτείται η διερεύνηση του αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή των συγκεκριμένων κωδικών είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
06 06 02*	<i>Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ουσίες</i>	MH
05 01 12*	<i>Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο</i>	AH

3.2.1.3 Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη:#15 - EKA 13 05 02* / Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας:#16 - EKA 19 02 05* / Λάσπη βιολογικού καθαρισμού:#17 - EKA 19 08 11*

Οι λάσπες που παράγονται από διαδικασίες επεξεργασίας των απόβλητων ενός διυλιστηρίου μπορεί να είναι: λάσπες από μονάδες διαχωρισμού API, λάσπες από μονάδες κροκίδωσης, επίπλευσης και μονάδες DAF, καθώς και λάσπες βιολογικού καθαρισμού. Επιπλέον, από τον καθαρισμό των δεξαμενών αποθήκευσης του πετρελαίου προκύπτουν οι πετρελαιοειδείς λάσπες δεξαμενών πυθμένα. Η λάσπη είναι ένα σύνθετο γαλάκτωμα διαφόρων υδρογονανθράκων πετρελαίου (PHCs), νερού, βαρέων μετάλλων και στερεών σωματιδίων. Η λάσπη αποτελεί ετερογενές υλικό με εξαιρετικά υψηλό ιξώδες και περιέχει υψηλό ποσοστό στερεών και νερού. Με σκοπό να μειωθεί η ποσότητα του αποβλήτου και το σχετικό κόστος διάθεσής του, τα διυλιστήρια εφαρμόζουν την τεχνική της μηχανικής αφυδάτωσης με χρήση Decanter, αποφεύγοντας θερμικές τεχνικές ξήρανσης για λόγους ασφάλειας. Η ταφή (landfill and land farming) των λασπών από τη διύλιση του πετρελαίου απαγορεύεται. [62]

Στην παρούσα διατριβή εξετάστηκαν α) αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη δεξαμενών, απόβλητο #15 - EKA 13 05 02*, β) λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας, απόβλητο #16 - EKA 19 02 05* και γ) λάσπη βιολογικής επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, απόβλητο #17 - EKA 19 08 11*.

Η **αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη δεξαμενών**, προέρχεται από τον καθαρισμό των δεξαμενών πετρελαίου. Πριν από τη διύλιση σε πετρελαϊκά προϊόντα, το αργό πετρέλαιο προσωρινά παραμένει σε δεξαμενές αποθήκευσης όπου έχει τάση προς διαχωρισμό σε βαρύτερους και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες πετρελαίου (PHC). Οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνήθως αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό των PHC, ενώ σε αυτούς περιλαμβάνονται αλκάνια, κυκλοαλκάνια, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, ναφθαλένιο, φαινόλες και διάφοροι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH). Τα βαρύτερα PHC συχνά κατακάθονται μαζί με στερεά σωματίδια και νερό. Αυτό το ανομοιογενές μίγμα PHC, στερεών, μετάλλων και νερού που εναποτίθεται στον πυθμένα της δεξαμενής αποτελεί την πετρελαιοειδή λάσπη.[70],[71] Απομακρύνεται κατά τη διάρκεια καθαρισμού της δεξαμενής

και αποστέλλεται για περαιτέρω επεξεργασία εντός ή εκτός διυλιστηρίου. Η αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 13 05 02*.

Τα ελαιώδη λύματα (oily wastewater) των διυλιστηρίων, όντας πλούσια σε υδρογονάνθρακες και άλλους ρυπογόνους παράγοντες, υπόκεινται σε επεξεργασία εντός του διυλιστηρίου, πριν την απόρριψή τους.[72] Οι τυπικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων διυλιστηρίου αποτελούνται από πρωτογενή και δευτερογενή απομάκρυνση ελαίου/νερού (ή αλλιώς πρωτοβάθμια επεξεργασία), ακολουθούμενη από δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία και τριτοβάθμια επεξεργασία (εάν κριθεί απαραίτητο). [73]

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας προέρχεται από τη μονάδα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αρχικά, πραγματοποιείται συλλογή των λυμάτων σε μια δεξαμενή. Στην συνέχεια, τα απόβλητα οδηγούνται συνήθως σε διαχωριστές βαρύτητας APIs (American Petroleum Institution Separators) και γίνεται ο πρώτος διαχωρισμός και απομάκρυνση του ελαίου, του νερού και των στερεών (πρωτογενής απομάκρυνση ελαίου-νερού). Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους ελαίου/νερού, επιτρέποντας το βαρύτερο υλικό να καθιζάνει κάτω από το ελαφρύτερο λάδι. Οι υδρογονάνθρακες που επιπλέουν στην επιφάνεια απομακρύνονται και διατίθενται για ανάκτηση ελαίου ενώ η λάσπη που καταλήγει στον πυθμένα αφαιρείται περιοδικά και οδηγείται σε μονάδα επεξεργασίας ελαιώδους ιλύος. Τα υγρά λύματα που απομακρύνονται από το διαχωριστήρα API υποβάλλονται σε δευτερογενή απομάκρυνση ελαίου-νερού. Σε αυτό το στάδιο, γίνεται ένας συνδυασμός φυσικών και χημικών διαδικασιών με σκοπό την απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών σωματιδίων και των γαλακτωμάτων ελαίου/νερού. Τα υγρά λύματα αποστέλλονται για περαιτέρω απομάκρυνση λαδιού και λεπτών στερεών είτε σε μονάδα DAF (Dissolved Air Flotation) είτε σε μονάδα IAF (Induced Air Flotation), αφού έχει προηγηθεί ρύθμιση του pH, προσθήκη κροκιδωτικών (FeSO_4 ή FeCl_3) για την απομάκρυνση σουλφιδίων και κυανιδίων. Έπειτα, ακολουθεί προσθήκη πολυηλεκτρολύτη όπου γίνεται επίπλευση του ελαίου.[62],[73] Τα ξαφρίσματα/λάσπες οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας της ελαιώδους λάσπης. Η λάσπη που προκύπτει από την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι το απόβλητο που εξετάστηκε με κωδικό ΕΚΑ 19 02 05*.

Η λάσπη βιολογικής επεξεργασίας βιομηχανικών υδάτων προέρχεται από τη μονάδα της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του διυλιστηρίου. Το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο που εξέρχεται από τη μονάδα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας μαζί με τα αστικά απόβλητα εισέρχονται στην μονάδα δευτερογενούς βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων.[73] Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει είτε με την τεχνική της «ενεργού ιλύος» είτε με βιόπυργους. Με αυτές τις τεχνικές οι μικροοργανισμοί της λάσπης ή οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται προσκολλημένοι στην επιφάνεια του υλικού πλήρωσης, αποικοδομούν το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση των βιόπυργων, αέρας εισέρχεται από το κάτω μέρος των πύργων και καθώς ανεβαίνει προς τα πάνω έρχεται σε επαφή με το κατερχόμενο υγρό. Στο επεξεργασμένο υγρό από το βιόπυργο προστίθεται πολυηλεκτρολύτης και στη συνέχεια φιλτράρεται για την παγίδευση των στερεών σωματιδίων σε κλίνη άμμου.[62] Η λάσπη που προκύπτει από τη διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτου είναι το απόβλητο με κωδικό ΕΚΑ 19 08 11*.

Οι κωδικοί ΕΚΑ 19 02 05* και 19 08 11* αντιστοιχούν σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου, ενώ ο κωδικός ΕΚΑ 13 05 02* αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση επικινδύνου. Η πλήρης περιγραφή των συγκεκριμένων κωδικών είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
13 05 02*	<i>Λάσπες διαχωριστή ελαίου/νερού</i>	ΑΗ
19 02 05*	<i>Λάσπες από φυσικοχημικές κατεργασίες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ
19 08 11*	<i>Λάσπες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες από τη βιολογική κατεργασία αποβλήτων βιομηχανικών υδάτων</i>	ΜΗ

3.2.1.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων:#18 - ΕΚΑ 07 01 08*

Τα απόβλητα #18 και #19 είναι μίγμα αιθάλης με πετρέλαιο και προέρχονται από τον καθαρισμό του εξοπλισμού.

Ο κωδικός ΕΚΑ 07 01 08* αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου, γεγονός που καθιστά το απόβλητο επικίνδυνο χωρίς να απαιτείται περαιτέρω αξιολόγηση. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
07 01 08*	<i>Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων</i>	ΑΗ

3.2.1.5 Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο:#20- ΕΚΑ 01 05 05*

Το απόβλητο #20 προέρχεται από τις διατρήσεις κατά την εξόρυξη του αργού πετρελαίου. Περιέχει υγρά διάτρησης, είτε με βάση το νερό είτε με βάση έλαια - πετρέλαιο είτε με βάση άλλα χημικά, όπου χρησιμοποιούνται για την ψύξη της κεφαλής του γεωτρώπανου, τον έλεγχο των υδροστατικών πιέσεων, τη σταθεροποίηση των τοιχωμάτων της διάτρησης και την αιώρηση των θραυσμάτων των πετρωμάτων. Οι λάσπες γεωτρήσεων είναι πλούσιες σε οξείδιο του ασβεστίου, διοξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου, τα οποία είναι τα κύρια οξείδια των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου. Επιπλέον, η περιεκτικότητα των λασπών σε λάδι προσδίδει στο απόβλητο θερμιδική αξία, η οποία θα μπορούσε να συμβάλει στη μείωση της ζήτησης καυσίμων κατά την παραγωγή τσιμέντου. Η αξιοποίηση του συγκεκριμένου ρεύματος από τη βιομηχανία τσιμέντου θεωρείται ως μια φιλική προς το περιβάλλον λύση.[74] Η λάσπη που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία με κωδικό ΕΚΑ 01 05 05* προέρχεται από την παραπάνω διαδικασία και περιέχει λάσπη με τα υγρά διάτρησης, λάσπη και θραύσματα από τα περιβάλλοντα πετρώματα και ίχνη αργού πετρελαίου.

Ο κωδικός ΕΚΑ 01 05 05* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
01 05 05*	<i>Λάσπες και απόβλητα από γεώτρηση που περιέχουν πετρέλαιο</i>	ΜΗ

3.2.2 Βιομηχανία Αλουμινίου

Τα απόβλητα της βιομηχανίας αλουμινίου που εξετάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχονται από μονάδες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου, από βιομηχανία έλασης αλουμινίου, καθώς και από μονάδες κατεργασίας αλουμινίου. Η ανακύκλωση του αλουμινίου παρουσιάζει περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η δευτερογενής παραγωγή απαιτεί μόλις το 5% της ενέργειας που απαιτείται για την πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου, περιορίζοντας αντίστοιχα τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου.[75] Μέρος των αποβλήτων που προκύπτουν από το συγκεκριμένο κλάδο και θα εξεταστούν στην παρούσα εργασία προέρχονται από τις επιμέρους δραστηριότητες των μονάδων, όπως από τη διαδικασία τήξης (π.χ. ξαφρίσματα αλουμινίου), τη διαδικασία έλασης και μορφοποίησης (π.χ. απόβλητα φίλτρων έλασης, απόβλητα φίλτρων) από τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και εκπομπών (π.χ. λάσπη από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, σκόνη επεξεργασίας αερίων κ.ά).

3.2.2.1 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας:#21-#25 - ΕΚΑ 19 02 05*

Οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας - 2 έως 5 (απόβλητα #21-#24) προέρχονται από βιομηχανία παραγωγής δοχείων τροφίμων και αναψυκτικών από φύλλα αλουμινίου. Για την κατασκευή των δοχείων αλουμινίου (δοχεία δύο τεμαχίων) ακολουθείται η τεχνική DWI (drawn and wall ironed), όπου σχηματίζεται αβαθές κύπελλο του οποίου τα τοιχώματα “σιδερώνονται” περνώντας από διαδοχικά περιστρεφόμενα ράουλα μειούμενης διαμέτρου ώστε το τελικό τους πάχος είναι περίπου το 1/3 του αρχικού και το ύψος του δοχείου υπερδιπλάσιο της διαμέτρου. Λάδι ή άλλα λιπαντικά χρησιμοποιούνται στη διαδικασία για τη μείωση των μηχανικών δυνάμεων στις μήτρες D & I. Η κατασκευή των δοχείων γίνεται με τροφοδοσία ολόκληρου του επιχρισμένου φύλλου σε κοπτικό/πρέσα, από όπου κόβονται στρογγυλά κομμάτια και διαμορφώνονται με πρεσάρισμα /εξέλαση.[76] Τα χρησιμοποιούμενα λιπαντικά εφαρμόζονται πάνω στην τραχιά επιφάνεια κατά τη διάρκεια της λειτουργίας D & I για να εξαλειφθεί η απόφραξη των μητρών και να ελαχιστοποιηθεί η ρηγμάτωση του μετάλλου. Στη συνέχεια, τα δοχεία αλουμινίου διέρχονται από τη μονάδα απολίπανσης προς απομάκρυνση των ελαίων που έχουν προέλθει κατά τη διαδικασία κοπής και τέλος, οι μεταλλικές συσκευασίες ξηραίνονται ώστε να ακολουθήσει η χρήση των εσωτερικών και εξωτερικών επιχρισμάτων.[77] Ο ρόλος των επιχρισμάτων είναι να προστατεύουν ή/και να διακοσμούν το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζονται και επιλέγονται ανάλογα με τη χρήση του τελικού προϊόντος.

Τα υδατικά εκπλύματα που προκύπτουν κατά την παραγωγική διαδικασία των δοχείων αλουμινίου περιέχουν αραιό διάλυμα θειικού οξέος για την απομάκρυνση της ελαιώδους φάσης και αραιό διάλυμα υδροφθορικού οξέος για την απομάκρυνση των ρινισμάτων αλουμινίου. Τα υδατικά εκπλύματα αποτελούν απόβλητα της διαδικασίας και οδηγούνται προς φυσικοχημική επεξεργασία. Η φυσικοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει τη ρύθμιση του pH σε αλκαλικά επίπεδα με διάλυμα σόδας και τη χρήση πολυηλεκτρολύτη – κροκιδωτικών. Η λάσπη που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία αφορά στα απόβλητα #21, #22, #23 και #24.

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6 (απόβλητο #25) προέρχεται από βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου στον τομέα της έλασης μετά από επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα προκύπτουν από τις εργασίες της απολίπανσης και της χημικής επιφανειακής επεξεργασίας (παθητικοποίηση). Η διαδικασία της απολίπανσης περιλαμβάνει τον ψεκασμό των φύλλων αλουμινίου με υδατικό διάλυμα οξέων και τασιενεργών ουσιών, με σκοπό την απομάκρυνση λιπαντικών, γαλακτωμάτων και αλουμινόσκονης που προκύπτουν στο στάδιο της λίπανσης.[78] Έπειτα, ακολουθεί πλύσιμο με καθαρό νερό για την απομάκρυνση των καταλοίπων της διεργασίας απολίπανσης. Στο επόμενο στάδιο της επιφανειακής επεξεργασίας του αλουμινίου, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της παθητικοποίησης με εμβάπτιση των

μεταλλικών επιφανειών σε υδατικό διάλυμα ανόργανων οξέων και αλάτων. Τα υγρά απόβλητα από τις παραπάνω διαδικασίες που δεν ανακυκλώνονται και δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, συλλέγονται σε δεξαμενή φυσικοχημικής επεξεργασίας, όπου λαμβάνει χώρα εξουδετέρωση με υδροξείδιο του ασβεστίου, ρύθμιση του pH σε τιμή 7, κροκίδωση με προσθήκη πολυηλεκτρολύτη, καθίζηση των σχηματιζόμενων χημικών κροκίδων, προσθήκη ενεργού άνθρακα για τη δέσμευση των ελαίων και διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά με υπερχείλιση.[79],[80] Η προκύπτουσα από την παραπάνω διαδικασία λάσπη, οδηγείται σε φιλτρόπρεσσα και κλίνη ξήρανσης ώστε να μειωθεί η υγρασία της. Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 02 05*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 02 05* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 02 05*	<i>Λάσπες από φυσικοχημικές κατεργασίες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.2.2 Απόβλητα φίλτρων:#26-#27 - ΕΚΑ 15 02 02*

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

Στη διεργασία της θερμής έλασης, πλάκες αλουμινίου υπόκεινται σε μηχανική και θερμική καταπόνηση, στοχεύοντας στη μείωση του πάχους τους. Η πρώτη ύλη αλουμινίου της θερμής έλασης είναι μια ορθογωνική πλάκα με διαστάσεις 2 m x 8 m x 600 mm και μάζας 20 tn.[81] Οι δύο όψεις της πλάκας τoρνώονται ώστε να αφαιρεθεί το επιφανειακό επίστρωμα που λόγω της διαδικασίας της χύτευσης παρουσιάζει μια ιδιαίτερη και ανεπιθύμητη δομή από την υπόλοιπη μάζα της πλάκας. Οι πλάκες αλουμινίου προθερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή που εφαρμόζεται κατά τη θερμή έλαση, διασφαλίζοντας ότι η χημική σύνθεση του προϊόντος γίνεται πιο ομοιόμορφη. Η διεργασία της θερμής έλασης γίνεται σε προκαθορισμένη ελεγχόμενη θερμοκρασία 270-560 °C, συνεχίζεται μέχρι του επιθυμητού πάχους που μπορεί να φθάσει μέχρι 2-600 mm.[81] Επιπλέον, χρησιμοποιούνται γαλακτώματα περιεκτικότητας σε πετρελαϊκό έλαιο 5-8%, τα οποία έχουν διπλή δράση, λιπαίνουν και απάγουν τη θερμότητα που αναπτύσσεται μεταξύ ελάστρων και πλάκας αλουμινίου.[82] Συχνά χρησιμοποιούνται λιπαντικά που έχουν ως βάση ναφθενικά έλαια C₂₀-C₅₀ λόγω της ευκολίας τους να γαλακτωματοποιηθούν με πρόσθετα συνθετικών εστέρων, λιπαρών οξέων και αλκοολών. Τα προϊόντα της θερμής έλασης μπορεί να βρίσκονται είτε σε μορφή μεγάλων πλακών είτε περιτυλιγμένα σε ρολούς (μπομπίνες).

Στη συνέχεια, τα ρολά της ψυχρής έλασης ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου και τροφοδοτούνται στη γραμμή ψυχρής έλασης. Η διαδικασία της ψυχρής έλασης ακολουθείται για την παραγωγή λεπτότερων φύλλων αλουμινίου πάχους 0,15 - 6 mm. Η ψυχρή έλαση γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες περίπου 25-170 °C.[81] Το συνηθέστερο λιπαντικό ψυχρής έλασης είναι μίγμα αποστάγματος πετρελαίου κηροζίνης C₉-C₁₆ (CAS: 64742-47-8) με πρόσθετα λιπαρών οξέων, αλκοολών και εστέρων, απαραίτητα για τη λίπανση, τον καθαρισμό και την ψύξη των ρολών/φύλλων αλουμινίου.[83]

Τα λιπαντικά πετρελαϊκής σύνθεσης είναι ένα μίγμα 80-90 % αποσταγμάτων υδρογονανθράκων πετρελαίου και 10-20 % προσθέτων (π.χ. εστέρες, λιπαρά οξέα, αλκοόλες).[84] Η λίπανση και η ψύξη στη θερμή έλαση γίνεται με γαλακτώματα υδατικής βάσης, όπου το λιπαντικό βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο από 10 %,

ενώ αντίστοιχα στην ψυχρή έλαση το λιπαντικό αποτελεί πάνω από το 90 % του γαλακτώματος.[81] Τα λιπαντικά τόσο της θερμής όσο και της ψυχρής έλασης επιβαρύνονται κατά τη χρήση τους με ξένες ύλες (μέταλλα, σκόνη, ορυκτέλαια κ.α.) και υγρασία. Για την αποτελεσματικότητα και επαναχρησιμοποίηση των λιπαντικών στη διεργασία, οι προσμίξεις απομακρύνονται με διήθηση. Για τον καθαρισμό των λιπαντικών θερμής έλασης τα χρησιμοποιημένα έλαια διέρχονται από μηχανικό φίλτρο πίεσης.[85] Στην περίπτωση των χρησιμοποιημένων λιπαντικών ψυχρής έλασης χρησιμοποιείται ως βοηθητικό μέσο διήθησης γη διατόμων (χώμα διήθησης - πυριτικό ιζηματογενές πέτρωμα κυρίως από τα απολιθωμένα σκελετικά υπολείμματα μονοκύτταρου φωτοσυνθετικού φυτού), όπου κατόπιν ανάδουσής της με το λιπαντικό έλασης για την αφαίρεση των ξένων ουσιών, οδηγείται σε φίλτρο πίεσης.[86] Ως μέσο διήθησης χρησιμοποιείται μεμβράνη με συγκεκριμένη διαπερατότητα που επιτρέπει τη διέλευση του λιπαντικού αλλά συγκρατεί τη γη διατόμων και τις ξένες ουσίες του λιπαντικού. Η γη διατόμων αποτελείται από SiO₂ (85,5–91,8) % , Al₂O₃ (3,2-4,5) % , Fe₂O₃ (1-1,4) % , CaO (0,3-0,6)% και Na₂O (0,5-3,6)%.[87] Η εξαντλημένη γη διατόμων αποτελεί το απόβλητο που μελετάται. Τα απόβλητα φίλτρων (απόβλητα #26 & #27) διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα με ΕΚΑ 15 02 02* .

Ο κωδικός ΕΚΑ 15 02 02* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
15 02 02*	<i>Απορροφητικά υλικά, υλικά φίλτρων (συμπεριλαμβανομένων των φίλτρων ελαίου που δεν προδιαγράφονται άλλως), υφάσματα σκουπίσματος, προστατευτικός ρουχισμός που έχουν μολυνθεί από επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.2.3 Απόβλητα φίλτρων ψυχρής:#28 & θερμής έλασης:#29 - ΕΚΑ 15 02 02*

Το απόβλητο #28 προκύπτει από το σύστημα καθαρισμού των λιπαντικών ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά την ψυχρή έλαση αλουμινίου και περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.2.2. Τα φίλτρα λιπαντικών έλασης αποτελούνται από εξαντλημένη γη διατόμων και φύλλα χαρτιού τα οποία συγκρατούν τα στερεά σωματίδια του λιπαντικού.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμής έλασης, η λίπανση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας των κυλίνδρων εργασίας επιτυγχάνονται με ψεκασμό γαλακτωμάτων πάνω στους κυλίνδρους. Το λιπαντικό σε μορφή γαλακτώματος επίσης απομακρύνει τυχόν στερεά σωματίδια, τα οποία μεταφέρονται στο φίλτρο όπου καθαρίζεται και επανακυκλοφορεί. Το απόβλητο #29 αποτελείται από τα ρυπασμένα με λιπαντικό και σωματίδια, φίλτρα θερμής έλασης της βιομηχανίας επεξεργασίας αλουμινίου.

Ο κωδικός ΕΚΑ 15 02 02* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
15 02 02*	<i>Απορροφητικά υλικά, υλικά φίλτρων (συμπεριλαμβανομένων των φίλτρων ελαίου που δεν προδιαγράφονται άλλως), υφάσματα σκουπίσματος, προστατευτικός ρουχισμός που έχουν μολυνθεί από επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.2.4 Ξαφρίσματα /σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου:#30 & #31 - EKA 10 03 15*

Κατά την ανακύκλωση ή δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου, ως ρεύματα τροφοδοσίας χρησιμοποιούνται απορρίμματα αλουμινίου όπως χρησιμοποιημένα δοχεία αλουμινίου, φύλλα αλουμινίου, παλιά μέταλλα έλασης ή χύτευσης, επιστροφές από την παραγωγή, καθώς επίσης σκωρίες και ξαφρίσματα αλουμινίου.[88] Η προεπεξεργασία του scrap αλουμινίου, οι τύποι των φούρνων που θα χρησιμοποιηθούν και τα κατάλληλα συλλιπάσματα, ποικίλλουν ανάλογα με την κάθε εγκατάσταση και τις προδιαγραφές του παραγόμενου αλουμινίου.[79] Για την τήξη του αλουμινίου χρησιμοποιούνται ανακλαστικοί και περιστροφικοί φούρνοι. Η τροφοδοσία του scrap στους φούρνους τήξης γίνεται με την εισαγωγή του σε λεκάνη τηγμένου αλουμινίου που βρίσκεται εντός των φούρνων τήξης, ώστε θερμότητα να μεταφερθεί από το τηγμένο αλουμίνιο στο scrap μέσω αγωγής και να το λιώσει. Κατά την τήξη του αλουμινίου χρησιμοποιείται συνήθως μίγμα KCl, NaCl και φθοριούχων αλάτων, ενισχύοντας τη μεταφορά θερμότητας στο μέταλλο, περιορίζοντας την οξείδωση του τηγμένου μετάλλου και τις ακαθαρσίες στο τηγμένο μέταλλο. [89],[79]

Οι εργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ανακύκλωση του αλουμινίου είναι: α) παραλαβή, διαλογή και τεμαχισμός των αλουμινούχων πρώτων υλών, β) τήξη πρώτων υλών, γ) εξάφρισμα, δ) φούρνος αναμονής τηγμένου αλουμινίου, ε) εξευγενισμός - χύτευση και ζ) κοπή - δεματοποίηση προϊόντων. Τα απόβλητα που προκύπτουν κατά την ανάκτηση ενός τόνου δευτερογενούς αλουμινίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3. 2 Τυπικές ποσότητες αποβλήτων δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου

Απόβλητο	Προέλευση	Ποσότητα kg αποβλήτου / t Al
Αλατώδης Σκωρία	Φούρνος τήξης	>500
Σκόνη φίλτρον	Καθαρισμός αερίων εκπομπών	0,1-10
Πυρίμαχες επενδύσεις φούρνων	Φούρνος τήξης	>4
Εξαφρίσματα / σκωρίες	Καθαρισμός τήγματος	>80

Τα εξαφρίσματα ή σκωρίες αλουμινίου (απόβλητα #30 & #31) παράγονται κατά τη δευτερογενή τήξη του αλουμινίου σε μορφή στρώματος οξειδίων στην επιφάνεια του ρευστού μετάλλου και στο τέλος του κύκλου τήξης αποσκωριώνονται.[79],[90]. Τα εξαφρίσματα “skimming” περιέχουν Al σε ποσοστό μεγαλύτερο του 45% ενώ οι σκωρίες “dross” περιέχουν αλουμίνιο σε μικρότερο ποσοστό. Η παραγόμενη σκωρία διαχωρίζεται περαιτέρω σε λευκή σκωρία “white dross” που προκύπτει από την πρωτογενή και δευτερογενή τήξη αλουμινίου χωρίς την προσθήκη αλάτων και μαύρη σκωρία “black dross” από τη δευτερογενή τήξη του αλουμινίου.[91] Τα εξαφρίσματα που απομακρύνονται από την κάμινο περιέχουν περίπου 20-80 % αλουμίνιο και μαζί με τις πρώτες ύλες χαμηλότερης περιεκτικότητας σε αλουμίνιο εισέρχονται εκ νέου στον περιστροφικό φούρνο προκειμένου να ανακτηθεί το αλουμίνιο που περιέχεται στα υλικά αυτά. Τα εξαφρίσματα επεξεργάζονται περαιτέρω μόλις απομακρυνθούν από τον φούρνο τήξης με σκοπό τη μείωση των εκπομπών και την περαιτέρω οξείδωση του μετάλλου. Οι μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν την ψύξη με αδρανές αέριο και τη θερμή συμπίεση για την αφαίρεση του τηγμένου μετάλλου.[79]

Η σκωρία αλουμινίου είναι μίγμα μεταλλικού αλουμινίου, μεταλλικών οξειδίων (π.χ. Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot MgO$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot FeO$, CaO κτλ), νιτριδίων AlN, χλωριδίων (π.χ. $AlCl_3$, $NaCl$, KCl), φθοριδίων (π.χ. CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6), καρβιδίων όπως Al_4C_3 , φωσφιδίων (AlP), ακαθαρσιών και επιμολύνσεων.[92] Ως εκ τούτου, μπορεί να αντιδράσει με την υγρασία του αέρα ή το νερό παράγοντας τοξικά και εύφλεκτα αέρια όπως NH_3 , H_2S , CH_4 κ.ά. προκαλώντας αέρια ρύπανση και ζητήματα ασφάλειας.[89]

Τρόποι επεξεργασίας και τελικής διάθεσης

- Ανάκτηση αλάτων μέσω εκχύλισης με νερό και εξάτμισης - διάθεση ως λίπασμα
- Τελική διάθεση σε χώρο υγειονομικής ταφής του μη μεταλλικού μέρους της σκωρίας
- Πρώτη ύλη στην κατασκευή κτιρίων, κεραμοποιία, τσιμεντοβιομηχανία, πυρίμαχα και αργιλικά υλικά με κατάλληλη προεπεξεργασία
- Παραγωγή υδρογόνου με υδρόλυση σκωρίας [93]
- Παραγωγή $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μέσω υδρογονομεταλλουργικής διεργασίας με όξινη ή αλκαλική διαλυτοποίηση, κατακρήμνιση και ασβεστοποίηση. Το $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετέπειτα ως καταλύτης στην πετρελαιοβιομηχανία και ως αντιδραστήριο για αναλυτική χρήση [89]
- Παραγωγή μέσων διαχωρισμού όπως απορροφητικά, ζεόλιθος, υδρογονοταλκίτες (hydrotalcites)

Η σκωρία αλουμινίου ή τα εξαφρίσματα που παράγονται από την παραπάνω διαδικασία καταχωρίζονται στον ΕΚΑ με κατοπτρικές εγγραφές καθώς αυτά μπορεί να είναι επικίνδυνα (10 03 15*). Ο κωδικός ΕΚΑ 10 03 15* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
10 03 15*	<i>Εξαφρίσματα που είναι εύφλεκτα ή εκλύουν κατά την επαφή με το νερό εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.2.5 Σκόνη επεξεργασίας αερίων: #32 & #33 - ΕΚΑ 10 03 23*

Τα απόβλητα #32 και #33 προέρχονται από μονάδα ανακύκλωσης αλουμινίου. Μία από τις πιο σημαντικές μονάδες στη δευτερογενή βιομηχανία αλουμινίου είναι η απομάκρυνση και η επεξεργασία των αερίων εκπομπών. Οι αέριες εκπομπές προκύπτουν κυρίως από τις διεργασίες τήξης, εξαφρίσματος και χύτευσης. Οι αέριες εκπομπές μεταξύ άλλων περιέχουν μέταλλα όπως Cu, Mg, Zn και Hg, καθώς και HCl, HF και Cl₂ που εκλύονται κατά τη διάρκεια της τήξης σχηματίζοντας σκόνες. Απαραίτητος ωστόσο κρίνεται και ο περιορισμός των εκπομπών αζώτου και θείου υπό τη μορφή NO_x και SO_x που είναι αποτέλεσμα της σύντηξης αζωτούχων και θειούχων υλικών. Επιπλέον, η οργανική περιεκτικότητα του υλικού τροφοδοσίας και η χρήση αλατώδους συλλιπάσμος οδηγεί στο σχηματισμό οργανικών ενώσεων και PCDD/F. Υλικά επεξεργασίας όπως ασβέστης, όξινο ανθρακικό νάτριο και άνθρακας εγχέονται στο ρεύμα ακατέργαστου αερίου για τη μείωση των εκπομπών HCl, HF, Cl₂ και PCDD/F.[79] Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα μεγαλύτερα σωματίδια σκόνης αφαιρούνται από μηχανικούς προ-συλλέκτες (π.χ. κυκλώνες) προτού το αέριο εισέλθει σε σακκόφιλτρο για τη συγκράτηση σωματιδίων μεγέθους μέχρι και 1 μm. Η σκόνη επεξεργασίας αερίων αλουμινίου μπορεί να περιέχει μεταξύ άλλων ενώσεις αλουμινίου όπως κορούνδιο (Al₂O₃), σπινέλιο (MgAl₂O₄), νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), οξειδίο του AlN (Al₅O₆N), μεταλλική φάση αλουμινίου (Al), καθώς και ασβεστίτη (CaCO₃) και χαλίτη (NaCl).[94] Η σκόνη επεξεργασίας αερίων διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 10 03 23*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 10 03 23* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
10 03 23*	<i>Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.3 Μονάδες κατεργασίας μετάλλων

Οι κατεργασίες μετάλλων μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες των προϊόντων για περαιτέρω χρήση. Τα στερεά απόβλητα που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή προέρχονται από μονάδες κατεργασίας μετάλλων. Παράγονται είτε από μηχανικές επεξεργασίες (π.χ. κοπή, τριβή, συγκόλληση) είτε από χημικές επεξεργασίες όπως καθαρισμός μετάλλων με απολάδωση, επιμετάλλωση, επιχρωμάτωση κτλ.

3.2.3.1 Απόβλητα λείανσης μετάλλων:#34 – ΕΚΑ 12 01 20*

Το απόβλητο #34 που εξετάστηκε προέρχεται από μονάδα μηχανικής επεξεργασίας προϊόντων σιδήρου. Αποτελεί απόβλητο λιμαρίσματος και τόννευσης της μεταλλικής επιφάνειας (κυρίως ρινίσματα) προς περαιτέρω επεξεργασία. Τα απόβλητα λείανσης μετάλλων διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα με ΕΚΑ 12 01 20*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 12 01 20* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνων αποβλήτων. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
12 01 20*	<i>Εξαντλημένα σώματα λείανσης και υλικά λείανσης που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.3.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 & 8: #35 & #36 - ΕΚΑ 19 02 05*

Τα απόβλητα #35 και #36 προκύπτουν από μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα προέρχονται από τα λουτρά καθαρισμού και επιφανειακής κατεργασίας των μετάλλων. Το κύριο χαρακτηριστικό της λάσπης που δημιουργείται στα λουτρά καθαρισμού και επιμετάλλωσης, καθώς και της λάσπης που προέρχεται από το σύστημα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα. Το είδος των μετάλλων εξαρτάται από το είδος των επιφανειακών κατεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε κάθε μονάδα. Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 02 05*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 02 05* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 02 05*	<i>Λάσπες από φυσικοχημικές κατεργασίες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.4 Βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων

Απαραίτητο στάδιο στον κύκλο ζωής των αποβλήτων αποτελεί η προετοιμασία τους με σκοπό να επιτευχθούν τα όρια του εκάστοτε αποδέκτη, πριν από την ανάκτηση ή την τελική τους διάθεση. Τα απόβλητα που εξετάζονται στο παρόν κεφάλαιο αφορούν κυρίως εξερχόμενα ρεύματα από βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων, καθώς επίσης και πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των εξερχόμενων επεξεργασμένων αποβλήτων.

3.2.4.1 Refuse derived fuel-1 & 2:#37 & #38 – EKA 19 12 10

Το **Refuse Derived Fuel - RDF** είναι ένα είδος εναλλακτικού στερεού καυσίμου, το οποίο προέρχεται από ανακυκλώσιμα αστικά ή βιομηχανικά στερεά απόβλητα, όπως πλαστικά ή από υλικά που είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν μετά την αποσύνθεση. Το RDF είναι το υπόλειμμα των αστικών στερεών αποβλήτων (Municipal Solid Waste) που παραμένει μετά την αφαίρεση μη καύσιμων υλικών όπως σιδηρούχα υλικά, γυαλί και άλλα μη καύσιμα υλικά. Η διαδικασία παραγωγής RDF αποτελείται από τυπικές λειτουργικές μονάδες τεμαχισμού, μαγνητικού διαχωρισμού, περιστροφικού διαχωριστή (trommel) και πνευματικού διαχωρισμού. Το RDF χρησιμοποιείται στην παραγωγή κλίνκερ ως δευτερογενές καύσιμο. [95],[96] Το RDF διακινείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο με EKA 19 12 10.

Ο κωδικός EKA 19 12 10 αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου που σημαίνει ότι το απόβλητο θεωρείται εξ αρχής μη επικίνδυνο χωρίς να απαιτείται περαιτέρω μελέτη. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 12 10	<i>Καύσιμα απόβλητα(καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα)</i>	ΑΝΗ

3.2.4.2 Στερεό εναλλακτικό καύσιμο:#39-EKA 19 12 11*

Το στερεό εναλλακτικό καύσιμο (απόβλητο #39) προέρχεται από βιομηχανία επεξεργασίας αποβλήτων. Τα επικίνδυνα απόβλητα με θερμιδική αξία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων από ορισμένες βιομηχανίες που έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Οι βιομηχανίες τσιμέντου διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη χρήση των επικινδύνων αποβλήτων, χωρίς να διακυβεύεται η ποιότητα του παραγόμενου τσιμέντου. Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων στη συνεπεξεργασία έχει αποδειχθεί ως περιβαλλοντικά, τεχνολογικά και οικονομικά βιώσιμη λύση που όχι μόνο έχει τη δυνατότητα να μειώσει την εξάρτηση της βιομηχανίας από τον άνθρακα και να μειώσει τις εκπομπές αερίων, αλλά ταυτόχρονα μπορεί να αντιμετωπίσει περιβαλλοντικά ζητήματα που αφορούν την διαχείριση αποβλήτων. Η ποιότητα του εναλλακτικού καυσίμου εξαρτάται από την αστάθεια των αποβλήτων και τα αντίστοιχα κριτήρια αποδοχής τους από τον αποδέκτη.[9] Το στερεό εναλλακτικό καύσιμο διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με EKA 19 12 11*.

Ο κωδικός EKA 19 12 11* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 12 11*	<i>Άλλα απόβλητα (περιλαμβανομένων μεγμάτων υλικών) από τη μηχανική κατεργασία αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.4.3 Εναλλακτική πρώτη ύλη:#40 – EKA 19 03 06*

Η εναλλακτική πρώτη ύλη (απόβλητο #40) χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες τσιμέντου για την αντικατάσταση πρώτων υλών. Απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε βασικά οξείδια όπως CaO, Al₂O₃, SiO₂

και Fe_2O_3 χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές πρώτες ύλες. [9],[97] Η εναλλακτική πρώτη ύλη διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 03 06*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 03 06* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 03 06*	<i>Απόβλητα που σημειώνονται ως επικίνδυνα, στερεοποιημένα</i>	ΜΗ

3.2.4.4 Πριονίδι-1, 2 & 3:#41 έως #43 - ΕΚΑ 03 01 04*

Τα απόβλητα ξυλείας (απόβλητα #41, #42 και #43) ανήκουν στην κατηγορία των αποβλήτων βιομάζας. Ως **βιομάζα** ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους. Τα ξέσματα πριονιδιού περιέχουν επικίνδυνες ουσίες όπως διαλύτες, ρητίνες, συντηρητικά ξύλου (π.χ. chromated copper arsenate) και κόλλες (π.χ. urea formaldehyde).[98] Τα υπολείμματα ξυλείας και πριονιδιού χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή στερεού εναλλακτικού καυσίμου. Το πριονίδι που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εξέτασης διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 03 01 04*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 03 01 04* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
03 01 04*	<i>Πριονίδι, ξέσματα, αποκομμένα τεμάχια, κατάλοιπα ξυλείας, μορισσανίδες και καπλαμάδες, εκτός εκείνων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.4.5 Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού:#44 – ΕΚΑ 19 08 05

Η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού (απόβλητο #44) προέρχεται από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων όπου συντελείται πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Τα ανεπεξέργαστα λύματα αποτελούν την πρώτη ύλη της όλης διαδικασίας με τελικό προϊόν αυτής, τα καθαρά επεξεργασμένα λύματα και βασικό παραπροϊόν τα διαχωριζόμενα υδαρή μίγματα ή αλλιώς ιλύς. Η ιλύς προκειμένου να αποκτήσει τα κατάλληλα ποιοτικά χαρακτηριστικά για τελική διάθεση υποβάλλεται σε επιπλέον επεξεργασία με στόχο τη μείωση του όγκου και τη σταθεροποίησή της. Οι τυπικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι α) η πάχυνση για μείωση του όγκου της λάσπης, β) η χώνευση (αερόβια ή αναερόβια) προς σταθεροποίηση της οργανικής φάσης και μερική καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών, γ) η σταθεροποίηση που στοχεύει στη συσσωμάτωση των σωματιδίων είτε με χημική είτε με θερμική βελτίωση και δ) η αφυδάτωση ή ξήρανση για την περαιτέρω ελάττωση του όγκου της λάσπης. Για την αφυδάτωση χρησιμοποιούνται μηχανικές και θερμικές μέθοδοι όπως ταινιοφιλτρόπρεςες, φυγοκεντρικοί συμπυκνωτές και κλίνες ξήρανσης ή συνδυασμός όλων αυτών.[99] Η πηγή προέλευσης μπορεί να είναι τα αστικά απόβλητα ή και μίγμα αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Το βασικό πλεονέκτημα της λάσπης βιολογικού καθαρισμού είναι η σταθερή σε ποσότητα και ποιότητα παραγωγή του

υλικού. Μεταξύ των υπόλοιπων προϊόντων βιομάζας, η λάσπη βιολογικού καθαρισμού έχει το πλεονέκτημα ότι η παραγόμενη ποσότητα και ποιότητα του υλικού παραμένει σταθερή όλο το χρόνο. Οι βασικοί τρόποι αξιοποίησης της λάσπης περιλαμβάνουν επικάλυψη σε χώρο υγειονομικής ταφής, στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό και η αποτέφρωση. Μεταξύ των εναλλακτικών αξιοποίησης των προϊόντων βιομάζας, η προοπτική της θερμικής της αξιοποίησης σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με άνθρακα (λιγνίτη) ή σε καμίνους παραγωγής τσιμέντου, υποκαθιστώντας τον ορυκτό άνθρακα φαίνεται να κερδίζει έδαφος.[45] Η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού είναι το απόβλητο που προκύπτει από τη διεργασία που περιγράφηκε παραπάνω και διακινείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 08 05.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 08 05 αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου που σημαίνει ότι το απόβλητο θεωρείται εξ αρχής μη επικίνδυνο χωρίς να απαιτείται περαιτέρω μελέτη. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 08 05	<i>Λάσπες από την επεξεργασία αστικών λυμάτων</i>	ΑΝΗ

3.2.4.6 Απόβλητα πολουουρεθάνης:#45 –ΕΚΑ 16 02 16

Το συγκεκριμένο απόβλητο (απόβλητο #45) προέρχεται από μονάδα πλήρους επεξεργασίας και αξιοποίησης ηλεκτρικών συσκευών. Μετά την άφιξη των συσκευών προς ανακύκλωση στις εγκαταστάσεις, πραγματοποιείται αποσυναρμολόγηση και απορρύπανση των συσκευών με χειρωνακτικό τρόπο, περαιτέρω μηχανική επεξεργασία των συσκευών σε μονάδα μηχανικής επεξεργασίας, ανάκτηση κλασμάτων προς επεξεργασία, αποθήκευση επικινδυνών υλικών και περαιτέρω διαχείρισή τους από κατάλληλα αδειοδοτημένες εταιρείες. Τα CFCs που βρίσκονται εγκλωβισμένα στον αφρό της πολουουρεθάνης αποδεσμεύονται και στη συνέχεια ανακτώνται με ειδικές μηχανικές διατάξεις (φίλτρα ενεργού άνθρακα). Από τη διαδικασία αυτή τελικώς ανακτώνται τα CFCs και τα κλάσματα των υλικών της μηχανικής επεξεργασίας (σιδηρούχα/μη σιδηρούχα, πλαστικά/πολυουρεθάνη/πολυστερόλη). Η πολουουρεθάνη αποτελεί ένα από τα υλικά ειδικής διαχείρισης που οδηγείται σε αδειοδοτημένες μονάδες διαχείρισης αποβλήτων. [100] Τα απόβλητα πολουουρεθάνης διακινούνται ως μη επικίνδυνα απόβλητα με ΕΚΑ 16 02 16.

Ο κωδικός ΕΚΑ 16 02 16 αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
16 02 16	<i>Συστατικά στοιχεία που έχουν αφαιρεθεί από απορριπτόμενο εξοπλισμό, εκτός εκείνων που αναφέρονται στο 16 02 15</i>	ΜΝΗ

3.2.4.7 Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων:#46 – ΕΚΑ 19 03 04*

Η ορθή λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων απαιτεί μεταξύ άλλων την παρακολούθηση των αερίων εκπομπών. Οι αέριες εκπομπές από μια μονάδα μηχανικής επεξεργασίας αποβλήτων είναι ένα μίγμα σκόνης που μπορεί να περιλαμβάνει σωματίδια μετάλλων, πτητικούς υδρογονάνθρακες, υδρατμούς και σε κάποιες περιπτώσεις και διοξίνες. Για τη συλλογή και την επεξεργασία των αερίων εκπομπών υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται (π.χ. κυκλώνες, σακκόφιλτρα).[101] Το παρόν

απόβλητο (απόβλητο #46) είναι η σκόνη που κατακρατείται στα σακκόφιλτρα του συστήματος επεξεργασίας αερίων και διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 03 04*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 03 04* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 03 04*	<i>Απόβλητα που σημειώνονται ως επικίνδυνα, μερικώς σταθεροποιημένα, πλην του σημείου 19 03 08</i>	ΜΗ

3.2.4.8 Τέφρα πυθμένα:#47 – ΕΚΑ 19 01 11*

Η τέφρα πυθμένα (απόβλητο #47) που εξετάστηκε προέρχεται από αποτεφρωτήρα ιατρικών και νοσοκομειακών αποβλήτων. Η αποτέφρωση είναι μια θερμική διαδικασία που μετατρέπει τα ιατρικά απόβλητα σε ανόργανη, άκαυστη ύλη οδηγώντας έτσι σε σημαντική μείωση του όγκου και του βάρους των αποβλήτων. Τα ιατρικά απόβλητα προέρχονται από νοσοκομεία, κτηνιατρικές εγκαταστάσεις και εγκαταστάσεις ιατρικής έρευνας. Αυτά τα απόβλητα περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων μολυσματικά ιατρικά απόβλητα καθώς και μη μολυσματικά απόβλητα γενικής καθαριότητας. Σκοπός της αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων είναι να εξαλείψει τα παθογόνα από τα απόβλητα και να μειώσει τον όγκο τους.[101] Η τέφρα πυθμένα είναι το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από τη διαδικασία της αποτέφρωσης. Η τέφρα πυθμένα μπορεί να περιέχει μεταξύ άλλων ενώσεις όπως κορούνδιο (Al_2O_3), ασβεστίτη ($CaCO_3$), χαλίτη ($NaCl$) και χαλαζία (SiO_2).[102],[103] Η τέφρα πυθμένα διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 01 11*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 01 11* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 01 11*	<i>Τέφρα και σκωρία κλιβάνου που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	ΜΗ

3.2.4.9 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9:#48 – ΕΚΑ 19 02 05*

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 (απόβλητο #48) προκύπτει από την πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με πετρελαιοειδή κατάλοιπα. Η διαδικασία της επεξεργασίας των πετρελαιοειδών υδάτων περιλαμβάνει αρχικά το διαχωρισμό ελαίου/νερού λόγω βαρύτητας. Το απειλωμένο υδατικό απόβλητο επεξεργάζεται με τεχνικές API και IAF, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα απογαλακτωματοποιητές και κροκιδωτικά για την απομάκρυνση του εναπομείναντος ελαίου.[62],[73] Η λάσπη που προκύπτει σε αυτό το στάδιο μαζί με τη λάσπη από τον βαρυτικό διαχωρισμό διέρχονται από φιλτρόπρεσσα για την απομάκρυνση του νερού. Η λάσπη που εξετάστηκε στην παρούσα διατριβή είναι το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας και διακινείται ως επικίνδυνο με ΕΚΑ 19 02 05*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 02 05* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 02 05*	<i>Λάσπες από φυσικοχημικές κατεργασίες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.4.10 Αντιψυκτικά:#49 – ΕΚΑ 16 01 14*

Τα αντιψυκτικά (απόβλητο #49) προέρχονται από συνεργεία αυτοκινήτων. Τα αντιψυκτικά είναι συνήθως υδατικά διαλύματα αιθυλενογλυκόλης ή προπυλενογλυκόλης και χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά μέσα κινητήρων. Τα αντιψυκτικά κατά τη διάρκεια της χρήσης τους επιμολύνονται με βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις, γεγονός που τα καθιστά επικίνδυνα.[104] Τα αντιψυκτικά διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα με ΕΚΑ 16 01 14*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 16 01 14* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
16 01 14*	<i>Αντιψυκτικά υγρά που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.5 Μονάδα Παραγωγής ενέργειας

Τα στερεά απόβλητα που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή προέρχονται από μονάδα παραγωγής ενέργειας, τα οποία αφορούν σε παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη και απόβλητα που παράγονται από διαδικασίες συντήρησης του εξοπλισμού (ρυπασμένη ξυλεία με κρεόζωτο, λεβητόλιθος) .

3.2.5.1 Ρυπασμένη ξυλεία με κρεόσωτο:#50 - ΕΚΑ 17 02 04*

Η ρυπασμένη με κρεόζωτο ξυλεία (απόβλητο #50) προέρχεται από μονάδα παραγωγής ενέργειας. Σε όλη την Ευρώπη χρησιμοποιούνται ξύλινοι δοκοί εμποτισμένοι με κρεόζωτο είτε σε σιδηροδρομικές γραμμές ή είτε ως κολώνες για μεταφορά ρεύματος. Το κρεόζωτο χρησιμοποιείται ως συντηρητικό ξύλου και περιέχει τοξικές χημικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Μέρος των PAHs αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία καθώς θεωρούνται καρκινογόνοι.[105]

Ως εκ τούτου, η ρυπασμένη ξυλεία με κρεόζωτο κατατάσσεται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 17 02 04*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 17 02 04* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
17 02 04*	<i>Γυαλί, πλαστικά και ξύλο που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες ή έχουν μολυνθεί από αυτές</i>	MH

3.2.5.2 Ιπτάμενη τέφρα:#51 – ΕΚΑ 10 01 04*

Η ιπτάμενη τέφρα (απόβλητο #51) αποτελεί παραπροϊόν της καύσης του άνθρακα και προέρχεται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Η παραγόμενη ποσότητα και η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται από το είδος του καυσίμου που καίγεται. Αποτελείται από τα λεπτόκοκκα σωματίδια σκόνης των καυσαερίων, όπου συγκρατούνται και αποτίθενται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα που είναι τοποθετημένα στους καπναγωγούς, για λόγους προστασίας περιβάλλοντος. Η σύστασή της εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, τις συνθήκες καύσης και το σύστημα ψύξης της εκάστοτε μονάδας παραγωγής ενέργειας. Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων ως υποκατάστατο του τσιμέντου αλλά και ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου. Για τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα πρέπει να τηρούνται τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN 206 και EN 450. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από οξειδία των Ca, Si, Al, Fe, K και Na, καθώς και SO₃. Σημαντική είναι επίσης και η παρουσία άνθρακα που εκφράζεται μέσω του προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης LOI (Loss On Ignition).[106],[107] Η ιπτάμενη τέφρα διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 10 01 04*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 10 01 04* αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
10 01 04*	<i>Πτητική τέφρα και σκόνη λέβητα πετρελαίου</i>	AH

3.2.5.3 Λεβητόλιθος:#52 – ΕΚΑ 10 01 04*

Ο λεβητόλιθος (boiler scale) (απόβλητο #52) προέρχεται από τον καθαρισμό λέβητα και αφορά στην απομάκρυνση των επικαθίσεων αλάτων από τα τοιχώματα του. Κατά τη λειτουργία του λέβητα σχηματίζονται εναποθέσεις αλάτων (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) που επιφέρουν μείωση της απόδοσής του.[108] Όσο πιο σκληρό είναι το νερό που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του λέβητα, τόσο μεγαλύτερο είναι το στρώμα αλάτων που σχηματίζεται. Ο λεβητόλιθος διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 10 01 04*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 10 01 04* αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
10 01 04*	<i>Πτητική τέφρα και σκόνη λέβητα πετρελαίου</i>	AH

3.2.6 Λοιπές βιομηχανίες

Τα στερεά απόβλητα που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή αφορούν σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα προερχόμενα από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής προϊόντων και από πιλοτική μονάδα επεξεργασίας του βιοαποικοδομήσιμου μέρους των αστικών αποβλήτων.

3.2.6.1. Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση:#53 & #54 - EKA 02 03 04

Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση προέρχονται από την παραγωγική διαδικασία ελληνικής καπνοβιομηχανίας. Η τυπική δομή μίας μονάδας παραγωγής τσιγάρου περιλαμβάνει την επεξεργασία του καπνού, την κατασκευή των φίλτρων, την σιγαροποίηση ανάλογα με τους διαφορετικούς τύπους και το πακετάρισμα. Στο στάδιο της επεξεργασίας του καπνού πραγματοποιείται η μίξη των διαφορετικών ποικιλιών καπνόφυλλων, η κοπή για την απόκτηση μορφής ίνας, η ξήρανση σε ποσοστό υγρασίας που να επιτρέπει τη σιγαροποίηση.[109]

Τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τη διαδικασία παραγωγής του καπνού περιλαμβάνουν χαρτί, ξύλο, πλαστικά, άχρηστο καπνό και υλικά συσκευασίας.[110] Το εξεταζόμενο απόβλητο αφορά σε τσιγάρα ακατάλληλα για κατανάλωση. Ο καπνός των τσιγάρων μεταξύ άλλων χημικών συστατικών που προστίθενται κατά την επεξεργασία του (νικοτίνη, νιτροαμίνες, βαρέα μέταλλα, πτητικές ενώσεις, PAHs κ.α.), περιέχει συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών, όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη.[111] Επιπλέον, στα φίλτρα των τσιγάρων χρησιμοποιείται οξική κυτταρίνη που είναι στην πραγματικότητα μια μορφή πλαστικού.[112] Τα τσιγάρα ακατάλληλα για κατανάλωση διακινούνται ως μη επικίνδυνα απόβλητα με EKA 02 03 04.

Ο κωδικός EKA 02 03 04 αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
02 03 04	<i>Υλικά ακατάλληλα για κατανάλωση ή επεξεργασία</i>	ΑΝΗ

3.2.6.2 Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI):#55 - EKA 20 01 08

Η καταλληλότητα μιας ροής αποβλήτων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών και την εξασφάλιση του όγκου πρώτων υλών στη βιομηχανία τσιμέντου αποτελεί θέμα έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες. Παράλληλα, η διαχείριση των υπολειμμάτων τροφίμων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι περίπου το 1/3 με 1/2 της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων δεν καταναλώνεται, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση απορρίπτονται ετησίως περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων, με το κόστος να υπολογίζεται στα 143 δισεκατομμύρια ευρώ. Συνεπώς, μία από τις πιθανές λύσεις για την αξιοποίηση των οικιακών υπολειμμάτων τροφίμων αποτελεί η χρήση τους ως δευτερογενές καύσιμο στην τσιμεντοβιομηχανία. [113], [114], [115], [116]

Στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου «Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems – [WASTE4THINK]», χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση, Horizon 2020, μελετήθηκαν πιλοτικές λύσεις για τη διαχείριση των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων του Δήμου Χαλανδρίου συμβάλλοντας στη μείωση του τελικού όγκου αποβλήτων που παράγει η πόλη, με προοπτική αυτές οι λύσεις μελλοντικά να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα. Ανάμεσα στις λύσεις προς υλοποίηση είναι και η συναποτέφρωση σε κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανίας. Το ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων, δηλαδή υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας, συλλεγόταν από 230 νοικοκυριά του Δήμου και υποβαλλόταν σε μια διαδικασία προεπεξεργασίας (ξήρανση και τεμαχισμός). Το FORBI (Food Residue Biomass product) αποτελεί

το τελικό προϊόν της προεπεξεργασίας και χαρακτηρίζεται από σημαντικά μειωμένο όγκο σε σχέση με τον αρχικό όγκο των απορριμμάτων, ενώ παράλληλα προσφέρει τη δυνατότητα αποθήκευσης χωρίς την αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.

Το FORBI υποβλήθηκε σε διαδικασία προεπεξεργασίας αποτελούμενη από την ξήρανση και τον τεμαχισμό της πρώτης ύλης. Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η καθαρή θερμογόνο δύναμη (NCV), η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων και χλωρίου καθιστούν το FORBI κατάλληλο για αξιοποίηση ως εναλλακτικό καύσιμο στην βιομηχανία τσιμέντου. Το FORBI ταξινομείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο και διακινείται ως EKA 20 01 08.[117]

Ο κωδικός EKA 20 01 08 αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
20 01 08	<i>Βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα κουζίνας και χώρων ενδίαίτησης</i>	ΑΝΗ

3.2.6.3 Σκόνη χρωμάτων:#56 - EKA 08 02 01

Το απόβλητο #56 αφορά σε πούδρα ηλεκτροστατικής βαφής εκτός προδιαγραφών και προέρχεται από ελληνική εταιρία παραγωγής χρωμάτων. Η χρήση σκόνης χρωμάτων ή πούδρας επικάλυψης (powder coatings) προωθείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση λόγω των αυστηρών απαιτήσεων που τίθενται για τη μείωση πτητικών οργανικών ενώσεων στα χρώματα. Η πούδρα επικάλυψης αποτελείται από θερμοσκληρυνόμενες ή θερμοπλαστικές ρητίνες, πιγμέντα, μέσα πλήρωσης και πρόσθετα. Η πούδρα επικάλυψης μεταξύ άλλων μπορεί να περιέχει πολυεστερικές σκόνες με nano-TiO_2 και nano-ZnO , nylon (PA-6) καθώς και άλλα μίγματα πολυμερών με εποξικές ρητίνες.[118] Η σκόνη χρωμάτων διακινείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο με EKA 08 02 01.

Ο κωδικός EKA 08 02 01 αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
08 02 01	<i>Απόβλητα από σκόνες επικαλύψεων</i>	ΑΝΗ

3.2.6.4 Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών:#57 – EKA 08 01 11*

Ως χρώμα ορίζεται η διασπορά σωματιδίων πιγμέντου-χρωστικής σε ένα φορέα. Ο φορέας μπορεί να αποτελείται από το συνδετικό μέσο, συνήθως μία ρητίνη ή λάδι (λινέλαιο, αλκυδικές ρητίνες, φορμαλδεΰδης - ουρίας, πολυεστέρες, εποξειδικά, πολυουρεθάνες, βινυλικά, παράγωγα καουτσούκ), και ένα υλικό αραιώσης, δηλαδή διαλύτες (νερό ή οργανικοί διαλύτες, Η/Σ, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, γλυκοαιθέρες, γλυκοαιθεροεστέρες). Σε αυτά προστίθενται πληρωτικά υλικά και άλλα πρόσθετα-βελτιωτικά. Τέτοιου είδους χρώματα συνήθως αποτελούνται από 70% στερεά και 30% διαλύτες. Οι χρωστικές και το πληρωτικό υλικό βρίσκονται σε μορφή λεπτών σωματιδίων ή σκόνης, πρακτικά αδιάλυτων

στο φορέα. Το συνδετικό μέσο είναι το μη πτητικό μέρος του φορέα που σχηματίζει τον υμένα και συνδέει τις χρωστικές.

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

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

Μια τυπική διαδικασία παραγωγής χρωμάτων περιλαμβάνει τη σύνθεση, όπου καθορίζονται το είδος και οι προδιαγραφές των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν, και στη συνέχεια τη σύνθεση σε βιομηχανική κλίμακα, την λειοτρίβιση των χρωστικών έως το επιθυμητό μέγεθος, την ανάμιξη ρητινών, χρωστικών και πρόσθετων, την περαιτέρω λειοτρίβιση και ανάμιξη του μίγματος, τη διήθησή του για την απομάκρυνση χρωστικών που δεν έχουν διασπαρεί ικανοποιητικά και την πλήρωση των δοχείων με την εμπορική τυποποίηση. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωμάτων καθαρίζεται με νερό ή κατάλληλο διαλύτη.[119] Τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών (απόβλητο #57) έχουν προέλθει από καθαρισμό των δεξαμενών με διαλύτη και διακινούνται ως επικίνδυνα με EKA 08 01 11*.

Ο κωδικός 08 01 11* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
08 01 11*	<i>Απόβλητα από χρώματα και βερνίκια που περιέχουν οργανικούς διαλύτες ή άλλες επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.6.5 Λάσπες μελανιών:#58-EKA 08 03 14*

Το απόβλητο #58 προέρχεται από βιομηχανία συσκευασίας χάρτου. Εκτός από τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από καθαυτή την επεξεργασία του χαρτιού, μελάνια και άλλες επιπλέον πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν συνήθη ροή αποβλήτων της χαρτοβιομηχανίας. Η σύσταση των μελανιών περιλαμβάνει τη στερεή αδιάλυτη ουσία, το συνδετικό μέσο, το διαλύτη, τα αραιωτικά και τα πρόσθετα. Το συνδετικό μέσο, το μη πτητικό μέρος του φορέα, συνδέει τα σωματίδια της αδιάλυτης χρωστικής μεταξύ τους και με το υπόστρωμα (εκτυπούμενη επιφάνεια), ενώ μετά την ξήρανση του μελανιού σχηματίζει υμένα που συγκρατεί την αδιάλυτη χρωστική πάνω στο υπόστρωμα. Η φύση του συνδετικού μέσου καθορίζει σε

μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του μελανιού μετά την ξήρανση. Αποτελείται από έλαια ή ρητίνες φυσικής ή συνθετικής προέλευσης. Ο διαλύτης αποτελεί την πτητική υγρή φάση του μελανιού, η οποία διαλύει το συνδετικό υλικό, απομακρύνεται εύκολα με εξάτμιση οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ξηρού υμένα στην επιφάνεια του χαρτιού και αποτελείται από μίγμα οργανικών διαλυτών. Οι βασικοί παράγοντες για τους οποίους τα μελάνια αποτελούν ειδικά απόβλητα που απαιτούν διαχείριση είναι η περιεκτικότητά τους σε πτητικές οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα και μη ανανεώσιμα έλαια.[120] Το είδος των μελανιών που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται από το είδος της εκτύπωσης. Για παράδειγμα, τα μελάνια offset που χρησιμοποιούνται στην εκτύπωση σε χαρτί, αποτελούνται από: α) πιγμέντα (1-20%), β) συνδετικά μέσα (40-65%) όπως ρητίνες του κολοφωνίου, μαλεϊκές ή υδρογονανθρακικές ρητίνες κ.ά., γ) διαλύτες (5-25 %) όπως ορυκτέλαια, εστέρες λιπαρών οξέων και δ) πρόσθετα (3-6 %) όπως κηροί PE/PTFE, ενώσεις κοβαλτίου, μαγνησίου κ.α..[121] Οι λάσπες μελανιών διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα με ΕΚΑ 08 03 14*.

Ο κωδικός 08 03 14* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
08 03 14*	<i>Λάσπες μελανιών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.2.6.6 Πλαστικές συσκευασίες:#59 - ΕΚΑ 15 01 02

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των υλικών συσκευασίας είναι το γυαλί, το πλαστικό, το χαρτί, τα λευκοσιδηρά δοχεία, μέταλλα και κράματά τους κ.ά. Οι πλαστικές συσκευασίες (απόβλητο #59) που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της εργασίας, προέρχονται από μονάδα παραγωγής υλικών συσκευασίας και προορίζονταν για χρήση σε τρόφιμα. Οι συγκεκριμένες συσκευασίες θεωρήθηκαν απόβλητο λόγω αστοχίας στη διαδικασία εκτύπωσης της ετικέτας. Για την παραγωγή των πλαστικών χρησιμοποιούνται συνήθως πολυμερή όπως πολυολεφίνες (HDPE, PP, LDPE), πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο, πολυαμίδιο (Nylon), πολυεστέρας, (PET, PEN) κ.α., καθώς και πρόσθετες χημικές ουσίες για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους.[122] Ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη πολυμερών, για παράδειγμα το πολυπροπυλένιο (PP) χρησιμοποιείται για τα δοχεία γάλακτος και χυμών, το PVC για τις πλαστικές σακούλες, το PET για τα μπουκάλια νερού κ.α.[123] Τα μελάνια εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται από την πλευρά που δεν έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο θα πρέπει να εφαρμόζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μη μεταφέρονται από την πλευρά που περιέχει το τρόφιμο. Όλες οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των ετικετών πρέπει να συμμορφώνονται με τον κανονισμό ΕΕ 1935/2004. Τα κύρια συστατικά των μελανιών εκτύπωσης είναι α) τα πιγμέντα όπως οξειδίο του τιτανίου, carbon black κ.ά., β) ο φορέας ή αλλιώς συνδετικό μέσο που είναι κάποια διαλυόμενη ρητίνη /πολυμερές σε διαλύτη και γ) τα πρόσθετα.[121] Οι πλαστικές συσκευασίες διακινούνται ως μη επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 15 01 02.

Ο κωδικός ΕΚΑ 15 01 02 αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση μη επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
15 01 02	<i>Πλαστική συσκευασία</i>	MNH

3.2.6.7 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10:#60 - ΕΚΑ 19 02 05*

Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10 (απόβλητο #60) προέρχεται από μονάδα εκτυπώσεων και περιέχει ως ρύπους υπολείμματα μελανιών εκτυπώσεων. Η μέθοδος επεξεργασίας από την οποία παράγεται το υπό εξέταση απόβλητο, περιλαμβάνει τη διαδοχική προσθήκη διαλύματος καυστικής σόδας για ρύθμιση του pH, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη. Μετά την προσθήκη των χημικών, ξεκινά η φάση της καθίζησης των συσσωματωμένων ρύπων με τη μορφή υδαρούς λάσπης, η οποία συλλέγεται στο κάτω μέρος του δοχείου επεξεργασίας. Η λάσπη που προκύπτει σε αυτό το στάδιο διέρχεται από φιλτρόπρεσσα για την απομάκρυνση του νερού. Η λάσπη που εξετάστηκε στην παρούσα διατριβή είναι το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας και διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 02 05*.

Ο κωδικός ΕΚΑ 19 02 05* αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου αποβλήτου. Η πλήρης περιγραφή του συγκεκριμένου κωδικού είναι:

Κωδικός	Περιγραφή Κεφαλαίου	Τύπος Καταχώρισης
19 02 05*	<i>Λάσπες από φυσικοχημικές κατεργασίες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες</i>	MH

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις. Τα πρωτόκολλα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στηρίζονται κυρίως σε πρότυπα για ανακτώμενα καύσιμα από στερεά καθώς και πρότυπα για χαρακτηρισμό αποβλήτων, αφού μελετάται η δυνατότητα αξιοποίησής τους είτε ως εναλλακτικά καύσιμα είτε ως εναλλακτικές πρώτες ύλες. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν διαφοροποιούνται ανάλογα με την κατηγοριοποίηση τους για τη μετέπειτα αξιοποίηση τους στην τσιμεντοβιομηχανία, Πίνακας 3.3.

Πίνακας 3. 3 Πρότυπα ανάλυσης αποβλήτων

Παράμετρος	Πρότυπο ανάλυσης
Υγρασία με απόσταξη	ASTM D95 [124]
Στερεό υπόλειμμα	EN 15934 [125]
Μέταλλα(S & Ni)	EPA 200.7 [126]
Al, Si, Ca & Fe	Σύντηξη με Lithium borate/bromide
Ολικός οργανικός άνθρακας	EN 13137 [127]
S-SO ₄	EN 15408 [128]
Τέφρα	EN 15403 [129]
Θερμογόνος δύναμη	CEN 16023 [130]
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2 [131]

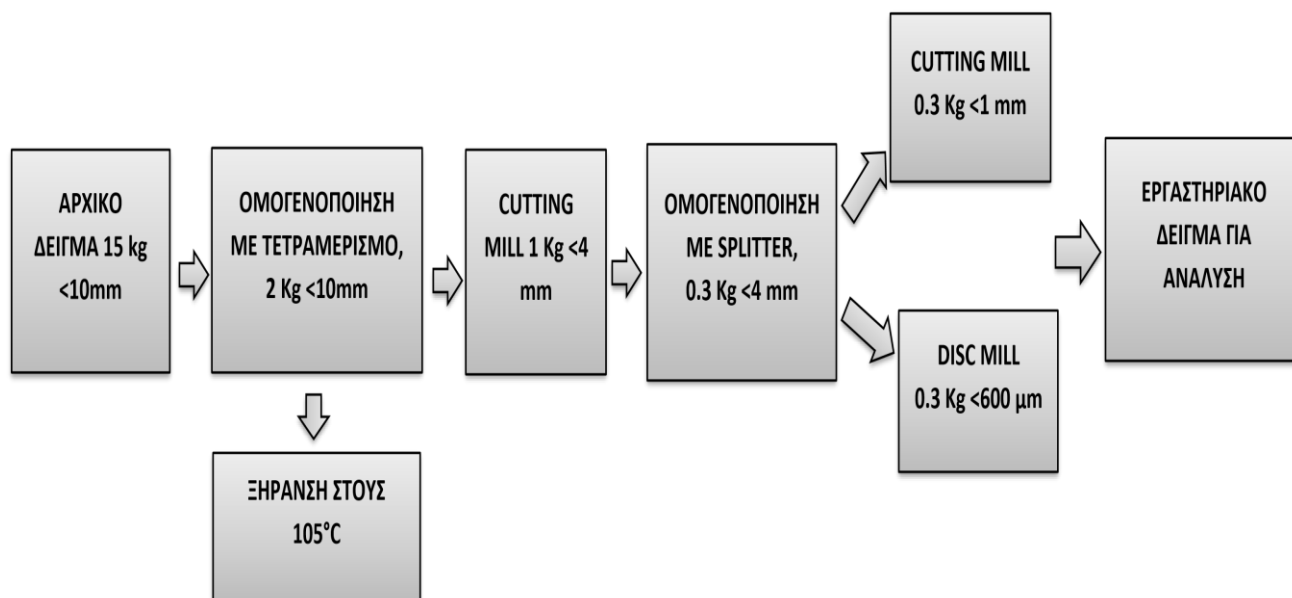
Κρίσιμη παράμετρος για την κατηγοριοποίηση των αποβλήτων αποτελεί η θερμιδική αξία. Επιπλέον, για τη μετέπειτα αξιοποίηση των αποβλήτων, λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι όπως οι προδιαγραφές του τελικού αποδέκτη, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, το κόστος επεξεργασίας, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της επεξεργασίας κτλ..[132],[9] Εν προκειμένω για τα εναλλακτικά καύσιμα ελέγχθηκαν η περιεκτικότητα σε νερό, η τέφρα, το S-SO₄ και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη. Στην περίπτωση των εναλλακτικών πρώτων υλών προσδιορίστηκαν η περιεκτικότητα σε ξηρή ύλη, η απώλεια πύρωσης, ο ολικός οργανικός άνθρακας και τα Al, Si, Ca, Fe, S & Ni.

Για τη δειγματοληψία των αποβλήτων ακολουθήθηκε το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14899 «Χαρακτηρισμός αποβλήτων: Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών – Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας».[133]

3.3.1 Προκατεργασία εργαστηριακών δειγμάτων

Για την προετοιμασία των εργαστηριακών δειγμάτων πριν την ανάλυση ακολουθήθηκαν οι οδηγίες που προδιαγράφονται στο EN 15002 [134], τα βήματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1. Αρχικά ακολουθείται η διαδικασία ομογενοποίησης του αρχικού δείγματος και εν συνεχεία επαναλαμβανόμενης διαίρεσής του σε μικρότερες ποσότητες, μέχρις ότου ληφθεί η επιθυμητή ποσότητα δείγματος. Η διαδικασία πραγματο-

ποιείται είτε μηχανικά είτε χειροκίνητα. Η συνήθης πρακτική είναι για υλικά που αποτελούνται από συστατικά διαφορετικού ειδικού βάρους να χρησιμοποιούνται μηχανικοί διαχωριστές, ενώ για υλικά με πτητικές ενώσεις συνίσταται η διαδικασία να γίνεται χειροκίνητα. Κατά την προκατεργασία των εργαστηριακών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τεχνικές ανάλογα με την φύση των αποβλήτων.



Εικόνα 3. 1 Διαδικασία προκατεργασίας εργαστηριακού δείγματος

Ο χειροκίνητος διαχωρισμός (Εικόνα 3.2) γίνεται με χρήση κατάλληλων εργαλείων όπως σπάτουλες, φτυάρια και συχνά ειδικούς καμβάδες. Κατά τη χειροκίνητη διαδικασία ομογενοποιείται το δείγμα επισταμένως. Σχηματίζεται με αυτό ένας κώνος με εναπόθεση υλικού από τη βάση στην κορυφή. Ακολούθως και με κατακόρυφη πίεση στην κορυφή, επιτεδώνεται ο κώνος σε δίσκο ομοιόμορφου πάχους. Ο δίσκος χαράζεται με δύο κάθετες διαμέτρους. Δύο αντιδιαμετρικά τμήματα απομακρύνονται ενώ τα δύο εναπομείναντα ομογενοποιούνται για τη συνέχιση μείωσης της μάζας.

Κατά το μηχανικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκαν τετραμεριστήρες (riffle splitters, Εικόνα 3.2) με μεταβλητά και σταθερά ανοίγματα. Οι τετραμεριστήρες σταθερών ανοιγμάτων είναι κατάλληλοι για λεπτόκοκκα αδρανή υλικά, ενώ στην περίπτωση χοντρόκοκκων και μεταβαλλόμενης κοκκομετρίας υλικών συστήνεται η χρήση διαχωριστών με μεταβλητά ανοίγματα. Σε αυτά αδειάζεται το εργαστηριακό δείγμα και κατανέμεται, κατά το δυνατόν ισόποσα, σε δύο υποκείμενους υποδοχείς.

Για τη διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε μηχανική κατεργασία (τεμαχισμός) των σωματιδίων. Εν συνεχεία, το υλικό του ενός υποδοχέα απορρίφθηκε ενώ αυτό του άλλου επανατροφοδοτήθηκε στον τετραμεριστήρα για περαιτέρω μείωση των δειγμάτων με τον εργαστηριακό μύλο (cutting mill SM 300), όπου το μέγεθος των σωματιδίων μειώθηκε αρχικά κάτω από 4 mm. Για την περαιτέρω μείωση των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ο μύλος στην περίπτωση των οργανικών αποβλήτων (<math><1\text{mm}</math>), ενώ για τα ανόργανα απόβλητα χρησιμοποιήθηκε δονητικός δισκόμυλος.



Εικόνα 3. 2 Χειροκίνητος διαχωρισμός, τετρατεμαχιστής με μεταβλητά και σταθερά ανοίγματα

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



Εικόνα 3. 3 Μύλος κοπής(mill) και δισκόμυλος

3.3.2 Προσδιορισμός υγρασίας με απόσταξη

Ο προσδιορισμός της υγρασίας για τα οργανικά απόβλητα πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D95.[124] Το δείγμα υπό ανάλυση θερμαίνεται παρουσία ισοοκτανίου, το οποίο συναποστάζει με το περιεχόμενο στο δείγμα νερό. Στη συνέχεια, οι συμπυκνωμένοι ατμοί συλλέγονται σε βαθμονομημένη παγίδα, όπου και διαχωρίζονται. Η ανώτερη στοιβάδα είναι η στοιβάδα του διαλύτη, ενώ η κατώτερη στοιβάδα είναι του νερού. Η % περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\% (v/m) \text{Υγρασία} = \frac{\text{Όγκος νερού στην παγίδα, ml}}{\text{Μάζα δείγματος, g}} \times 100$$

3.3.3 Στερεό υπόλειμμα

Η μέτρηση του στερεού υπολείμματος γίνεται με βάση τη μέθοδο που παρουσιάζεται στο πρότυπο EN 15934.[125] Στην περίπτωση των ανόργανων υλικών η υγρασία απομακρύνεται με θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι σταθεροποίησης της μάζας. Η διαδικασία αυτή καλείται ξήρανση και γίνεται σε κλίβανο, το στερεό που απομένει αποτελεί το στερεό υπόλειμμα. Το % στερεό υπόλειμμα του δείγματος υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\% \text{ Στερεό υπόλειμμα} = \frac{\text{Μάζα δείγματος μετά την ξήρανση, g}}{\text{Μάζα δείγματος πριν την ξήρανση, g}} \times 100$$

3.3.4 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτική εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη επεξεργασία των δειγμάτων ώστε να βρεθούν σε μορφή διαλύματος. Στην συνέχεια τα διαλύματα, μεταφέρονται και εκνεφώνονται στο πυρσό του πλάσματος στο ICP-OES. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος ($> 6000\text{ }^{\circ}\text{C}$), τα άτομα διεγείρονται και εκπέμπουν ενέργεια σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος το καθένα. Η ενέργεια αυτή «καταγράφεται» από τα οπτικά συστήματα του μηχανήματος και ποσοτικοποιείται μέσω λογισμικού. Η επεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τη χώνευση με βασιλικό νερό (aqua regia) για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων S & Ni και τη σύντηξη για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων (Al, Si, Ca & Fe), τα οποία στην συνέχεια εκφράζονται σε οξείδια. Το διάλυμα βασιλικού νερού αποτελείται από τρία μέρη υδροχλωρίου προς ένα μέρος νιτρικού οξέος ακολουθώντας τις οδηγίες της EPA 200.7.[126]



Εικόνα 3. 4 Συσκευή αυτόματης σύντηξης

Η σύντηξη των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη συσκευή αυτόματης σύντηξης της Claisse Fluxer και τη χρήση flux. Αρχικά εντός πλατίνας ζυγίζονται 0,25 g δείγματος με 2,5 g βορικού λιθίου και 0,5 g βρωμιούχου λιθίου και στη συνέχεια καίγονται στους $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 12 min. Τέλος, το τήγμα εγχύεται σε δ/μα 10% HCl.

3.3.5 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα γίνεται με τη χρήση αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer). Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 13137, πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο από τη διαφορά του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (IC), οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται) στο σωλήνα καύσης στους 900 °C, σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο (οξυγόνο) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το CO₂ και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης, τα οποία τα μεταφέρει σε ένα αφυγραντήρα όπου απομακρύνεται η υγρασία, ενώ ταυτόχρονα τα αέρια της καύσης ψύχονται. Κατόπιν, το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive InfraRed gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το CO₂. Για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα μετράται το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την οξίνιση του δείγματος με φωσφορικό οξύ σε θάλαμο καύσης στους 200 °C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και στη συνέχεια ακολουθεί η ίδια διαδικασία για την ανίχνευση του CO₂. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό οργανικό άνθρακα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση αφού έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τα προαναφερθέντα ο ολικός και ο ανόργανος άνθρακας: [127]

$$TOC = TC - IC$$

Για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα, η μέτρηση πραγματοποιείται εις διπλούν και ως αποτέλεσμα δίνεται η μέση τιμή.

3.3.6 Προσδιορισμός S - SO₄ οργανικών δειγμάτων

Η μέθοδος EN 15408 αναφέρεται στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο, χλώριο, φθόριο και βρώμιο οργανικών αποβλήτων που υποβλήθηκαν σε καύση με χρήση αδιαβατικού θερμιδομέτρου. Ο προσδιορισμός των ανιόντων προέρχεται από την ανάλυση 100 ml του υδατικού εκπλύματος των υπολειμμάτων καύσης του δείγματος από την καύση x mg δείγματος, με ιοντικό χρωματογράφο.



Εικόνα 3. 5 Ιοντικός χρωματογράφος

Μικρός όγκος υδατικού δείγματος εισάγεται σε ιοντικό χρωματογράφο με τη βοήθεια αντλίας. Το δείγμα αποθηκεύεται σε βρόχο 100 μl. Στη συνέχεια διοχετεύεται σε στήλη ιονανταλλαγής με τη χρήση διαλύματος

ανθρακικών / όξινων ανθρακικών. Τα ιόντα που περιέχονται στο δείγμα διαχωρίζονται εξαιτίας της διαφορετικής συγγένειας με το υλικό πλήρωσης της στήλης της ιοντικής χρωματογραφίας. Η ανίχνευσή τους επιτυγχάνεται με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή, έπειτα από χημική καταστολή. Η ταυτοποίηση των ιόντων επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των συστατικών του δείγματος και των προτύπων. Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιείται με μέτρηση των εμβαδών των κορυφών και σύγκριση αυτών με την καμπύλη γραμμικότητας συγκεκριμένων προτύπων. [128]

3.3.7 Τέφρα

Ο προσδιορισμός της τέφρας έγινε με την μέθοδο EN 15403, όπου ποσότητα από καλά αναμειγμένο δείγμα θερμαίνεται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα σε κλίβανο αποτέφρωσης θερμοκρασίας 550 ± 10 °C μέχρι σταθερής μάζας. Η περιεκτικότητα σε τέφρα προσδιορίζεται υπολογίζοντας τη μάζα του υπολείμματος του δείγματος μετά την θέρμανση. Ειδικότερα, υπολογίζεται η % κ.β περιεκτικότητα της τέφρας από τον τύπο:

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

Όπου:

- m_1 , η μάζα της άδειας κάψας (g),
- m_2 , η μάζα της κάψας που περιέχει το δείγμα πριν τη θέρμανση
- m_3 , η μάζα της κάψας με την τέφρα μετά τη θέρμανση [129]



Εικόνα 3. 6 Κλίβανος αποτέφρωσης

3.3.8 Ανώτερα θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης σε απόβλητα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο CEN 6023. Τα απόβλητα υλικά που ελέγχονται με αυτή τη μέθοδο μπορούν να είναι πετρελαιοειδή, οργανικές λάσπες και γενικότερα όλα τα είδη των αποβλήτων που πρόκειται να υποβληθούν σε θερμικές διεργασίες ή να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο σε τσιμεντοβιομηχανίες. Ο προσδιορισμός της θερμικής αξίας των αποβλήτων γίνεται με αδιαβατικό θερμιδόμετρο, βαθμονομημένο με πρότυπο βενζοϊκού οξέος. Ως ανώτερα θερμογόνος δύναμη ορίζεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από ποσότητα υλικού που

καίγεται σε θερμοδόμετρο οξυγόνου, σε σταθερό όγκο και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και με το παραγόμενο νερό να συμπυκνώνεται σε υγρό.

Αρχικά, ποσότητα δείγματος ζυγίζεται εντός κάψας. Δεδομένου ότι τα προϊόντα της καύσης προορίζονται για περαιτέρω ανάλυση, εντός της βόμβας προστίθενται 10 ml KOH (0,2 M)-διάλυμα απορρόφησης για τη μετατροπή των αλογόνων στα αντίστοιχα ιόντα και ακολουθεί η συναρμολόγηση του θερμοδομέτρου, Εικόνα 4.7. Η καύση πραγματοποιείται κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης και η πίεση του οξυγόνου που παρέχεται πρέπει να είναι $3,0 \pm 0,2$ MPa. Με την ολοκλήρωση της καύσης, το λογισμικό του οργάνου δίνει άμεσα τη φαινόμενη ανωτέρα θερμογόνο δύναμη του δείγματος και με κατάλληλες διορθώσεις προσδιορίζεται η ανωτέρα και κατωτέρα θερμογόνος δύναμη. Τα αποτελέσματα δίνονται σε MJ/kg.[130]



Εικόνα 3. 7 Θερμοδόμετρο

3.3.9 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition)

Η απώλεια πύρωσης (L.O.I., Loss on Ignition) αποτελεί την επί τοις % απώλεια μάζας του δείγματος επί της αρχικής ξηρής μάζας μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Σύμφωνα με τη μέθοδο EN 196-2, ποσότητα ξηρού δείγματος μάζας ($1,00 \pm 0,05$) g τοποθετείται σε καλυμμένο χωνευτήριο στον κλίβανο στους $950 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 min. Στην συνέχεια, αφαιρείται το καπάκι και αφήνεται στον κλίβανο για τουλάχιστον άλλα 10 min μέχρις ότου επιτευχθεί σταθερή μάζα, κάνοντας διαδοχικές αναφλέξεις 15 λεπτών που ακολουθούνται κάθε φορά με ψύξη και στη συνέχεια ζύγιση. Η σταθερή μάζα επιτυγχάνεται όταν η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων είναι μικρότερη από 0,000 5 g.

Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται από τον τύπο :

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

όπου,

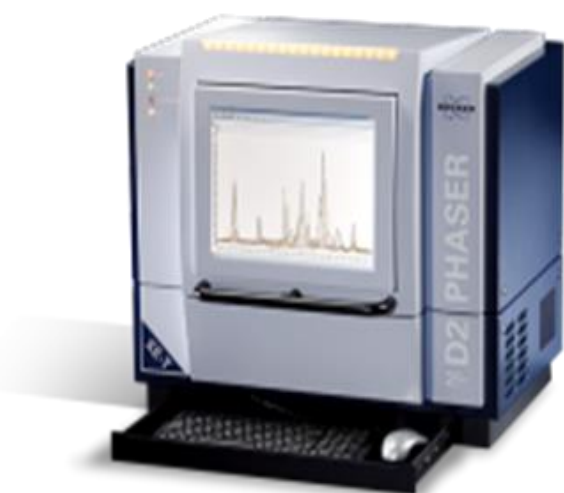
- m_1 , μάζα κάψας και δείγματος πριν το στάδιο της θέρμανσης σε (g),
- m_2 , μάζα κάψας και δείγματος μετά το στάδιο της θέρμανσης σε (g) [131]

3.3.10 Ανίχνευση Οργανικών Ουσιών με Αέριο Χρωματογράφο με Ανιχνευτή Μάζας (GC-MS)

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

3.3.11 Ανίχνευση Ανόργανων Ουσιών με περιθλασιμετρία ακτίνων - X (XRD)

Για την ανίχνευση ανόργανων ουσιών στα δείγματα των αποβλήτων εφαρμόζεται η μέθοδος με περιθλασιμετρία ακτίνων - X (XRD). Ποσότητα δείγματος 1-2 g ξηράνθηκε στους 40 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας, έπειτα κονιοτοποιήθηκε με χρήση του δισκόμυλου για μείωση του μεγέθους <600 μm και τέλος κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί σε κοκκομετρικό κλάσμα < 63 μm. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων - X από τη δομή ενός κρυστάλλου. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο περιθλασίμετρο της Brucker Model D2 phaser. Το περιθλασίμετρο λειτουργεί με τη χρήση ακτινοβολίας Cu Ka στα 40 mA και στις ακόλουθες παραμέτρους σάρωσης : 0.020° step size και 1.0 / 5.0 sec. Step time. Τα πρωτογενή αρχεία (XRD διαγράμματα) αποτιμήθηκαν ως προς την ορυκτολογική ταυτοποίηση με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος EVA 10.0 προσαρμοσμένο στο Brucker D2 phaser.



Εικόνα 3. 8 Συσκευή XRD

3.3.12 Προσδιορισμός αυτοθέρμανσης

Η αυτοθέρμανση είναι το αποτέλεσμα της εξώθερμης αντίδρασης ενός αποβλήτου με τον αέρα. Για τον προσδιορισμό της αυτοθέρμανσης ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του UN N.4 test, σύμφωνα με την οποία τίθενται τα κριτήρια ταξινόμησης των επικίνδυνων υλικών για μεταφορά σύμφωνα με το UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.[33] Η συγκεκριμένη δοκιμή βασίζεται στον προσδιορισμό εξώθερμης αποσύνθεσης δείγματος που εκτίθεται σε θερμό αέρα στους 140 °C, 120 °C ή 100 °C σε συρμάτινο κυβικό δειγματοφορέα διαστάσεων 25 mm ή 100 mm. Κάθε κύκλος πειράματος διαρκεί 24 h, καταγράφοντας τη θερμοκρασία τόσο στο κέντρο του δείγματος (T_{sample}) όσο και τη θερμοκρασία μεταξύ τοιχώματος φούρνου και δείγματος (T_{oven}). Αν η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ τους υπερβαίνει τους 60 °C, τότε το αποτέλεσμα είναι θετικό, σε αντίθετη περίπτωση το αποτέλεσμα κρίνεται αρνητικό. Για το σκοπό της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκαν οι πιο ακραίες συνθήκες για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων ως αυτοθερμαινόμενα, διεξάγοντας τα πειράματα στους 140 °C σε δειγματοφορέα των 100 mm.

Κατά την πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της αυτοθέρμανσης, χρησιμοποιήθηκε συσκευή αυτοθέρμανσης, Εικόνα 3.9. Η συσκευή αποτελείται από ηλεκτρικό φούρνο κυκλοφορίας ζεστού αέρα εσωτερικού όγκου 53 l, κυβικό δειγματοφορέα διάστασης 100 mm κατασκευασμένο από πλέγμα από ανοξείδωτο ατσάλι με άνοιγμα 0,05 mm και την πάνω επιφάνεια ανοικτή, θερμοστοιχεία χρωμίου-αλουμινίου διαμέτρου 0,3 mm, εκ των οποίων ένα τοποθετείται στο κέντρο του δείγματος στον δειγματοφορέα των 100 mm και το άλλο μεταξύ δειγματοφορέα και τοιχώματος του φούρνου. Προκειμένου να αποφευχθούν επιδράσεις από την κυκλοφορία αέρα, κάθε δειγματοφορέας τοποθετείται σε κυβικό περιέκτη κατασκευασμένο από πλέγμα από ανοξείδωτο ατσάλι με άνοιγμα 0,6 mm, οι διαστάσεις του οποίου είναι 150 mm x 150 mm x 250 mm.

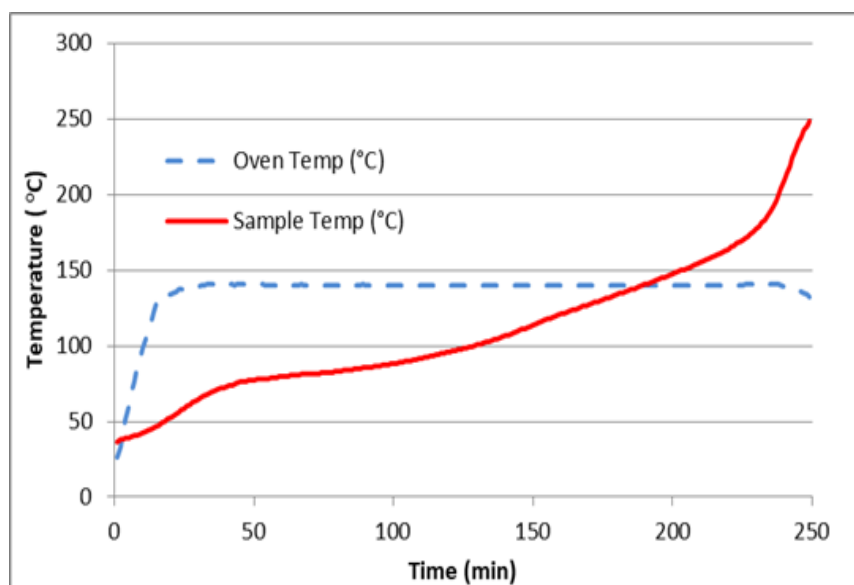
Το δείγμα γεμίζεται στον κυβικό δειγματοφορέα των 100 mm μέχρι το χείλος του και χτυπιέται μερικές φορές. Αν το δείγμα κατέβει κάτω από το χείλος, τότε προστίθεται και άλλο έως ότου το δείγμα έρθει στο επίπεδο του χείλους. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται στο προστατευτικό πλέγμα στο κέντρο του φούρνου. Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται στους 140 °C για 24 h.



Εικόνα 3. 9 Συσκευή αυτοθέρμανσης και κυβικός δειγματοφορέας των 100mm

Η θερμοκρασία του δείγματος (T_{sample}) και του φούρνου (T_{oven}) καταγράφεται διαρκώς ανά λεπτό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του λογισμικού της συσκευής. Αν το δείγμα αυτοαναφλεγεί ή υπερβεί τη θερμοκρασία του φούρνου κατά 60 °C, τότε το αποτέλεσμα είναι θετικό. Μετά το πέρας των 24 ωρών ή την

εμφάνιση αυτοθέρμανσης σε μικρότερο χρόνο το πείραμα ολοκληρώνεται, όπου και λαμβάνεται διάγραμμα χρόνου συναρτήσεως της θερμοκρασίας (°C). Επιπλέον, στο διάγραμμα σημειώνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε $\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{oven}} \geq 60 \text{ }^\circ\text{C}$, ο χρόνος αυτός καλείται χρόνος επαγωγής ($t_{\text{induction}}$). Αν το αποτέλεσμα είναι αρνητικό δεν χρειάζονται περαιτέρω δοκιμές. Στην Εικόνα 3.10 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα στο οποίο καταγράφεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας συναρτήσεως του χρόνου, στους 140 °C σε συρμάτινο κυβικό δειγματοφορέα 100 mm. Το δείγμα είναι αυτοθερμαινόμενο υλικό και ο χρόνος επαγωγής του είναι 239 min.



Εικόνα 3. 10 Παράδειγμα αυτοθερμαινόμενης ουσίας

3.3.13 Προσδιορισμός αντιδρασιμότητας αποβλήτων

Η ανάμιξη ρευμάτων διαφορετικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει απρόσμενες και ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις (adverse reactions). Ρεύματα αποβλήτων που αντιδρούν παράγοντας θερμότητα ή αέρια προϊόντα, χαρακτηρίζονται ως ασύμβατα. Η εκτίμηση εμφάνισης ανεπιθύμητων αντιδράσεων είναι σημαντική για τις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, καθώς μπορεί να προκαλέσουν ζητήματα ασφάλειας της εγκατάστασης ή προβλήματα στον εξοπλισμό της.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι η εκτίμηση της συμβατότητας των αποβλήτων και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του παραγόμενου όγκου αερίων κατά την επαφή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M. Η επιλογή για τη συμβατότητα των αποβλήτων με νερό και HCl στηρίχθηκε στις οδηγίες που παρέχονται στο UN N.5 test του UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods και της Τεχνικής Οδηγίας του Ηνωμένου Βασιλείου (Guidance on the classification and assessment of waste – Technical Guidance WM3) αντίστοιχα.[33],[135] Αν και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του εκλυόμενου όγκου διαφοροποιούνται από αυτές που αναφέρονται στην δοκιμή A.12 του Κανονισμού REACH [55], τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταξινόμηση των αποβλήτων ως προς τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3: Εύφλεκτα – απόβλητα που σε επαφή με το νερό εκλύουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες και HP12: Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας. Η επιλογή των διαλυμάτων οξικού οξέος και καυστικού νατρίου έγινε με σκοπό να εκτιμηθεί η αντιδρασιμότητα του αποβλήτου όταν έρχεται σε επαφή με οργανικά οξέα ή αλκαλικά διαλύματα. Η πειραματική αυτή διαδικασία πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις. Στην πρώτη φάση που αφορά στη δοκιμή διαλογής (screening test) γίνεται οπτικός έλεγχος της

αντιδραστικότητας. Στη δεύτερη φάση γίνεται ποιοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων. Η τρίτη φάση αφορά στον ποσοτικό προσδιορισμό των παραγόμενων αερίων.

3.3.13.1 Screening test αντιδρασιμότητας

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία του screening test της αντιδρασιμότητας των αποβλήτων αποτελείται από ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml στα οποία εισήχθησαν 5 g \pm 0,1 g δείγματος και 50 ml \pm 1 ml υγρού μέσου. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν χειροκίνητα και κάθε πείραμα εκτελέστηκε εις τριπλούν. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 20 °C \pm 2 °C. Σε αυτή τη φάση πραγματοποιήθηκε οπτικός έλεγχος (screening test), παρατηρώντας την αντιδραστικότητα των αποβλήτων. Στις παρατηρήσεις που καταγράφονται περιλαμβάνονται:

- ✓ Παραγωγή θερμότητας / βίαιη αντίδραση
- ✓ Παραγωγή αερίου, καπνού, σκόνης / αναθυμιάσεις
- ✓ Σχηματισμός στοιβάδων / καθίζηση
- ✓ Πολυμερισμός
- ✓ Αύξηση ιξώδους
- ✓ Γαλακτωματοποίηση
- ✓ Αφρισμός
- ✓ Διόγκωση
- ✓ Στερεοποίηση

3.3.13.2 Ποιοτικός προσδιορισμός εκλυόμενων αερίων

Στη δεύτερη φάση χρησιμοποιήθηκε η διάταξη της Εικόνας 3.11, για την συλλογή του εκλυόμενου αερίου αποτελείται από φιαλίδια τύπου serum vials των 100 ml στα οποία εισήχθησαν 5 g \pm 0,1 g δείγματος και 50 ml \pm 1 ml υγρού μέσου. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν χειροκίνητα και κάθε πείραμα εκτελέστηκε εις τριπλούν. Τα φιαλίδια κλείνονταν με ειδικά ελαστικά πώματα που σφραγίζονταν με δακτύλιους αλουμινίου.



Εικόνα 3. 11 Διάταξη ποιοτικού προσδιορισμού εκλυόμενων αερίων

Το παραγόμενο αέριο συλλέχθηκε με πλαστικές σύριγγες και ακολούθησε ταυτοποίηση των παραγόμενων αερίων με χρήση φορητών ανιχνευτών. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα μοντέλα της MX6 IBrid και GasBadge Pro Industrial, της Scientific Instrument. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε δεν προσφέρει πληροφορίες για την ακριβή σύσταση των παραγόμενων αερίων, αλλά αποτελεί ένδειξη παρουσίας των H₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃, Cl₂ και αερίων που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα (% Lower Explosive Limits - LEL). Ο ανιχνευτής στην περίπτωση του LEL είναι βαθμονομημένος με CH₄. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οργάνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Στις περιπτώσεις που η παραγωγή αερίου δεν ήταν ικανή για να υπερβεί την πίεση της σύριγγας, για τη μέτρηση του παραγόμενου αερίου αντλούνταν αέριο από τον κενό χώρο της φιάλης αντίδρασης.

Πίνακας 3. 4 Είδη αερίων που ταυτοποιήθηκαν

Είδος αερίων	Ανιχνευτής	Εύρος μέτρησης
NH ₃	Electrochemical	0-500 ppm
H ₂ S	Electrochemical	0-500 ppm
Cl ₂	Electrochemical	0-100 ppm
CO	Electrochemical	0-1000 ppm
H ₂	Electrochemical	0-2000 ppm
LEL	Infrared	0-100 %
CO ₂	Infrared	0-5 %

Επιπλέον, με σκοπό να κατηγοριοποιηθούν τα υπό εξέταση αέρια σε εύφλεκτα, τοξικά ή εύφλεκτα και τοξικά, στον Πίνακα 3.5 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά τους όπως ο αριθμός CAS, οι κωδικοί τάξης και δήλωσης επικινδυνότητας κατά CLP και οι Οριακές τιμές- Χρονικά Σταθμισμένες Μέσες Τιμές (TVL- TWA) της Αμερικάνικης Εταιρίας Κυβερνητικών Υγιεινολόγων Βιομηχανίας (ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists) για την περίπτωση των τοξικών αερίων. Ως Time Weighted Average (TWA), ορίζεται η χρονικά σταθμισμένη μέση τιμή της συγκέντρωσης ουσίας για μια συνηθισμένη ημέρα εργασίας 8 ωρών και εβδομάδα 40 ωρών, στην οποία σχεδόν όλοι οι εργαζόμενοι μπορούν να εκτεθούν κατ' επανάληψη, καθημερινά, χωρίς αρνητικές επιδράσεις.[136] Ως εύφλεκτα ταξινομούνται το υδρογόνου – H₂, το μονοξειδίο του άνθρακα – CO, η αμμωνία – NH₃ και το υδρόθειο – H₂S. Ωστόσο, το μονοξειδίο του άνθρακα – CO, η αμμωνία – NH₃ και το υδρόθειο – H₂S μαζί με το χλώριο – Cl₂ ταξινομούνται ως τοξικά.

Πίνακας 3. 5 Χαρακτηριστικά μετρούμενων αερίων

Είδος αερίων	Cas number	TWA (ppm)	Ταξινόμηση
H ₂	1333-74-0	-	Flam.Gas1, H220
CO ₂	124-38-9	5000	
CO	630-08-0	25	Flam.Gas1, H220
			Acute Tox.3, H331
			STOT RE 1, H372
			Repr.1A, H360

Είδος αερίων	Cas number	TWA (ppm)	Ταξινόμηση
NH ₃	7664-41-7	25	Flam.Gas 2, H221
			Skin Corr.1B, H314
			Acute Tox.3, H331
			Aquatic Acute 1, H400
H ₂ S	7783-06-4	1	Flam.Gas 1, H220
			Acute Tox.2, H330
			Aquatic Acute 1, H400
Cl ₂	7782-50-5	0,5	Ox. Gas 1, H270
			Skin Irrit. 2, H315
			Eye Irrit.2, H319
			Acute Tox.3, H331
			STOT SE 3, H335
			Aquatic Acute 1, H400

3.3.13.3 Ποσοτικός προσδιορισμός εκλυόμενου όγκου

Για τον προσδιορισμό του συνολικού παραγόμενου όγκου αερίου, τα αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συστοιχία αποτελούμενη από γυάλινο σωλήνα σχήματος U πληρωμένο με ορυκτέλαιο, πλωτήρα και μια τρίοδη ηλεκτροβάννα συνδεδεμένη με τον πίνακα PLC (κλικογράφος), Εικόνα 3.12. Το δοχείο αντίδρασης αποτελείται από γυάλινη φιάλη με βιδωτό καπάκι των 100 ml και ειδικά διαμορφωμένο καπάκι για τη σύνδεση πλαστικού σωλήνα με την είσοδο της ηλεκτροβάννας. Το παραγόμενο αέριο οδηγείται μέσω ειδικών σωληνώσεων αερίου στο γυάλινο σωλήνα τύπου U. Ο όγκος του αερίου που κατέληγε στη μία πλευρά του σωλήνα εκτόπιζε ίσο όγκο ορυκτελαίου προς την πλευρά του πλωτήρα. Όταν η στάθμη του ορυκτελαίου εκτοπίσει τον πλωτήρα, το PLC καταγράφει ένα «κλικ» και δίνει ταυτόχρονα εντολή στην ηλεκτροβάννα να απελευθερώσει την ποσότητα του εκλυόμενου αερίου στην ατμόσφαιρα.

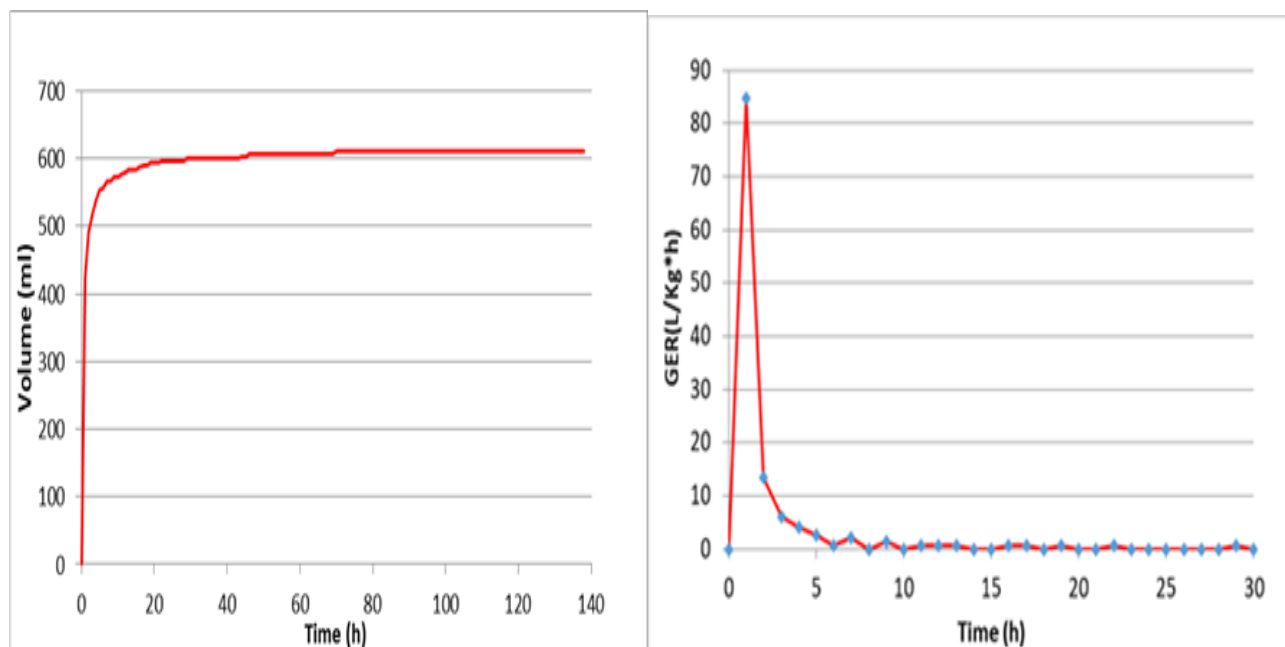
Ο όγκος του κάθε κλικ προκύπτει από τη διαδικασία της βαθμονόμησης του συστήματος. Για τη βαθμονόμηση του κλικογράφου λαμβανόταν υπόψη η ποσότητα του παραχθέντος αερίου από την διεξαγωγή του αντίστοιχου screening test. Με σκοπό να εξεταστεί η συμπεριφορά του αποβλήτου σε πιθανές πραγματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν δυο κύκλοι πειραμάτων. Ο πρώτος κύκλος πραγματοποιήθηκε στους 20 °C ± 2 °C, θερμοκρασία που αναφέρουν οι δοκιμές ταξινόμησης και ο δεύτερος στους 35 °C ± 2 °C, θερμοκρασία που πιθανώς να εκτεθούν τα απόβλητα σε εγκαταστάσεις των νότιων χωρών ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες. Στον αντιδραστήρα τοποθετούνταν 5 g ± 0,1 g δείγματος και 50 ml ± 1 ml υγρού μέσου και το κάθε πείραμα εκτελέστηκε εις τριπλούν. Το όριο ποσοτικοποίησης (L/kg) αυτής της προτεινόμενης μεθόδου εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη μάζα αποβλήτων και εν προκειμένω ορίστηκε στα 0,4 L/kg. Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, πραγματοποιούνταν έλεγχος διαρροής σε όλους τους σωλήνες επαληθεύοντας με αυτόν τον τρόπο τη στεγανότητα της πειραματικής

διάταξης. Η διάρκεια του κάθε κύκλου πειράματος ήταν 5 ημέρες ανά δείγμα. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, γινόταν καταγραφή του παραχθέντος όγκου ανά λεπτό με το ενσωματωμένο λογισμικό.



Εικόνα 3. 12 Πειραματική διάταξη για ποσοτικό προσδιορισμό εκλυόμενων αερίων ‘κλικογράφος’

Στην Εικόνα 3.13 α) όπου παρουσιάζεται ο συνολικός όγκος του αερίου που εκλύεται σε 5 ημέρες, παρατηρούμε ότι μετά από την πρώτη ημέρα, η παραγωγή αερίου ολοκληρώθηκε. Στην Εικόνα 3.13 β) παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου ανά μονάδα μάζας του υλικού. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι τις πρώτες δύο ώρες ο ρυθμός μεγιστοποιείται.



Εικόνα 3. 13 α) Διάγραμμα όγκου- χρόνου και β) ρυθμού παραγωγής όγκου ανά kg αποβλήτου

Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού αποβλήτων

4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα χαρακτηρισμού των αποβλήτων που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αρχικά, διεξήχθησαν πειράματα με σκοπό τον έλεγχο της καταλληλότητας των αποβλήτων είτε ως εναλλακτικά καύσιμα είτε ως εναλλακτικές πρώτες ύλες, για τη μετέπειτα αξιοποίηση τους στην τσιμεντοβιομηχανία. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, τα απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως AFR με σκοπό την υποκατάσταση ορυκτών καυσίμων και πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου. Απόβλητα που περιέχουν χρήσιμα στοιχεία όπως Al, Ca, Si και Fe μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές ύλες υποκαθιστώντας πρώτες ύλες όπως ο ασβεστόλιθος.[137] Οι παράμετροι που εξετάστηκαν διαφοροποιούνται ανάλογα με την κατηγοριοποίησή τους. Κρίσιμη παράμετρος για την ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων είναι η θερμιδική τους αξία, η οποία είναι σημαντικό να είναι μεγαλύτερη από 8 MJ/kg. Αξίζει να σημειωθεί ότι για την αξιοποίηση των αποβλήτων ως AFR λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι, όπως οι προδιαγραφές του τελικού αποδέκτη, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, το κόστος επεξεργασίας, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της επεξεργασίας κλπ, οι οποίες δεν συνεκτιμήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.[15] Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν προσδιορισμοί παραμέτρων όπως το Ni, το S, ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και η υγρασία. Η παρουσία του νερού μειώνει την απόδοση των εναλλακτικών καυσίμων, αυξάνοντας την κατανάλωση τους για την εξάτμιση της υγρασίας και κατά συνέπεια το συνολικό κόστος παραγωγής.

Για τις περισσότερες παραμέτρους που εξετάστηκαν έχει πραγματοποιηθεί εκτίμηση της διευρυμένης αβεβαιότητας της μεθόδου με συντελεστή κάλυψης $k=2$ ακολουθώντας τις οδηγίες που δίνονται στο εγχειρίδιο της Nordtest. Η αβεβαιότητα των μετρήσεων για το S είναι μικρότερη από 20%, για το Ni 30%, των βασικών οξειδίων είναι μικρότερη από 32%, της GCV 5%, της υγρασίας και της τέφρας είναι μικρότερη από 15% και του pH είναι 2%. Εξάιρεση αποτελούν, ο προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης (LOI) και ο ολικός οργανικός άνθρακας, όπου η κάθε ανάλυση πραγματοποιείται εις διπλούν και ως αποτέλεσμα δίνεται η μέση τιμή. Κριτήριο αποδοχής των μετρήσεων για το TOC και το LOI είναι η σχετική ποσοστιαία διαφορά RDP (relative percentage difference) να είναι $\leq 10\%$.

4.2 Χαρακτηρισμός αποβλήτων διυλιστηρίου πετρελαίου και εξόρυξης πετρελαίου

4.2.1 Εξαντλημένοι καταλύτες – ΕΚΑ 16 08 02* ή 16 08 07*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, οι εξαντλημένοι καταλύτες παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση ως προς την κατά βάρος συγκέντρωση των παραμέτρων που ελέγχθηκαν, με εξαίρεση το στερεό υπόλειμμα. Η εικόνα αυτή αιτιολογείται δεδομένου ότι οι καταλύτες προέρχονται από διαφορετικά διυλιστήρια και διαφορετικές παραγωγικές διαδικασίες, χωρίς ωστόσο να είναι γνωστή η ακριβής προέλευσή τους.

Σε όλους τους εξαντλημένους καταλύτες η απώλεια πύρωσης-LOI, που εκφράζει το ποσοστό της απώλειας μάζας του δείγματος μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία, είναι μικρότερο από 25,1%. Κατά συνέπεια, το ποσοστό του δείγματος που απομένει μετά την πύρωση (100-LOI) και αποτελεί ένδειξη της τέφρας των αποβλήτων είναι μεγαλύτερο από 74,9%.

Ός προς τον ολικό οργανικό άνθρακα, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερα αυξημένες τιμές, με εξαίρεση τον καταλύτη 1 που φτάνει το 12,8 %, ενώ το εύρος του είναι [0,1-4,9] %. Η παρουσία του TOC σχετίζεται με τις επικαθίσεις του κωκ στους εξαντλημένους καταλύτες.

Το άθροισμα των οξειδίων για τα απόβλητα #3, #5, #10 και #11 είναι το υψηλότερο, σε ποσοστό [82,8-90,9]%, και ακολουθούν τα απόβλητα #1, #2 και #4, όπου η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από [46,2-58,2]%. Εξαίρεση αποτελούν τα απόβλητα #6 έως #9, όπου το άθροισμα των οξειδίων παρουσιάζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση.

Πίνακας 4. 1 Χημική ανάλυση εξαντλημένων καταλυτών-1 έως 11, (απόβλητα #1-#11)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	96,6	97,4	100	99,6	99,9	99,2	100	100	100	97,1	99,3
LOI	% κ.β. ξ.ο.	0,1	25,1	19,6	0,8	9,6	2,3	2,5	1,8	4,5	3,6	3,3	1,3
TOC	% κ.β. ξ.ο.	0,1	12,8	4,9	<0,1	3,0	1,1	1,6	0,5	3,1	2,3	2,4	0,2
Al ₂ O ₃	% κ.β. ξ.ο.	0,04	2,92	43,5	62,0	46,0	61,5	6,42	1,47	8,54	4,88	56,6	85,9
SiO ₂	% κ.β. ξ.ο.	0,02	1,20	4,44	24,6	7,70	16,2	7,75	29,7	8,85	13,6	13,9	4,24
CaO	% κ.β. ξ.ο.	0,02	0,20	0,12	2,33	1,04	2,79	1,81	0,11	1,13	0,76	1,72	0,09
Fe ₂ O ₃	% κ.β. ξ.ο.	0,02	41,9	2,12	0,25	3,41	7,14	0,17	0,20	0,29	0,31	10,6	0,68
S	% κ.β. ξ.ο.	0,002	17,4	3,39	0,753	4,15	1,08	16,9	0,12	9,11	13,2	4,57	0,04
Ni	% κ.β. ξ.ο.	0,0002	0,07	1,41	0,01	0,80	0,13	44,9	52,1	35,5	36,5	0,04	0,10

Το γεγονός ότι το άθροισμα των οξειδίων και το ποσοστό του δείγματος που απομένει μετά την πύρωση είναι σημαντικό, καθιστά τους περισσότερους εξαντλημένους καταλύτες κατάλληλους για την αξιοποίησή τους ως εναλλακτικές πρώτες ύλες στην παραγωγή τσιμέντου. Η αναγέννηση ή η ανάκτηση των μετάλλων πιθανώς να προτιμάται για τα απόβλητα #6 έως #9 ως διαδικασία αξιοποίησης του αποβλήτου, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του Ni είναι πολύ υψηλή [35,5 - 52,1]%. Το Ni στους υπόλοιπους καταλύτες είναι μικρότερο από 1,41%.

Η συγκέντρωση του νικελίου για τους εξαντλημένους καταλύτες-6 έως 9 (απόβλητα #6-#9), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα συγκεκριμένα απόβλητα αφορούν σε καταλύτη Ni. Οι καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται σε μονάδες HDS (υδρογονοαποθείωσης), για την επεξεργασία κλασμάτων πετρελαίου και την απομάκρυνση S. Η υψηλή παρουσία του S στους τρεις από τους τέσσερις εξαντλημένους καταλύτες [9,11-16,9]%, πιθανά να οφείλεται στη δέσμευση H₂S κατά την παραγωγική διαδικασία και αντίστοιχα η τιμή του TOC να αποδίδεται σε επικαθίσεις κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη. Η χαμηλή τιμή του TOC και του S στον εξαντλημένο καταλύτη-7 (#7) πιθανώς να είναι ένδειξη ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο εξαντλημένος καταλύτης-1, καθώς εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση Fe (υπό την μορφή Fe₂O₃) και S, σε ποσοστό 41,9% και 17,4% αντίστοιχα. Οι εξαντλημένοι καταλύτες-2 και 3 έχουν κοινά χαρακτηριστικά την περιεκτικότητα σε Al, S και Fe.

Τέλος, παρατηρείται ότι στα απόβλητα #3, #5, #10 και #11 το άθροισμα του Al_2O_3 και SiO_2 , κυμαίνεται από [70,5 - 90,1]%, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται σε καταλύτες FCC. [138]

4.2.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις & Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο– EKA 06 06 02* & 05 01 12*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν γίνεται σαφές ότι η περιεκτικότητα σε TOC και LOI είναι υψηλή για όλα τα απόβλητα και αυτό αποτελεί ένδειξη της οργανικής τους σύστασης. Το TOC κυμαίνεται από [10,5-19,0]% με εξαίρεση τα απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-1 (απόβλητο #12), τα οποία παρουσιάζουν την υψηλότερη συγκέντρωση σε ποσοστό 38,9%. Η ίδια τάση παρατηρείται στο LOI, η τιμή του οποίου κυμαίνεται από [35,0-38,3]%, με εξαίρεση και πάλι το απόβλητο #12 όπου φτάνει το 73,1%. Κατά συνέπεια, η θεωρητικά αναμενόμενη τέφρα των αποβλήτων κυμαίνεται από [26,9-65,0]%.

Πίνακας 4. 2 Χημική ανάλυση αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις (απόβλητα #12 & #13) και οξέων περιέχοντα πετρέλαιο (#14)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#12	#13	#14
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	69,7	81,6	55,1
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	73,1	38,3	35,0
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	38,9	10,5	19,0
Al_2O_3	% κ.β.ξ.ο.	0,04	0,832	0,521	0,418
SiO_2	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,943	0,816	0,802
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,753	0,247	0,455
Fe_2O_3	% κ.β.ξ.ο.	0,02	26,2	47,3	54,9
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	6,83	14,9	18,0
Ni	mg/Kg ξ.ο.	2,00	177	194	158
GCV	MJ/Kg	-	17,3	8,8	6,5

Η οργανική φύση των αποβλήτων επαληθεύτηκε από τον προσδιορισμό της θερμιδικής αξίας των αποβλήτων. Και σε αυτή την περίπτωση, η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη παρουσιάζει μικρή διακύμανση από [6,5-8,8] MJ/kg, με εξαίρεση το απόβλητο #12 η τιμή της οποίας ανέρχεται στα 17,3 MJ/kg.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στα εξεταζόμενα απόβλητα η περιεκτικότητα των κύριων οξειδίων είναι μικρότερη από 1 % για όλα τα οξείδια με εξαίρεση το Fe_2O_3 . Η συγκέντρωση των αποβλήτων σε Fe εκφρασμένη ως Fe_2O_3 παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση από [26,2-54,9] % ενώ τα Al_2O_3 , CaO και SiO_2 αθροιστικά δεν ξεπερνούν σε κανένα απόβλητο το 3 %. Σημαντική είναι η παρουσία του S για όλα τα απόβλητα, η περιεκτικότητα στα οποία κυμαίνεται από [6,83-18,0] %, επιβεβαιώνοντας και την ονομασία των αποβλήτων. Η τιμή του Ni παραμένει σε χαμηλά επίπεδα.

Από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, γίνεται σαφές ότι τα εξεταζόμενα απόβλητα μπορούν να προσφέρουν προστιθέμενη αξία ως AFR λόγω της θερμιδικής του αξίας και του αθροίσματος

των κύριων οξειδίων. Η τελική αξιοποίηση τους ως εναλλακτικά καύσιμα ή εναλλακτικές πρώτες ύλες είναι συνάρτηση και άλλων παραμέτρων που λαμβάνονται υπόψη ανά περίπτωση. [15]

4.2.3 Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη – ΕΚΑ 13 05 02* / Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-1 – ΕΚΑ 19 02 05* / Λάσπη βιολογικού καθαρισμού – ΕΚΑ 19 08 11*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, οι επεξεργασμένες λάσπες προερχόμενες από τη διύλιση του πετρελαίου, περιέχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας το οποίο κυμαίνεται από [42,2-68,5] %. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ακόμη και η αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη (απόβλητο #15) περιέχει σημαντικό ποσοστό υγρασίας, 49,7 %. Τα διυλιστήρια επιδιώκουν την απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού από τις επεξεργασμένες λάσπες, προκειμένου να μειωθεί ο όγκος των αποβλήτων και το συνακόλουθο κόστος διάθεσής τους. Συνήθης πρακτική είναι η απομάκρυνση του νερού να γίνεται με μηχανικά μέσα (decanter centrifuges). Παρ' όλα αυτά, η περιεχόμενη υγρασία της επεξεργασμένης λάσπης παραμένει σε υψηλά επίπεδα. Η ξήρανση ως τεχνική είναι αποδοτικότερη. Ωστόσο δεν προτιμάται για λόγους ασφάλειας της εγκατάστασης. [62]

Πίνακας 4. 3 Χημική ανάλυση αφυδατωμένης πετρελαιοειδούς λάσπης (#15), λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-1 (#16) και λάσπης βιολογικού καθαρισμού (#17)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#15	#16	#17
Υγρασία	% κ.β.	0,1	49,7	42,2	68,5
GCV	MJ/kg	-	7,4	4,6	9,6
Τέφρα	% κ.β.	0,1	18,0	34,1	6,9
Ni	mg/kg	2,00	164	306	135
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,736	1,96	1,10

Η θερμιδική αξία των λασπών εξαρτάται μεταξύ άλλων και από την περιεκτικότητα σε νερό. Το γεγονός ότι η υγρασία αποτελεί τουλάχιστον το 42,2% της συνολικής μάζας του απόβλητου επιδρά στο ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων, το οποίο κυμαίνεται από [4,6-9,6] MJ/kg. Επιπρόσθετα, ως προς την περιεχόμενη τέφρα, φαίνεται ότι η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή σε ποσοστό 34,1%, ενώ για τους δυο τύπους λάσπης η τέφρα είναι μικρότερη από 18%. Η τιμή του Ni παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Λόγω παραγωγικής διαδικασίας, θα αναμενόταν η περιεκτικότητα σε θείο στην αφυδατωμένη πετρελαιοειδή λάσπη να είναι υψηλότερη συγκριτικά με τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας και τη λάσπη βιολογικού καθαρισμού. Τα πειραματικά αποτελέσματα δεν επιβεβαιώνουν κάτι τέτοιο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι τα απόβλητα προέρχονται από διαφορετικά διυλιστήρια. Η διαφοροποίηση που υπάρχει ως προς τη συγκέντρωση του θείου εξαρτάται μεταξύ άλλων και από το πετρέλαιο που διυλίστηκε. Το θείο συμμετέχει σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις (<2%).

Τέλος, ως προς την πιθανή αξιοποίηση των λασπών από την επεξεργασία πετρελαϊκών αποβλήτων προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα απόβλητα μπορούν να προσφέρουν προστιθέμενη αξία ως AFR λόγω της θερμιδικής τους αξίας. Ωστόσο και το ανόργανο περιεχόμενό τους (% τέφρα) είναι υπολογίσιμο.

4.2.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων- EKA 07 01 08*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4, τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων-1&2, παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση ως προς τις παραμέτρους που εξετάστηκαν. Ιδιαίτερα υψηλή και συγκρίσιμη με ορυκτά καύσιμα όπως το petcoke είναι η θερμιδική αξία των υπό εξέταση αποβλήτων, το περιεχόμενο των οποίων είναι μεγαλύτερο από 39 MJ/kg. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το θείο και στις δύο περιπτώσεις είναι μικρότερο από 1,05 % και αρκετά μικρότερο από το περιεχόμενο θείο του petcoke (4,73 %).[117] Η περιεχόμενη υγρασία για τα δυο απόβλητα είναι μικρότερη από 11 %. Οι τιμές της τέφρας και του Ni είναι σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 4. 4 Χημική ανάλυση ιζήματος πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων 1 &2 (απόβλητα #18 και #19)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#18	#19
Υγρασία	% κ.β.	0,1	6,8	10,6
GCV	MJ/kg	-	39,1	39,0
Τέφρα	% κ.β.	0,1	1,0	0,9
Ni	mg/kg	2,00	16,1	22,9
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	1,01	1,05

Συνεπώς, η ενεργειακή αξιοποίηση των εν λόγω αποβλήτων προτιμάται λόγω της υψηλής θερμιδικής αξίας τους.

4.2.5 Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο-EKA 01 05 05*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο «λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο», η περιεκτικότητα σε TOC ανέρχεται σε ποσοστό 6,4 % και η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη σε 2,14 MJ/kg. Το οργανικό περιεχόμενο οφείλεται στα λάδια διάτρησης που χρησιμοποιούνται κατά την εξόρυξη του πετρελαίου και σε ίχνη αργού πετρελαίου. Ως προς την απώλεια πύρωσης (LOI), το ποσοστό ανέρχεται σε 14,5% και κατά συνέπεια, η τέφρα του αποβλήτου είναι 85,5 %. Το S δεν ξεπερνά το 1 % και το Ni είναι μικρότερο του 0,1 %.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα απόβλητα γεώτρησης περιέχουν πυρίτιο, ασβέστιο, αλουμίνιο και σίδηρο, τα οποία είναι σημαντικά συστατικά για την παραγωγή τσιμέντου. Συγκεκριμένα, το άθροισμα των κύριων οξειδίων (Al₂O₃, CaO, SiO και Fe₂O₃) στο απόβλητο είναι αρκετά υψηλό (45,6%).

Τέλος, η αξιοποίηση των αποβλήτων γεώτρησης στην τσιμεντοβιομηχανία αποτελεί μια φιλική για το περιβάλλον λύση, καθώς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους τα καθιστούν απόβλητα υψηλής προστιθέμενης αξίας ως AFR. Σε παρόμοια συμπεράσματα είχαν καταλήξει και οι Dhamri et al,2019.[74]

Πίνακας 4. 5 Χημικά ανάλυσης λάσπης του αποβλήτου «λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο (απόβλητο #20)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#20
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	76,1

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#20
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	14,5
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	6,4
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	3,50
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	34,4
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	6,21
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	1,48
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,762
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	426
GCV	MJ/kg	-	2,14

4.3 Χαρακτηρισμός αποβλήτων βιομηχανίας αλουμινίου

4.3.1. Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-EKA 19 02 05*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6, τα χαρακτηριστικά των λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας έρχονται σε συμφωνία με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο παραγωγικό στάδιο προέλευσης και τα αντίστοιχα χρησιμοποιούμενα χημικά μέσα.

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε TOC και LOI είναι υψηλή για όλα τα απόβλητα και αυτό αποτελεί ένδειξη της οργανικής σύστασής τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της έλασης και του φινιρίσματος των φύλλων αλουμινίου (βλέπε Κεφάλαιο 3). Το TOC κυμαίνεται από [14,5-46,7]% με εξαίρεση το απόβλητο #25, το οποίο παρουσιάζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε ποσοστό 7,0 %. Αντίστοιχα, η τιμή του LOI κυμαίνεται από [41,9-61,0] %. Τα απόβλητα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε TOC, παρουσιάζουν την υψηλότερη ποσοστιαία απώλεια πύρωσης. Η οργανική φύση των αποβλήτων #21, #22 και #23 επαληθεύτηκε από τον προσδιορισμό της θερμιδικής τους αξίας. Αντίθετα, οι λάσπες #24 και #25 δεν έχουν θερμιδική αξία.

Επιπλέον, οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας περιέχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας το οποίο κυμαίνεται από [53,7-81,9]%, με εξαίρεση το απόβλητο #23, όπου η περιεχόμενη υγρασία είναι μόλις 23,4%. Η απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού από όλους τους τύπους λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας αποτελεί πρόβλημα συνολικότερα για τη βιομηχανία, δεδομένου ότι αυξάνει το κόστος διαχείρισης των αποβλήτων.

Πίνακας 4. 6 Χημική ανάλυση λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας-2 έως 6, από τη βιομηχανία αλουμινίου (απόβλητα #21-#25)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#21	#22	#23	#24	#25
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	36,1	46,3	76,6	18,1	37,2
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	61,0	58,7	56,4	43,7	41,9

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#21	#22	#23	#24	#25
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	36,2	46,7	35,8	14,5	7,0
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	13,7	9,55	7,80	30,30	13,6
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	1,38	0,791	0,701	2,74	0,480
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	19,3	25,9	33,5	13,9	34,5
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,161	0,321	0,089	0,529	0,150
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,34	1,53	1,65	1,7	5,35
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	56,7	93,7	57,5	136	15,0
GCV	MJ/kg	-	6,8	8,1	6,3	-	-

Αξίζει να σημειωθεί ότι το άθροισμα Al₂O₃ και CaO σε όλες τις περιπτώσεις είναι μεγαλύτερο από 33,0 %. Η υψηλή παρουσία του Al αποδίδεται στην επεξεργασία των ρολών αλουμινίου που αποτελούν αντικείμενο των παραγωγικών μονάδων που εξετάστηκαν. Αντίστοιχα, η παρουσία του Ca αποδίδεται στη χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου που χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία των υγρών απόβλητων που προκύπτουν από την επιφανειακή κατεργασία του αλουμινίου (βλέπε Παράγραφο 3.2.2.1). Αντίστοιχα, η υψηλή τιμή του S αποδίδεται στην χρήση του διαλύματος θειικού οξέος, που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία της απολίπανσης και κυμαίνεται μεταξύ [0,34-5,35]%. Η παρουσία του Ni είναι σε χαμηλά επίπεδα. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4.6, προκύπτει ότι οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας από μονάδες επεξεργασίας αλουμινίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως AFR κυρίως λόγω συνεισφοράς του ανόργανου κλάσματος.

4.3.2 Απόβλητα φίλτρων -ΕΚΑ 15 02 02*

Τα απόβλητα φίλτρων παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση ως προς τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, Πίνακας 4.7.

Πίνακας 4. 7 Χημική ανάλυση αποβλήτων φίλτρων από την διαδικασία τους έλασης αλουμινίου

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#26	#27
Υγρασία	% κ.β.	0,1	1,9	2,3
Τέφρα	% κ.β.	0,1	45,8	61,2
GCV	MJ/kg	-	15,4	16,3
Ni	mg/kg	2,00	3,06	7,24
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,036	0,023

Το ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων φίλτρων είναι μεγαλύτερο από 15,4 MJ/kg και αποδίδεται στα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία έλασης του αλουμινίου. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το θείο είναι μικρότερο από 0,1% που σημαίνει ότι δεν συνεισφέρει στις εκπομπές SO_x κατά τη χρήση ως εναλλακτικό καύσιμο. Η υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας θεωρείται

αναμενόμενη λόγω της σύστασης της διατομικής γης, που χρησιμοποιείται ως μέσο φίλτρασης για τη συγκράτηση των ξένων υλών που περιέχονται στα χρησιμοποιημένα λιπαντικά (βλέπε Παράγραφο 3.2.2.2). Οι τιμές της υγρασίας και του Ni βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα.

Συνεπώς, η ενεργειακή αξιοποίηση των εν λόγω αποβλήτων προτιμάται λόγω της σημαντικής θερμιδικής αξίας τους.

4.3.3 Φίλτρα ψυχρής έλασης & Φίλτρα θερμής έλασης – ΕΚΑ 15 02 02*

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8, γίνεται σαφές ότι το ανόργανο μέρος των φίλτρων ψυχρής έλασης εκφρασμένο ως προς την τέφρα είναι υψηλό (23,2%), σε αντίθεση με την τέφρα για φίλτρα θερμής έλασης (4,6%). Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται στο γεγονός ότι τα φίλτρα ψυχρής έλασης αποτελούνται από εξαντλημένη διατομική γη και φύλλα χαρτιού τα οποία συγκρατούν τα στερεά σωματίδια του λιπαντικού. Στην περίπτωση της θερμής έλασης τα χρησιμοποιημένα έλαια διέρχονται από μηχανικά φίλτρα πίεσης, τα οποία και αποτελούν τα φίλτρα θερμής έλασης (βλέπε Παράγραφο 3.2.2.3).

Πίνακας 4. 8 Χημικές αναλύσεις για απόβλητα φίλτρων ψυχρής (απόβλητο #28) και θερμής έλασης (απόβλητο #29)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#28	#29
Υγρασία	% κ.β.	0,1	0,9	34,6
Τέφρα	% κ.β.	0,1	23,2	4,6
GCV	MJ/kg	-	20,7	22,1
Ni	mg/kg	2,00	75,6	15,1
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,020	0,166

Η θερμιδική αξία των υπό εξέταση αποβλήτων είναι μεγαλύτερη από 20,7 MJ/kg και οφείλεται στην παρουσία των λιπαντικών που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία της έλασης του αλουμινίου. Επιπλέον, η υψηλή υγρασία (34,6%) για τα φίλτρα θερμής έλασης οφείλεται στο γεγονός ότι για τη λίπανση των ρολών θερμής έλασης χρησιμοποιούνται γαλακτώματα. Οι υπόλοιπες παράμετροι είναι χαμηλές. Συνεπώς, η ενεργειακή αξιοποίηση των φίλτρων έλασης προτιμάται λόγω της σημαντικής θερμιδικής αξίας τους.

4.3.4 Ξαφρίσματα/σκωρίες από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου – ΕΚΑ 10 03 15*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9, τα χαρακτηριστικά των ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου έρχονται σε συμφωνία με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγική διαδικασία. Η περιεκτικότητα σε Al₂O₃ για τα ξαφρίσματα-1 (απόβλητο #30) και ξαφρίσματα-2 (απόβλητο #31) είναι 75,4% και 88,1% αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το άθροισμα των κύριων οξειδίων, καθώς και το υπόλειμμα της απώλειας πύρωσης είναι πολύ υψηλό και αποτελούν ένδειξη του ανόργανου κλάσματος των υπό εξέταση αποβλήτων. Οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 4. 9 Χημικές αναλύσεις ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου -1 & 2 (απόβλητο #30 και απόβλητο #31)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#30	#31
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	100	97,3
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	<0,1	5,0
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	0,9	<0,1
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	75,4	88,1
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	2,84	2,11
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	1,50	0,178
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	6,59	0,167
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,023	0,031
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	24,9	94,1

Κατά συνέπεια, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.9 φαίνεται ότι τα ξαφρίσματα αλουμινίου, λόγω του ανόργανου περιεχομένου τους, προσδίδουν προστιθέμενη αξία στην παραγωγή τσιμέντου.

4.3.5 Σκόνη επεξεργασίας αερίων – ΕΚΑ 10 03 23*

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10, γίνεται σαφές ότι οι σκόνες επεξεργασίας αερίων (απόβλητα #32 και #33) αποτελούν ένα τυπικό απόβλητο διεργασιών ανακύκλωσης αλουμινίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από τις υψηλές τιμές αλουμινίου, μεγαλύτερες από 43,4% υπό τη μορφή Al₂O₃.

Πίνακας 4. 10 Χημικές αναλύσεις σκόνης επεξεργασίας-1&2 (απόβλητο #32 & #33)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#32	#33
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	89,3	99,8
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	12,8	1,1
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	9,5	<0,1
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	43,4	54,2
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	22,4	1,28
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	2,72	3,69
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	3,27	0,319
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,383	0,215
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	137	50,0

Η παρουσία του ασβεστίου παρουσιάζει μικρή διακύμανση για τα δυο απόβλητα και αποδίδεται στη χρήση υλικών επεξεργασίας όπως ο ασβέστης ή το όξινο ανθρακικό νάτριο που εγχέονται στο ρεύμα

ακατέργαστου αερίου για τη μείωση των εκπομπών HCl, HF, Cl₂, SO_x και PCDD / F (Παράγραφο 3.2.2.5). Η περιεκτικότητα σε S είναι μικρότερη από 1 % για τις δύο σκόνες και οφείλεται στη δέσμευση των SO_x. Η υψηλή τιμή του TOC (9,5%) και του LOI (12,8%) για τη σκόνη επεξεργασίας-1 (απόβλητο #32) και η διαφοροποίηση σε σχέση με τη σκόνη επεξεργασίας-2 (απόβλητο #33), πιθανώς οφείλεται στην παρουσία οργανικών ενώσεων των πρώτων υλών που ανακυκλώθηκαν.

Το υψηλό άθροισμα των κύριων οξειδίων καθιστά τις σκόνες επεξεργασίας αερίων από βιομηχανίες δευτερογενούς ανακύκλωσης αλουμινίου κατάλληλες για την αξιοποίησή τους ως AFR από τη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου.

4.4 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδες κατεργασίας μετάλλων

4.4.1 Απόβλητα λείανσης μετάλλων - ΕΚΑ 12 01 20*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.11, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα απόβλητα λείανσης μετάλλων (απόβλητο #34), η περιεκτικότητα σε Fe₂O₃ ανέρχεται σε ποσοστό 92,8 % και αυτό αιτιολογείται λόγω της προέλευσής του (Παράγραφο 3.2.3.1). Οι υπόλοιπες παράμετροι είναι σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 4. 11 Χημικές αναλύσεις σε απόβλητα λείανσης μετάλλων (απόβλητο #34)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#34
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	98,3
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	3,5
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	0,5
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	0,064
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,028
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	1,04
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	92,8
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	<0,20
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	525

Τα απόβλητα λείανσης μετάλλων μπορούν να συνεισφέρουν ως εναλλακτική πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου λόγω της υψηλής συγκέντρωσης Fe₂O₃.

4.4.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7&8 - ΕΚΑ 19 02 05*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12, τα χαρακτηριστικά των λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 & 8 παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση ως προς τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, με εξαίρεση την απώλεια πύρωσης.

Πίνακας 4. 12 Χημικές αναλύσεις λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 & 8 από μονάδες κατεργασίας μετάλλων (απόβλητο #35 & #36)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#35	#36
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	55,5	30,8
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	24,4	25,1
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	0,3	5,4
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	0,098	0,025
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,378	43,1
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	4,09	0,98
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	57,8	5,34
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	<0,002	0,268
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	492	10100

Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη διαδικασία προέλευσης των αποβλήτων. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων γίνεται σαφές ότι η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 (απόβλητο #37) προέρχεται από μονάδα επεξεργασίας σιδήρου, ενώ η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-8 (απόβλητο #36) προέρχεται από τη διαδικασία επινικελίωσης. Ωστόσο και στα δυο εξεταζόμενα απόβλητα το άθροισμα των κύριων οξειδίων είναι μεγαλύτερο από 49,4 %. Κατά συνέπεια, το ανόργανο κλάσμα των εν λόγω αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου.

4.5 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων

4.5.1 Refuse derived fuel – ΕΚΑ 19 12 10 & Στερεό εναλλακτικό καύσιμο-ΕΚΑ 19 12 11*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13, παρατηρείται μεγάλη διακύμανση ως προς τις παραμέτρους που εξετάστηκαν.

Πίνακας 4. 13 Χημικές αναλύσεις των refuse derived fuel (απόβλητο #37, #38) και στερεού εναλλακτικού καυσίμου (απόβλητο #39)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#37	#38	#39
Υγρασία	% κ.β.	0,1	11,1	7,0	17,0
Τέφρα	% κ.β.	0,1	24,3	20,2	14,2
GCV	MJ/kg	-	27,5	13,7	19,1
Ni	mg/kg	2,00	14,2	162	134
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,057	0,343	0,776

Η ιδιαιτερότητα των εναλλακτικών καυσίμων είναι ότι η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες – απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή τους. Η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη στα υπό εξέταση εναλλακτικά καύσιμα κυμαίνεται από 13,7 MJ/kg έως 27,5 MJ/kg. Σε παρόμοια συμπεράσματα έχουν καταλήξει οι Wagland et al, 2011 και οι Aktag et al, 2016 όπου η GCV κυμαινόταν από 13,0 MJ/kg έως 22,1 MJ/kg σε δείγματα RDF και SRF.[139],[140] Το ποσοστό της τέφρας κυμαίνεται από [14,2-24,3] %. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε S και για τα τρία εναλλακτικά καύσιμα είναι μικρότερη από 1%. Το Ni βρίσκεται σε χαμηλό επίπεδο για τα εξετασθέντα απόβλητα.

4.5.2 Εναλλακτική πρώτη ύλη – ΕΚΑ 19 03 06*

Η αξιοποίηση του αποβλήτου # 40 ως εναλλακτική πρώτη ύλη αιτιολογείται, καθώς η περιεκτικότητα των βασικών οξειδίων είναι μεγαλύτερη από 65%. Η υψηλή περιεκτικότητα της απώλειας πύρωσης, πιθανώς να αποδίδεται στην παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου. Σχετικά υψηλή είναι και η παρουσία του θείου, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 4. 14 Χημικές αναλύσεις της στερεής εναλλακτικής πρώτης ύλης (απόβλητο #40)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#40
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	89,7
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	20,9
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	1,20
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	8,67
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	30,9
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	17,3
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	8,4
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	1,47
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	265

4.5.3 Πριονίδι – ΕΚΑ 03 01 04*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.15, από τις χημικές αναλύσεις τα απόβλητα πριονιδιού (#41-#43) παρουσιάζουν μικρή διακύμανση ως προς τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, με εξαίρεση την υγρασία για το πριονίδι -1 (απόβλητο #41). Η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη κυμαίνεται από 16,2 MJ/kg έως 17,4 MJ/kg. Το Ni, το S και η τέφρα βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 4. 15 Χημικές αναλύσεις του πριονιδιού (απόβλητο #41-#43)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#41	#42	#43
Υγρασία	% κ.β.	0,1	19,6	<0,1	<0,1
Τέφρα	% κ.β.	0,1	0,1	1,7	7,9
GCV	MJ/kg	-	16,3	17,4	16,2

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#41	#42	#43
Ni	mg/kg	2,00	<2,00	<2,00	8,87
S-SO ₄	% κ.β.	0	0,026	0,042	0,054

Συνεπώς, η ενεργειακή αξιοποίηση των πριονιδιών προτιμάται λόγω της σημαντικής θερμιδικής αξίας τους.

4.5.4 Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού – ΕΚΑ 19 08 05

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.16, γίνεται σαφές ότι το συγκεκριμένο απόβλητο θεωρείται κατάλληλο για την αξιοποίησή του ως AFR. Η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη ανέρχεται στα 14,2 MJ/kg και έρχεται σε συμφωνία με την τιμή που είχε προσδιοριστεί από τη μελέτη των Della Zassa et. al, 2019 (13,1 MJ/kg) για ξηρή λυματολάσπη που προέκυψε από την επεξεργασία μίγματος αστικών-βιομηχανικών λυμάτων σε ποσοστό 90% και 10% αντίστοιχα.[44] Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Πίνακας 4. 16 Χημικές αναλύσεις ξηρής λάσπης βιολογικού καθαρισμού (απόβλητο #44)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#44
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	1,5
Τέφρα	% κ.β.	0,1	11,7
GCV	MJ/kg	-	14,2
Ni	mg/kg	2,00	48,8
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,754

Συνεπώς, η ενεργειακή αξιοποίηση της ξηρής λάσπης βιολογικού καθαρισμού προτιμάται λόγω της θερμιδικής αξίας της.

4.5.5 Απόβλητα πολυουρεθάνης – ΕΚΑ 16 02 16

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.17, τα απόβλητα πολυουρεθάνης είναι κατάλληλα για την αξιοποίησή τους ως AFR, δεδομένου ότι η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη είναι αρκετά υψηλή 22,5 MJ/kg. Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Πίνακας 4. 17 Χημικές αναλύσεις αποβλήτου πολυουρεθάνης (απόβλητο #45)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#45
Υγρασία	% κ.β.	0,1	2,0
Τέφρα	% κ.β.	0,1	7,9
GCV	MJ/Kg	-	22,5
Ni	mg/Kg	2,00	8,87
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,068

4.5.6 Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων – ΕΚΑ 19 03 04*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.18, στα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων το άθροισμα των οξειδίων είναι μεγαλύτερο από 73%. Επιπλέον, η τέφρα του δείγματος (100 - LOI) είναι μεγαλύτερη από 81%. Αυτό σημαίνει ότι το ανόργανο περιεχόμενο είναι πολύ υψηλό και ως εκ τούτου, το συγκεκριμένο απόβλητο μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή τσιμέντου. Τέλος, η περιεκτικότητα σε S είναι μικρότερο από 1,5 % και το Ni μικρότερο από 1%.

Πίνακας 4. 18 Χημικές αναλύσεις στερεού αποβλήτου από την επεξεργασία αερίων (απόβλητο #46)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#46
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	97,8
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	19,5
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	9,4
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	10,1
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	19,8
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	33,1
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	10,5
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	1,30
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	1850

4.5.7 Τέφρα πυθμένα – ΕΚΑ 19 03 04*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.19, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην τέφρα πυθμένα, το άθροισμα των οξειδίων Al₂O₃+CaO+SiO₂ είναι μεγαλύτερο από 85%.

Πίνακας 4. 19 Χημικές αναλύσεις τέφρας πυθμένα (απόβλητο #47)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#47
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	93,8
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	2,3
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	0,5
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	6,88
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	62,2
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	16,1
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,668
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,043
Ni	mg/kg ξ.ο.	2,00	244

Ως προς το άθροισμα των οξειδίων, σε αντίστοιχα συμπεράσματα είχαν καταλήξει και οι Gidarakos et al.,2009 όπου το άθροισμα των οξειδίων ήταν 81,16 %.[102] Παρατηρείται ότι οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο. Κατά συνέπεια το υψηλό άθροισμα των κύριων οξειδίων, καθιστά την τέφρα πυθμένα κατάλληλη για την αξιοποίηση της ως AFR από τη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου.

4.5.8 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 -19 02 05*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.20, η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 κρίνεται κατάλληλη για την αξιοποίησή της ως AFR, δεδομένου ότι η ανωτέρα θερμογόνο δύναμη είναι αρκετά υψηλή 12,3 MJ/kg. Η προέλευση της λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 σε συνδυασμό με την περιεχόμενη υγρασία αιτιολογούν την τιμή της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης (Παράγραφος 3.2.4.9). Η τιμή του S-SO₄ βρίσκεται σε ποσοστό (3,86%). Η υγρασία είναι υψηλή, όπως και στις άλλες περιπτώσεις λασπών φυσικοχημικής επεξεργασίας. Οι υπόλοιπες παράμετροι είναι σε χαμηλό επίπεδο.

Πίνακας 4. 20 Χημικές αναλύσεις λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-9 (απόβλητο #48)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#48
Υγρασία	% κ.β.	0,1	48,0
Τέφρα	% κ.β.	0,1	23,5
GCV	MJ/kg	-	12,3
Ni	mg/kg	2,00	119
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	3,86

4.5.9 Αντιψυκτικά – ΕΚΑ 16 01 14*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.21, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα αντιψυκτικά έχουν σχετικά χαμηλή θερμιδική αξία (3,9 MJ/kg). Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα της υγρασίας είναι πολύ υψηλή, περίπου 80% το οποίο και αναμενόταν λόγω της προέλευσης τους. Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Πίνακας 4. 21 Χημικές Αναλύσεις αντιψυκτικών (απόβλητο #49)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#49
Υγρασία	% κ.β.	0,1	79,9
Τέφρα	% κ.β.	0,1	<0,1
GCV	MJ/Kg	-	3,9
Ni	mg/Kg	2,00	<2,00
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,006

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου δεν το καθιστούν κατάλληλο για την αξιοποίηση του ως AFR.

4.6 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδες παραγωγής ενέργειας

4.6.1 Ρυπασμένη ξυλεία με κρέοσωτο - ΕΚΑ 17 02 04*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.22, η ρυπασμένη ξυλεία με κρέοσωτο είναι κατάλληλη για την αξιοποίηση της ως AFR, δεδομένου ότι η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη είναι σημαντικά υψηλή 18,8 MJ/kg. Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Πίνακας 4. 22 Χημικές αναλύσεις ρυπασμένης ξυλείας με κρέοσωτο (απόβλητο #50)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#50
Υγρασία	% κ.β.	0,1	7,8
Τέφρα	% κ.β.	0,1	2,1
GCV	MJ/kg	-	18,8
Ni	mg/kg	2,00	2,32
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,06

4.6.2 Λεβητόλιθος – ΕΚΑ 10 01 04* και Ιπτάμενη τέφρα – ΕΚΑ 10 01 04*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.23, το άθροισμα των οξειδίων (Al₂O₃+CaO+SiO₂+Fe₂O₃) για την ιπτάμενη τέφρα είναι μικρότερο από 29%. Τα αποτελέσματα αυτά δεν έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί για την ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από τη μονάδα της ΔΕΗ Λαυρίου, το άθροισμα των οποίων ήταν μεγαλύτερο από 84%. [141] Επιπλέον δεν μπορεί να καταταχθεί σε καμία από τις κατηγορίες ιπτάμενης τέφρας (Class C ή Class F).

Επιπλέον, το % LOI, που εκφράζει το ποσοστό της απώλειας μάζας του δείγματος μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία, είναι 52,9%. Κατά συνέπεια, το ποσοστό του δείγματος που απομένει μετά την πύρωση (100-LOI) και αποτελεί ένδειξη της τέφρας των αποβλήτων είναι μεγαλύτερο από 47%. Ταυτόχρονα, η παρουσία του TOC είναι αρκετά υψηλή 20,6% και αυτό αποτελεί ένδειξη του οργανικού κλάσματος του αποβλήτου. Η θερμιδική αξία της ιπτάμενης τέφρας είναι χαμηλή (2,8 MJ/kg), ωστόσο έρχεται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα του TOC.

Πίνακας 4. 23 Χημικές αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας (απόβλητο #51) και λεβητόλιθου (απόβλητο #52)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#51	#52
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	96,0	100
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	52,9	20,6
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	20,0	<0,1
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	3,88	10,1
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	13,8	12,2
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	8,21	4,32
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	2,90	10,1

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#51	#52
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	12,3	9,16
Ni	% κ.β.ξ.ο.	2,00	1,21	6,18
GCV	MJ/kg	-	2,8	-

Ιδιαίτερα αυξημένη είναι η περιεκτικότητα σε S (12,3%) και σε Ni (1,21%). Η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα και θείο εξαρτάται από το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται.

Η εικόνα ως προς το λεβητόλιθο είναι παρόμοια με αυτή της ιπτάμενης τέφρας. Το άθροισμα των οξειδίων είναι 36,7% και η περιεκτικότητα σε S και Ni είναι σημαντικά υψηλή. Το οργανικό περιεχόμενο του λεβητόλιθου είναι χαμηλό όπως αναμενόταν, καθώς ως απόβλητο αποτελεί τις επικαθίσεις των αλάτων στα τοιχώματα του λέβητα (Παράγραφος 3.2.5.3).

Τέλος, από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, γίνεται σαφές ότι τα εξεταζόμενα απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως AFR λόγω του αθροίσματος των κύριων οξειδίων.

4.7 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδα παραγωγής τσιγάρων

4.7.1 Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1&2 - ΕΚΑ 02 03 04

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.24, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα τσιγάρα ακατάλληλα για κατανάλωση, η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη είναι αρκετά υψηλή (> 15,7MJ/kg) και ως εκ τούτου η θερμιδική αξία των αποβλήτων είναι σημαντική. Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου το καθιστούν κατάλληλο για την αξιοποίηση του ως AFR.

Πίνακας 4. 24 Χημικές αναλύσεις σε τσιγάρα ακατάλληλα για κατανάλωση-1 &2 (απόβλητα #53 & #54)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#53	#54
Υγρασία	% κ.β.	0,1	7,0	6,7
Τέφρα	% κ.β.	0,1	9,6	9,3
GCV	MJ/Kg	-	16,3	15,7
Ni	mg/kg	2,00	<2,00	<2,00
S-SO ₄	% κ.β.	0	0,129	0,121

4.8 Χαρακτηρισμός αστικών αποβλήτων

4.8.1 Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)-ΕΚΑ 20 01 08

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.25, από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ζυμώσιμο κλάσμα των αστικών αποβλήτων γίνεται σαφές ότι το συγκεκριμένο απόβλητο μπορεί να χρησιμοποιηθεί

ως AFR λόγω της θερμιδικής του αξίας (17,2 MJ/kg). Οι υπόλοιπες παράμετροι βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το FORBI έχει μελετηθεί εκτενώς για την καταλληλότητα του ως υποκατάστατο των συμβατικών καυσίμων στην παραγωγή τσιμέντου από τους Παρανίκολα et al, 2019. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας έδειξαν ότι το FORBI ταξινομείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο με EKA 20 01 08 σύμφωνα με την Απόφαση 2000/532/EK και με βάση το EN 15359 ταξινομείται κατηγορίας 3,2 και 1 ως προς την NCV, το Cl και τον Hg αντίστοιχα. Επιπλέον, λόγω χαμηλής περιεκτικότητας υγρασίας, τέφρας και ταυτόχρονα υψηλής θερμογόνου δύναμης, τεχνικά προβλήματα όπως φράξιμο σωληνώσεων είναι πολύ πιθανό να αποφευχθούν. Τέλος, η χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα καθιστά το FORBI περιβαλλοντικά φιλικότερο από άλλα εναλλακτικά καύσιμα.[117]

Πίνακας 4. 25 Χημικές αναλύσεις ζυμώσιμου κλάσματος αστικών αποβλήτων-1&2, (απόβλητο #55)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#55
Υγρασία	% κ.β.	0,1	9,4
Τέφρα	% κ.β.	0,1	6,3
GCV	MJ/kg	-	17,2
Ni	mg/kg	2,00	5,13
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,100

4.9 Χαρακτηρισμός αποβλήτων από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας

4.9.1 Σκόνη χρωμάτων - EKA 08 02 01/Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών - EKA 08 01 11* / Λάσπες μελανιών – EKA 08 03 14* / Πλαστικές συσκευασίες – EKA 15 01 02

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.26, παρατηρείται ότι η θερμιδική αξία των αποβλήτων που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας είναι σημαντικά υψηλή και ως εκ τούτου συνίσταται η αξιοποίηση τους ως AFR. Συγκεκριμένα, η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη στα υπό εξέταση απόβλητα κυμαίνεται από 16,5 MJ/kg έως 25,6 MJ/kg. Οι τιμές των υπολοίπων παραμέτρων είναι σε αποδεκτά επίπεδα για την αξιοποίηση τους ως AFR.

Πίνακας 4. 26 Χημικές αναλύσεις για τα απόβλητα: σκόνη χρωμάτων (#56), απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών (#57), λάσπες μελανιών (#58) και πλαστικές συσκευασίες (#59)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#56	#57	#58	#59
Υγρασία	% κ.β.	0,1	6,9	19,4	6,2	1,0
Τέφρα	% κ.β.	0,1	25,2	<0,10	6,0	16,6
GCV	MJ/kg	-	16,5	25,6	24,0	21,0
Ni	mg/kg	2,00	2,87	<2,00	2,30	-

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#56	#57	#58	#59
S-SO ₄	% κ.β.	0,003	0,541	0,015	0,220	0,111

4.9.2 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10-ΕΚΑ 19 02 05*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.27, το άθροισμα των κύριων οξειδίων είναι μεγαλύτερο από 70%. Κατά συνέπεια, το ανόργανο κλάσμα της συγκεκριμένης λάσπης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου. Και σε αυτήν την περίπτωση, είναι εμφανές ότι στο συγκεκριμένο ρεύμα αποβλήτου το περιεχόμενο νερό είναι πολύ υψηλό και ως εκ τούτου αυξάνεται το κόστος διαχείρισης του.

Πίνακας 4. 27 Χημικές αναλύσεις λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-10 (απόβλητο #60)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	LOQ	#60
Στερεό Υπόλειμμα	% κ.β.	0,1	32,3
LOI	% κ.β.ξ.ο.	0,1	21,4
TOC	% κ.β.ξ.ο.	0,1	6,4
Al ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,04	7,73
SiO ₂	% κ.β.ξ.ο.	0,02	56,7
CaO	% κ.β.ξ.ο.	0,02	5,19
Fe ₂ O ₃	% κ.β.ξ.ο.	0,02	0,59
S	% κ.β.ξ.ο.	0,002	0,021
Ni	mg/kg.ξ.ο.	2,00	105

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα Αυτοθέρμανσης αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη αυτοθέρμανσης 53 βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, ιδιότητας που σχετίζεται με πιθανή εκδήλωση φωτιάς κατά την προσωρινή αποθήκευση και την επεξεργασία τους. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, ο προσδιορισμός της αυτοθέρμανσης βασίστηκε στις οδηγίες του UN N.4 test. Βασικός στόχος των πειραμάτων ήταν η δημιουργία μιας πιλοτικής βάσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για τη διαχείριση των αποβλήτων.

Τα 53 πειράματα που διεξήχθησαν χωρίζονται ουσιαστικά σε αυτά με αρνητικό αποτέλεσμα για τα οποία δεν κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστούν περαιτέρω, και σε αυτά με θετικό αποτέλεσμα. Για τα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα έγινε προσπάθεια να ερμηνευτούν τα αίτια που οδήγησαν στην εκδήλωση του φαινομένου.

Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, τα αποτελέσματα των πειραμάτων, η επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και η κοκκομετρία στην εκδήλωση του φαινομένου, καθώς και τρόποι περιορισμού της αυτοθέρμανσης με σκοπό την ασφαλή διάθεση των αποβλήτων. Στην συνέχεια εξάγονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

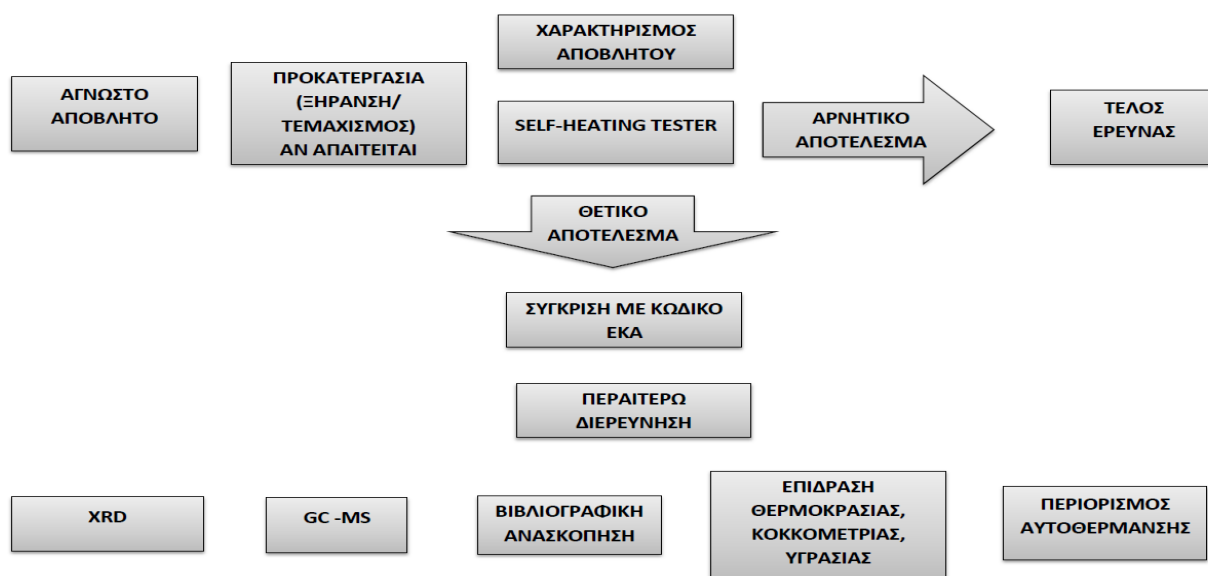
5.2 Μεθοδολογία

Αντικείμενο της συγκεκριμένης έρευνας αποτελεί η επιβεβαίωση ή μη του φαινομένου αυτοθέρμανσης για ορισμένους τύπους αποβλήτων, η διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν την αυτοθέρμανση και τέλος, η διερεύνηση ασφαλών τρόπων επεξεργασίας και τελικής διάθεσης των αποβλήτων με συμπεριφορά αυτοθέρμανσης.

Τα στάδια διερεύνησης και τα κριτήρια που ακολουθήθηκαν είναι και παρουσιάζονται αναλυτικά στο Σχήμα 5.1 :

- a. *Επιλογή αποβλήτων:* Ο έλεγχος της αυτοθέρμανσης πραγματοποιήθηκε μόνο σε απόβλητα που βρίσκονται σε στερεή ή ημιστερεή κατάσταση (π.χ. λάσπη), καθώς τα υγρά απόβλητα ή μίγματα δεν παρουσιάζουν συμπεριφορά αυτοθέρμανσης λόγω της περιορισμένης επαφής τους με τον αέρα,.
- b. *Προκατεργασία εργαστηριακών δειγμάτων:* Ο έλεγχος της αυτοθέρμανσης πραγματοποιήθηκε είτε στην μορφή που παράγεται το απόβλητο είτε στην μορφή που μπορεί να βρεθεί κατά την αξιοποίησή του. Τα απόβλητα των οποίων το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από 4 mm τεμαχίστηκαν με μύλο άλεσης. Επιπλέον, σε περιπτώσεις που η υγρασία των αποβλήτων ήταν υψηλή, χρειάστηκε να γίνει ξήρανση λόγω τεχνικών περιορισμών της μεθόδου. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, όπου το 59% των αποβλήτων εξετάστηκαν στη φυσική κατάσταση που παραλήφθηκαν (Ar: As received), το 39% των αποβλήτων υποβλήθηκε σε μείωση μεγέθους (Sr: Size reduction) και 12% απόβλητα υποβλήθηκαν σε ξήρανση (D: Drying).
- c. Για όλα τα απόβλητα έγινε σύγκριση του αποτελέσματος αυτοθέρμανσης και της συνακόλουθης επικινδυνότητάς τους, με τον ΕΚΑ που διακινούνται.

- d. Για τα απόβλητα με θετική απόκριση ακολούθησε περαιτέρω έλεγχος, όπου αυτό ήταν εφικτό, με σκοπό να διερευνηθούν τα αίτια που οδήγησαν στην αυτοθέρμανση ενώ τα απόβλητα με αρνητικό αποτέλεσμα δεν εξετάστηκαν περαιτέρω.
- e. Επιλέχθηκαν, ενδεικτικά, κάποια απόβλητα ανόργανης φύσης στα οποία εξετάστηκε η ορυκτολογική τους σύσταση με σκοπό να επιβεβαιωθεί το αίτιο της αυτοθέρμανσης.
- f. Σε οργανικά απόβλητα πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσδιορισμός της οργανικής σύστασης των αποβλήτων με σκοπό να διερευνηθεί το αίτιο της αυτοθέρμανσης, εν προκειμένω ελέγχθηκαν τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων, τα απόβλητα φίλτρων και τα φίλτρα ψυχρής έλασης.
- g. Σε ενδεικτικά δείγματα από τους «προβληματικούς» τομείς έγινε έλεγχος της επίδρασης της θερμοκρασίας.
- h. Για τον εξαντλημένο καταλύτη-2 (απόβλητο #2), τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2 (απόβλητο #54) και τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4 (απόβλητο #23) εξετάστηκε η επίδραση της κοκκομετρίας του δείγματος στην εκδήλωση του φαινομένου. Συνεπώς, στα συγκριμένα απόβλητα πραγματοποιήθηκαν πειράματα αυτοθέρμανσης στο δείγμα ως έχει και στο δείγμα μετά από κονιορτοποίηση/τεμαχισμό.
- i. Στον εξαντλημένο καταλύτη-2 (#2) ελέγχθηκε η επίδραση του νερού στην εκδήλωση του φαινομένου αυτοθέρμανσης. Συγκεκριμένα, έγινε προσθήκη νερού σε ποσοστά 5%, 7,5%, 10% και 20% επί του αρχικού δείγματος. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε σακούλα και το νερό προστίθεται με ψεκάσμο για ομοιόμορφη διαβροχή. Το δείγμα ανακατεύεται πριν την τελική τοποθέτησή του στο φούρνο.
- j. Τέλος, στα απόβλητα #1, #2 και #22 προστέθηκε αδρανές υλικό σε ποσοστό 50%, 63%, 75% και 83% με σκοπό να απορροφηθεί η παραγόμενη θερμότητα λόγω αυτοθέρμανσης. Στη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 χρειάστηκε να γίνει επιπλέον δοκιμή με προσθήκη αδρανούς υλικού σε ποσοστό 91 % λόγω της μη καταστολής του φαινομένου με μικρότερα ποσοστά προσθήκης. Κάθε δείγμα ανακινείται καλά πριν την εισαγωγή του στο φούρνο.



Σχήμα 5. 1 Διαδικασία χαρακτηρισμού αυτοθερμαινόμενων αποβλήτων

5.3 Αποτελέσματα πειραμάτων αυτοθέρμανσης

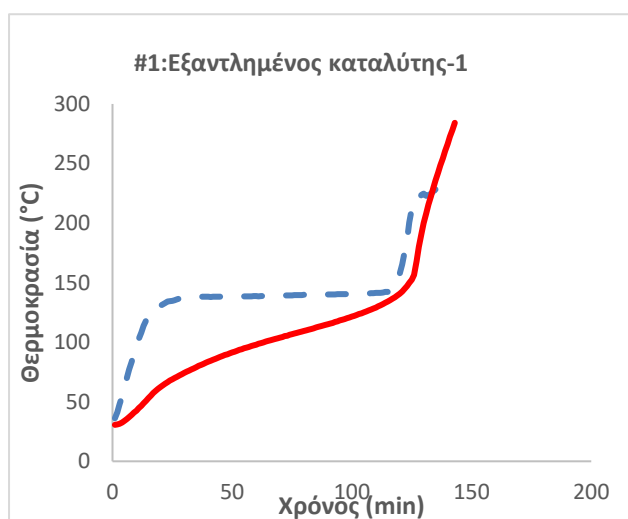
5.3.1 Αποτελέσματα αποβλήτων διυλιστηρίων

Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τη συμπεριφορά αυτοθέρμανσης έντεκα αποβλήτων που προέρχονται από διυλιστήρια πετρελαίου. Επτά από αυτά αφορούν εξαντλημένους καταλύτες. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency EPA) των ΗΠΑ, οι εξαντλημένοι καταλύτες υδρογονοκατεργασίας εμπίπτουν στη λίστα των επικίνδυνων αποβλήτων λόγω αυτοθέρμανσης.[142] Τα υπόλοιπα τέσσερα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα προκύπτουν από διαδικασίες καθαρισμού των δεξαμενών αποθήκευσης και επεξεργασίας αργού πετρελαίου και προϊόντων διύλισης.

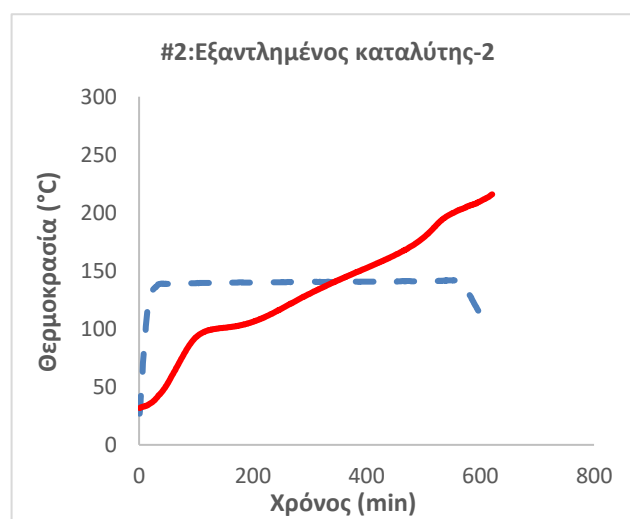
5.3.1.1 Εξαντλημένοι καταλύτες

Όπως παρουσιάστηκε στις αναλύσεις χαρακτηρισμού (Παράγραφο 4.2.1), οι εξαντλημένοι καταλύτες παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια ως προς τη σύστασή τους. Ωστόσο, στο πλαίσιο της εργασίας ομαδοποιήθηκαν σε τρεις κατηγορίες με βάση τη συγκέντρωση των βασικών οξειδίων και του νικελίου. Για τα πειράματα της αυτοθέρμανσης, οι εξαντλημένοι καταλύτες-1 έως 11 ελέγχθηκαν στη μορφή που παραλήφθηκαν με εξαίρεση τους καταλύτες 4 και 11, στους οποίους χρειάστηκε τεμαχισμός (< 4mm) λόγω αρχικού μεγέθους.

Στα Σχήματα 5.2 έως 5.4, παρουσιάζονται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο κέντρο των εξαντλημένων καταλυτών-1, 2 και 4 και της θερμοκρασίας του φούρνου συναρτήσει του χρόνου.

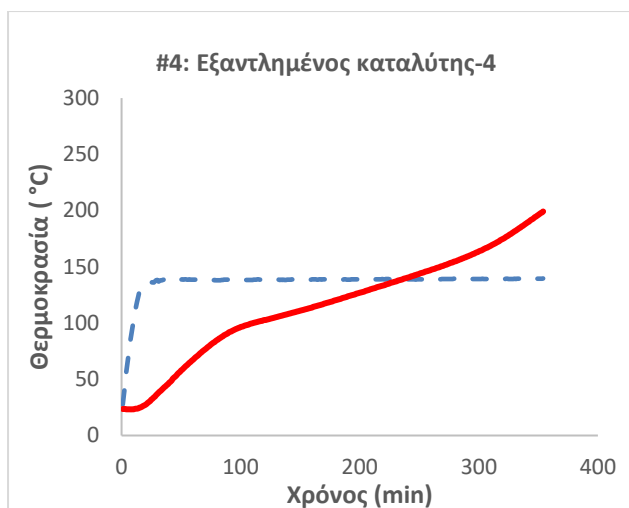


Σχήμα 5. 2 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #1



Σχήμα 5. 3 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #2

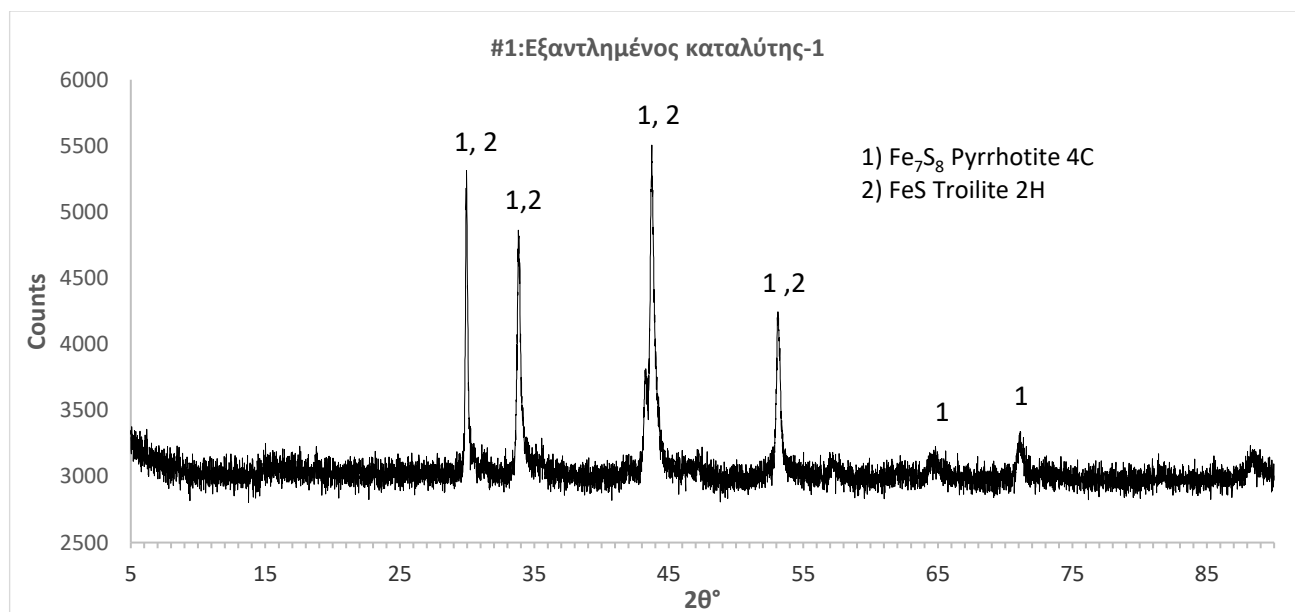
Είναι εμφανές ότι το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης για τους τρεις εξαντλημένους καταλύτες είναι θετικό. Ο χρόνος που χρειάστηκε για την αυτοθέρμανση των αποβλήτων #1, #2 και #4 είναι 143 min, 561 min και 354 min αντίστοιχα. Όπως, αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 ο μηχανισμός της αυτοθέρμανσης είναι περίπλοκος και μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών. Ο κύριος κάθε φορά παράγοντας που προκαλεί την αυτοθέρμανση σχετίζεται με το είδος του υλικού και τα χαρακτηριστικά του.



Σχήμα 5. 4 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #4

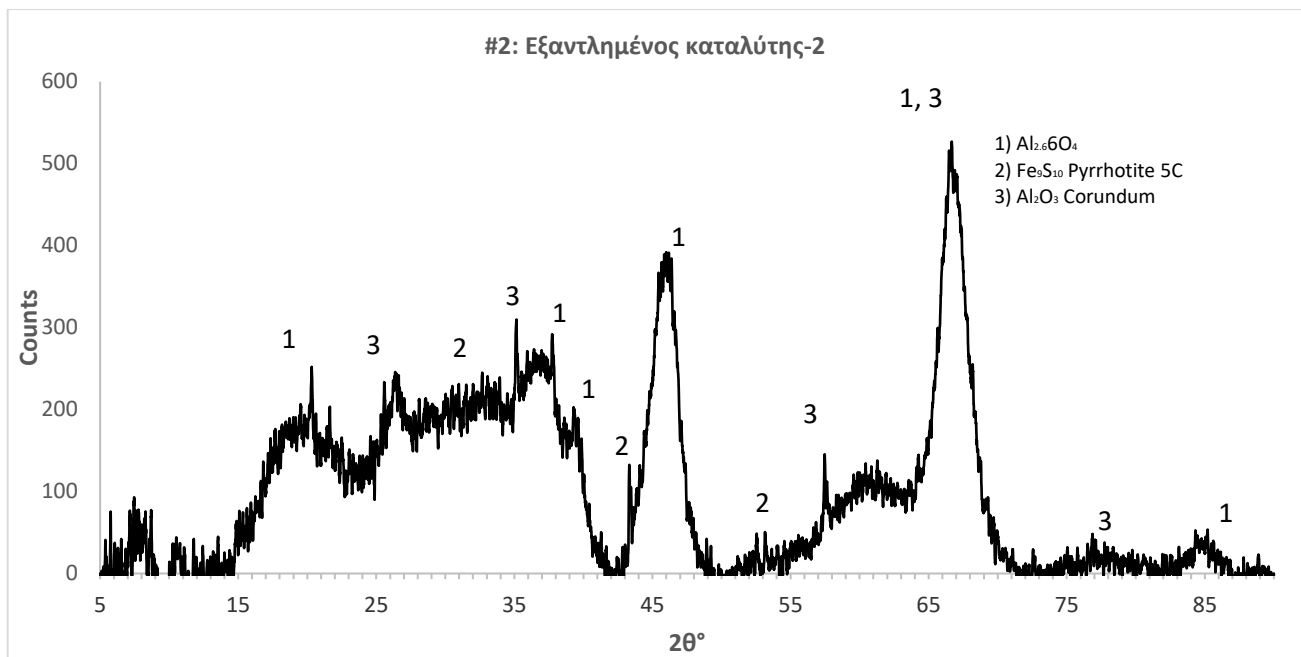
Από τα πειραματικά αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό της αντίδρασης και ως εκ τούτου για την ερμηνεία του αποτελέσματος αυτοθέρμανσης κρίθηκε απαραίτητος ο περαιτέρω έλεγχος των εξαντλημένων καταλυτών με ορυκτολογική ανάλυση.

Για τον εξαντλημένο καταλύτη-1, από την ανάλυση με τη μέθοδο Περίθλασης Ακτινών Χ, επιβεβαιώθηκε η παρουσία κρυσταλλικών ενώσεων πυρροτίτη (Fe_7S_8 -Pyrrhotite 4C) και τροϊλίτη (FeS -Troilite), Σχήμα 5.5. Η εικόνα αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, όπου η συγκέντρωση του Fe ανέρχεται σε ποσοστό 41,9 % (εκφρασμένο σε Fe_2O_3) και του S σε ποσοστό 17,4 (Πίνακας 4.1).



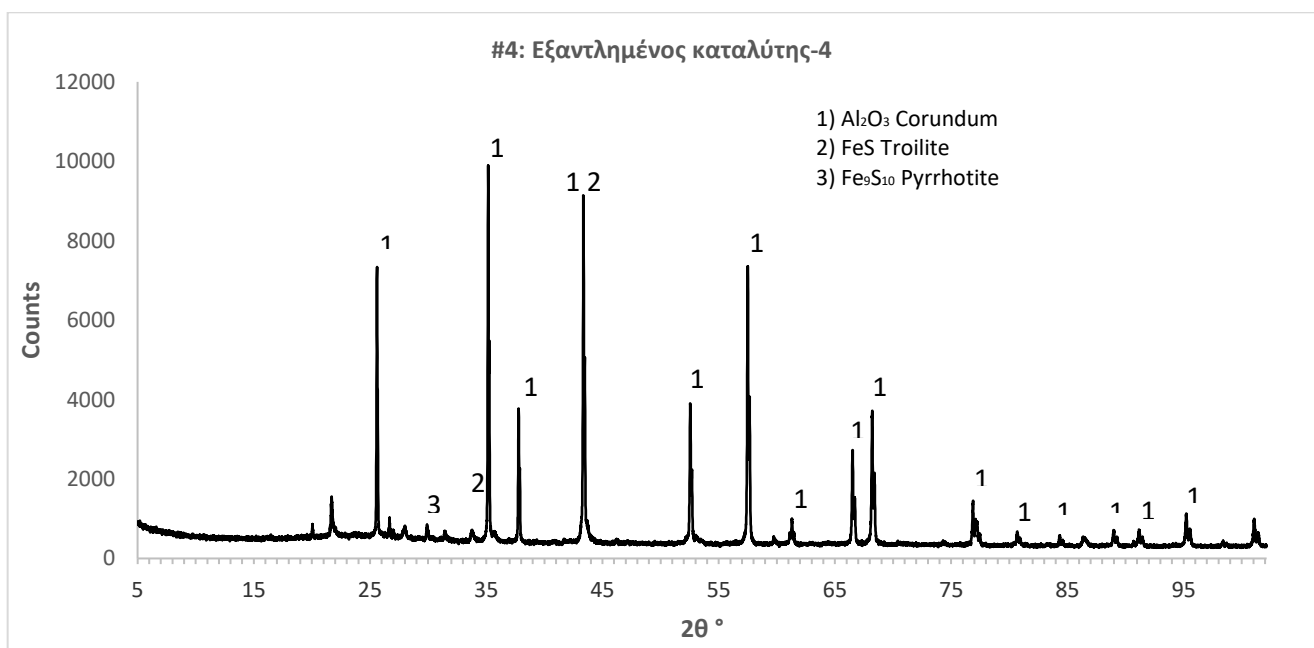
Σχήμα 5. 5 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-1

Η περιεκτικότητα του Al, Fe και S στον εξαντλημένο καταλύτη-2 βρίσκεται σε αντίστοιχα επίπεδα με τον εξαντλημένο καταλύτη-4 (Πίνακας 4.1). Η ορυκτολογική σύσταση επιβεβαιώνει την παρουσία ενώσεων αλουμινίου και σιδήρου (Fe_9S_{10} -Pyrrhotite 5C), Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5. 6 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-2

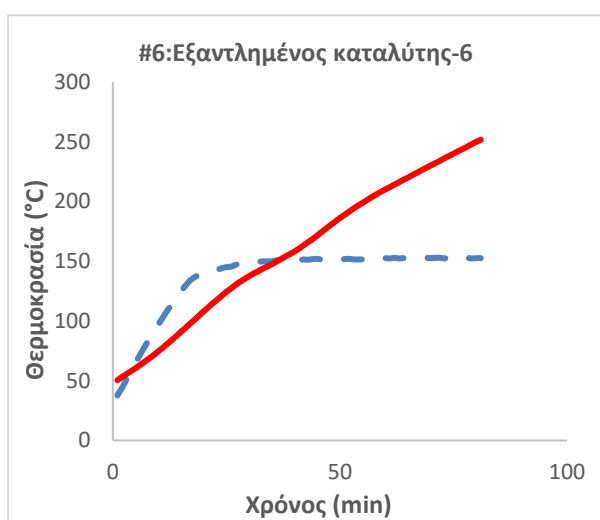
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.7, ο εξαντλημένος καταλύτης-4 αποτελείται κυρίως από ορυκτές ενώσεις του αλουμινίου και σε μικρότερα ποσοστά από ενώσεις θείου σιδήρου. Συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στο υλικό είναι το κορούνδιο (Al_2O_3 – Corundum) ακολουθώντας το οξείδιο AlP (AlO_4P – Aluminum Phosphate), ο πυρροτίτης (Fe_9S_{10} -Pyrrhotite) και ο τροϊλίτης (FeS -Troilite). Από τις αναλύσεις χαρακτηρισμού του αποβλήτου #4 (Πίνακας 4.1) επιβεβαιώνεται ποσοτικά η υψηλή παρουσία του αλουμινίου σε ποσοστό 46,0 % (εκφρασμένο σε Al_2O_3), του Fe σε ποσοστό 3,41 % (εκφρασμένο σε Fe_2O_3) και του S σε ποσοστό 4,15 %.



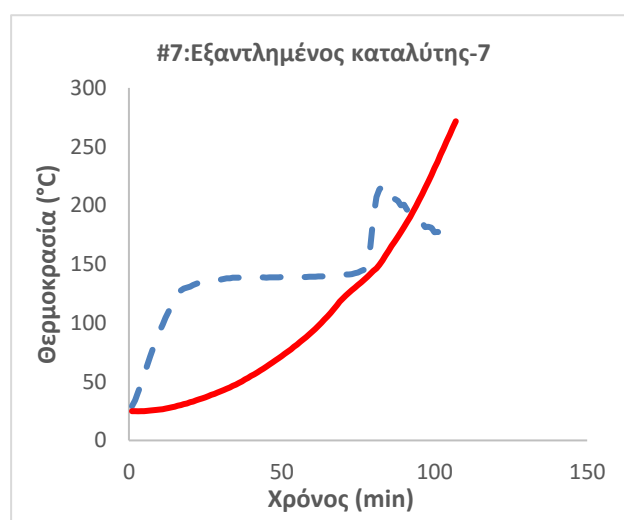
Σχήμα 5. 7 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-4

Από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα (Σχήμα 5.5 έως 5.7) επιβεβαιώθηκε η παρουσία θειούχου σιδήρου στους τρεις εξαντλημένους καταλύτες. Συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκε πυρροτίτης, ο οποίος είναι θειούχο ορυκτό του σιδήρου αλλά μπορεί επίσης, να σχηματιστεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες παρουσία σιδήρου και υδρόθειου.[54] Η αυτοθέρμανση των ενώσεων θειούχου σιδήρου, όπως του τριλίτη και του πυρροτίτη, είναι γνωστή. Οι Somot et al,2010 έχουν μελετήσει τη συμπεριφορά αυτοθέρμανσης του πυρροτίτη, καθώς αποτελεί ένα από τα πιο επικίνδυνα υλικά λόγω της ταχείας οξείδωσής του παρουσία αέρα. [143] Συνεπώς, η αυτοθέρμανση των εξαντλημένων καταλυτών-1,2 & 4 οφείλεται στην οξείδωση του θειούχου σιδήρου που περιέχουν τα απόβλητα. Η διαφοροποίηση ως προς το χρόνο εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης για τον εξαντλημένο καταλύτη-1, εκτιμάται ότι οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe και S.

Στη συνέχεια, στα Σχήματα 5.8 έως 5.11, παρουσιάζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο κέντρο των εξαντλημένων καταλυτών-6 έως 9 και της θερμοκρασίας του φούρνου συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 5. 8 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #6



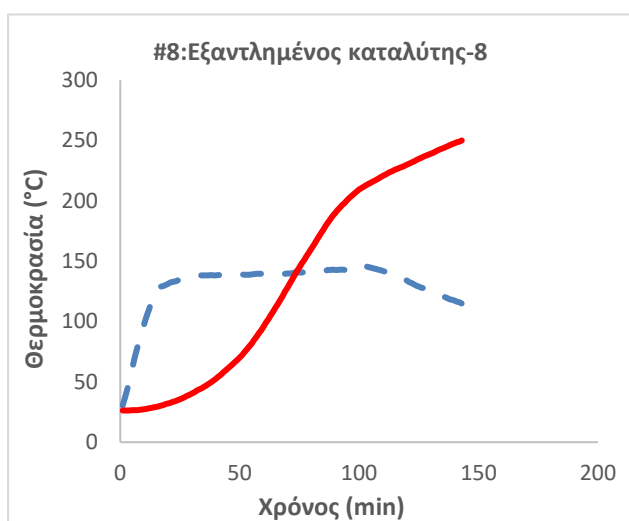
Σχήμα 5. 9 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #7

Ο χρόνος επαγωγής των εξαντλημένων καταλυτών-6 έως 9 είναι 61, 108, 96 και 77 min αντίστοιχα, που υποδηλώνει ότι η οξείδωση του αποβλήτου με τον αέρα γίνεται πολύ γρήγορα. Παρατηρείται ότι και σε αυτό το είδος καταλύτη, οι εξαντλημένοι καταλύτες με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση S οξειδώνονται γρηγορότερα.

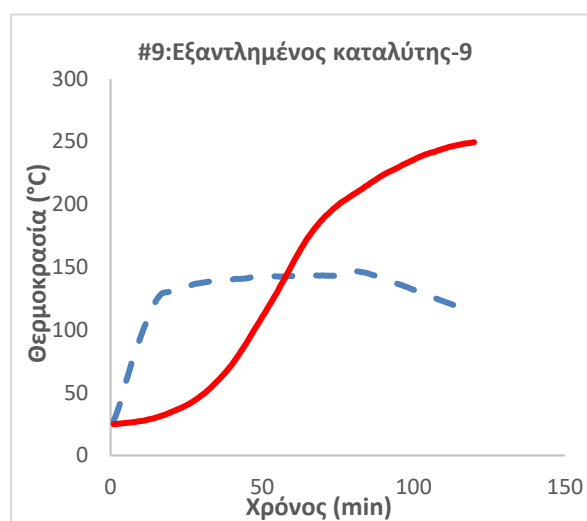
Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξώθερμη αντίδραση του συγκεκριμένου τύπου καταλύτη ήταν τόσο έντονη, που έγινε αντιληπτή κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος πριν να τοποθετηθεί στον φούρνο. Το συγκεκριμένο εύρημα μπορεί να είναι ένδειξη ότι το απόβλητο έχει πυροφορικές ιδιότητες, που σημαίνει ότι ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες μπορεί να αναφλεγεί κατά την επαφή του με τον αέρα. Για τον έλεγχο της πυροφορικότητας του καταλύτη ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του UN Test N.2, όπου 2 g δείγματος αφήνονται από ύψος 1 m πάνω σε επιφάνεια, παρατηρώντας αν το υλικό αναφλέγεται κατά την πτώση ή εντός πέντε λεπτών μετά την εναπόθεσή του στην επιφάνεια.[33] Ο εξαντλημένος καταλύτης-6 υποβλήθηκε στην παραπάνω δοκιμή χωρίς ωστόσο να αυταναφλεγεί, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συγκεκριμένος τύπος καταλύτη δεν εμπίπτει στην κατηγορία των πυροφορικών υλικών.

Από τη χημική ανάλυση των εξαντλημένων καταλυτών-6 έως 9 προκύπτει ότι τα συγκεκριμένα απόβλητα αφορούν σε καταλύτη Ni. Το εύρος συγκέντρωσης του Ni είναι [35,5-52,1]% και του S αντίστοιχα είναι [0,12-16,9]%. Ο συγκεκριμένος τύπος καταλύτη χρησιμοποιείται στην υδρογονοκατεργασία για την επεξεργασία κλασμάτων πετρελαίου και τη συνακόλουθη απομάκρυνση του S. Το υπόστρωμα των

καταλυτών μπορεί μεταξύ άλλων να είναι $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή silica-alumina. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.2.1.1, οι καταλύτες που προέρχονται από μονάδες επεξεργασίας με υδρογόνο, εμφανίζουν επικίνδυνες ιδιότητες που σχετίζονται με τις HP3, δηλαδή την αυτοθέρμανση.

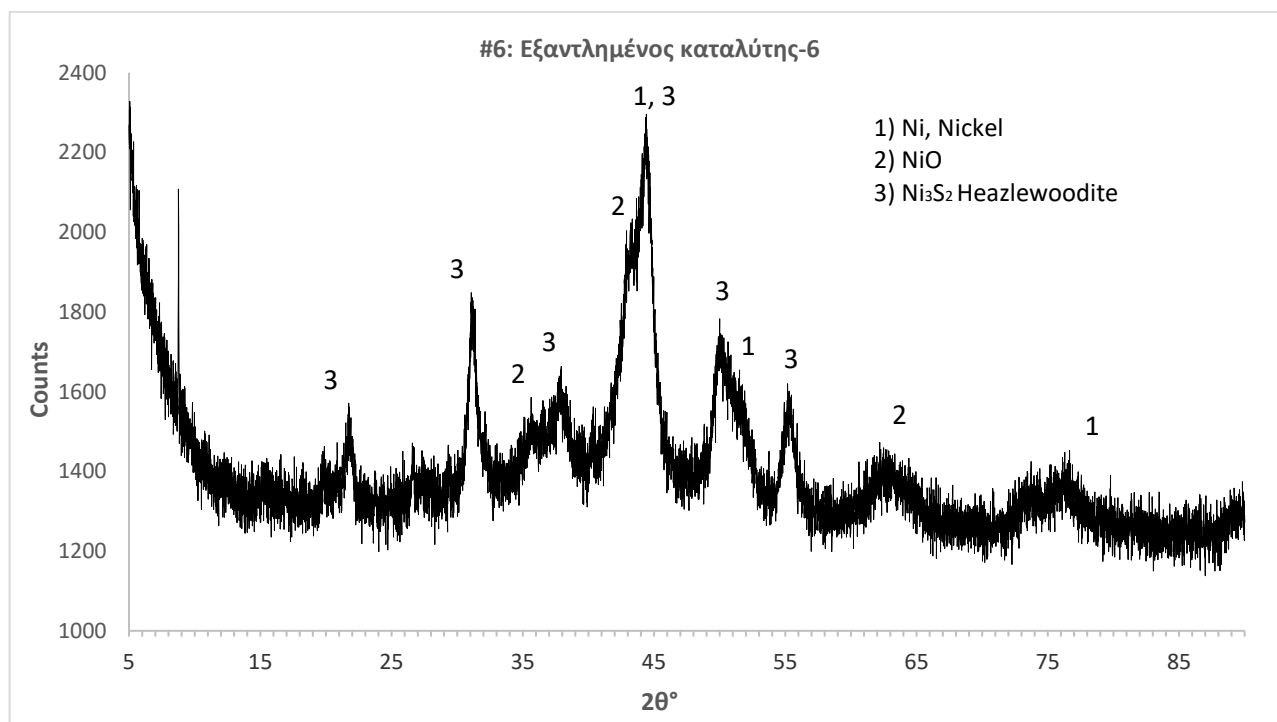


Σχήμα 5. 10 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #8



Σχήμα 5. 11 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #9

Επιπλέον, οι εξαντλημένοι καταλύτες-6 και 7 εξετάστηκαν περαιτέρω με XRD, με σκοπό να εκτιμηθεί η ορυκτολογική τους σύσταση και να διερευνηθεί το αίτιο που προκάλεσε την αυτοθέρμανση.



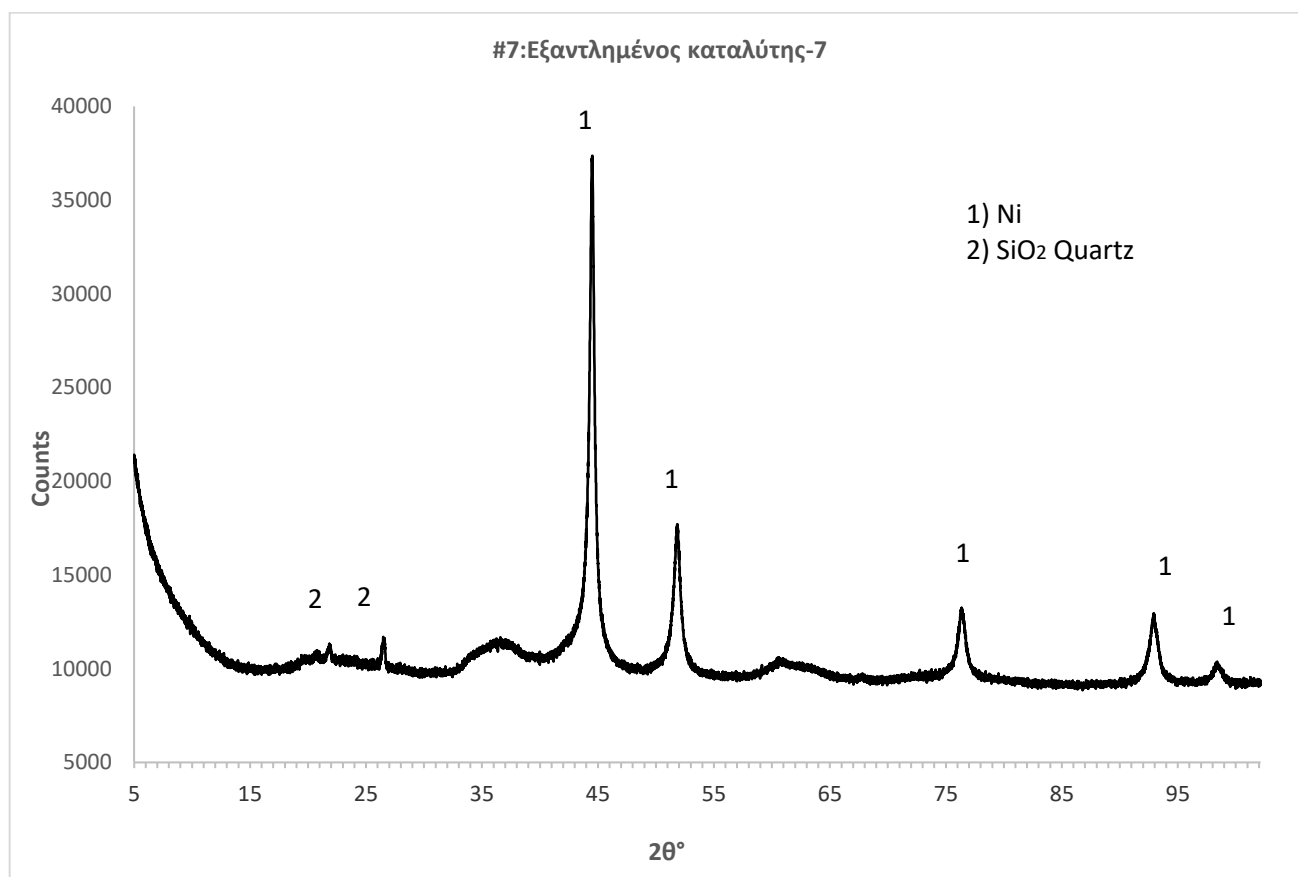
Σχήμα 5. 12 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-6

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.12 ο εξαντλημένος καταλύτης-6 αποτελείται κυρίως από ορυκτές ενώσεις του νικελίου. Συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στο υλικό είναι το μεταλλικό νικέλιο (Ni-Nickel), το οξείδιο του νικελίου (NiO-Nickel oxide) και το σουλφίδιο του νικελίου (Ni_3S_2 – Heazlewoodite). Από τις αναλύσεις χαρακτηρισμού του εξαντλημένου καταλύτη-6 (Πίνακας 4.1)

επιβεβαιώνεται ποσοτικά η υψηλή παρουσία του Ni σε ποσοστό 44,9% και του S σε ποσοστό 16,9%. Ο εξαντλημένος καταλύτης-6 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό S: 16,9% κ.β και το μικρότερο χρόνο εκδήλωσης του φαινομένου. Ενδεχομένως, να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ χρόνου εκδήλωσης του φαινομένου και της περιεκτικότητας σε S.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.13, που αφορά στον εξαντλημένο καταλύτη-7, επιβεβαιώθηκε η παρουσία μεταλλικού νικελίου (Ni-Nickel) και οξειδίου του πυριτίου (SiO₂-Quartz). Οι ενώσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τις χημικές αναλύσεις του αποβλήτου, όπου η περιεκτικότητα σε Ni ανέρχεται σε ποσοστό 52,1% και του SiO₂ σε ποσοστό 29,7%. Η χαμηλή περιεκτικότητα του αποβλήτου σε S ενδεχομένως να αποτελεί ένδειξη ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν έχει εξαντληθεί και πιθανώς δεν έχει χρησιμοποιηθεί.

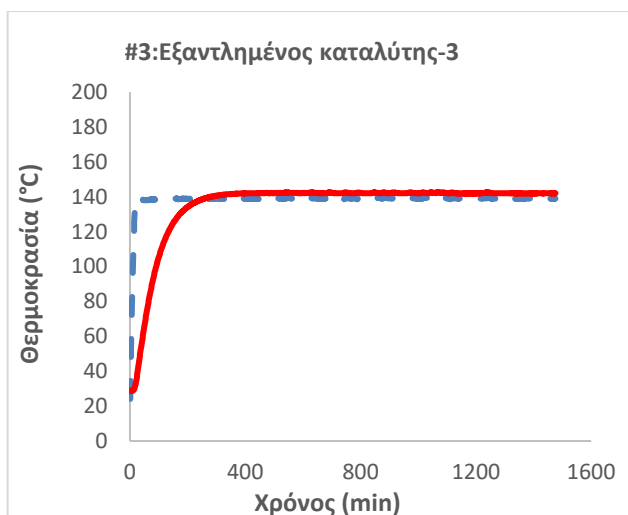
Συνεπώς, η αυτοθέρμανση των εξαντλημένων καταλυτών Ni οφείλεται στη χημική οξείδωση των θειούχων ενώσεων και του μεταλλικού νικελίου που περιέχουν τα απόβλητα. Η αυτοθέρμανση των μεταλλευμάτων νικελίου έχει μελετηθεί στο παρελθόν από άλλους ερευνητές όπως F. Rosenblum et al, 2001 και Barnabe Ngabe et al, 2011.[144],[145]



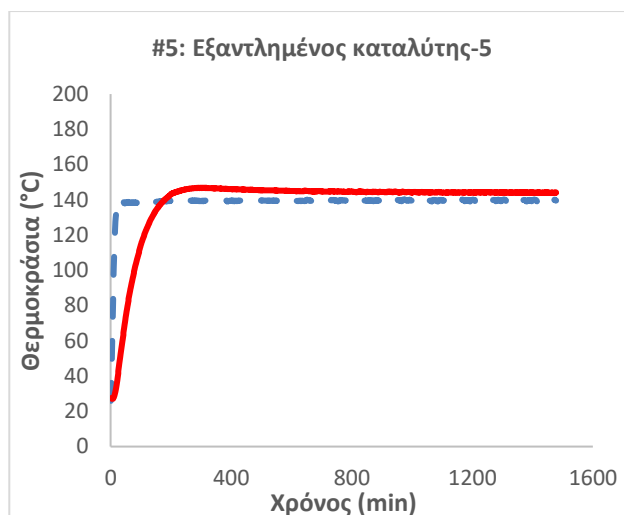
Σχήμα 5. 13 Ορυκτολογική σύσταση εξαντλημένου καταλύτη-7

Το γεγονός ότι η εξώθερμη αντίδραση ήταν έντονη σε εργαστηριακό επίπεδο για τους εξαντλημένους καταλύτες-6 έως 9 δημιουργεί πολλούς προβληματισμούς για την επεξεργασία τέτοιων τύπων αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα.

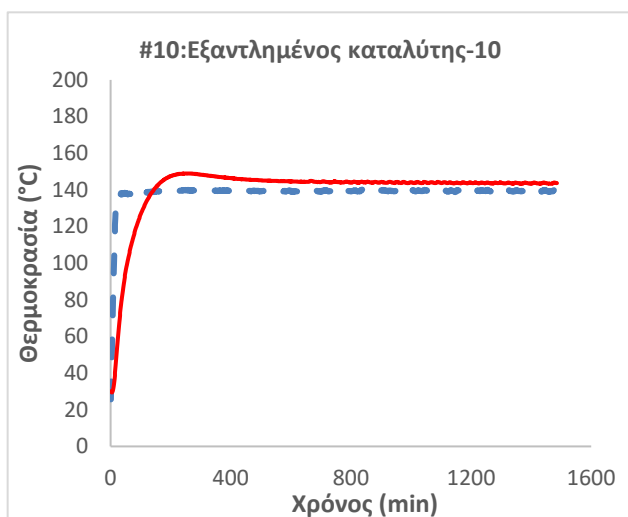
Τέλος, εκτιμήθηκε η αυτοθέρμανση των εξαντλημένων καταλυτών-3, 5, 10 και 11, για τους οποίους η απόκριση ήταν αρνητική και ως εκ τούτου δεν κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν περαιτέρω.



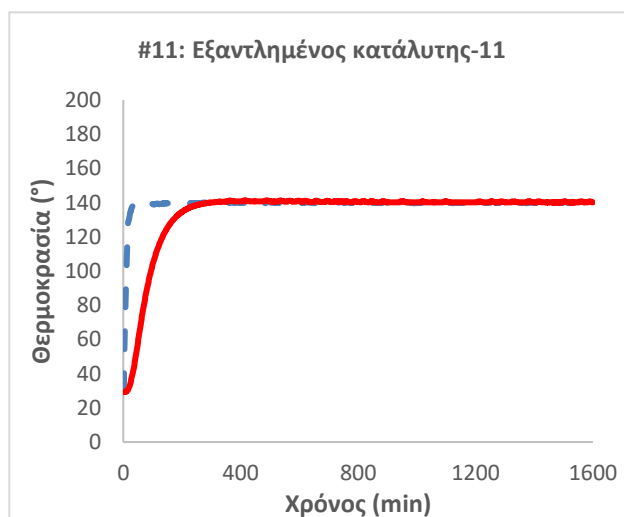
Σχήμα 5. 14 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #3



Σχήμα 5. 15 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #5



Σχήμα 5. 16 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #10



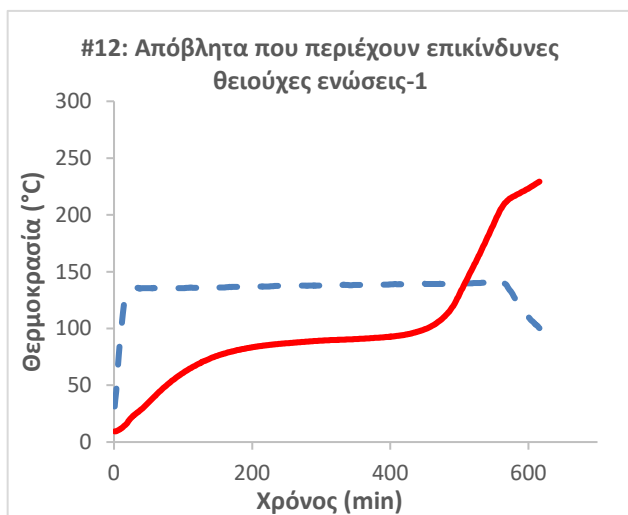
Σχήμα 5. 17 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #11

Οι εξαντλημένοι καταλύτες που προέρχονται από μονάδες υδρογονοκατεργασίας μπορούν εν δυνάμει να είναι αυτοθερμαινόμενα απόβλητα. Η στοιχειακή ανάλυση των Fe, Ni και S δεν αρκεί για να εκτιμηθεί η αυτοθέρμανση των αποβλήτων, μπορεί ωστόσο να χρησιμοποιηθεί συνδυαστικά με την ανάλυση του XRD.

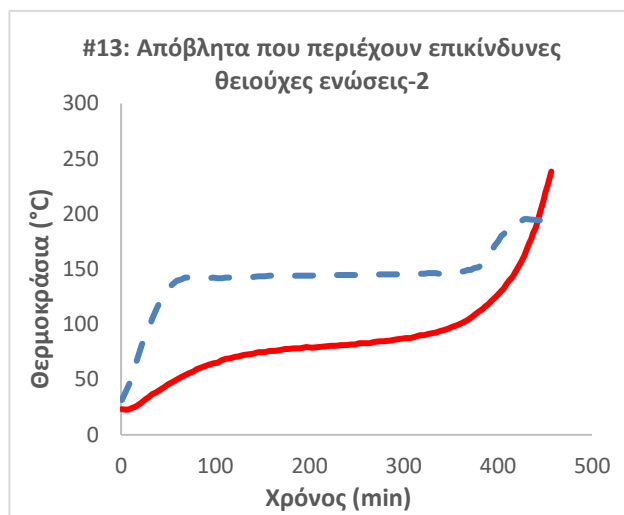
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης οι εξαντλημένοι καταλύτες-1,2,4,6,7,8 και 9 με ΕΚΑ 16 08 07* εμφανίζουν τουλάχιστον την HP3 ιδιότητα, οπότε ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα. Αντίθετα για τους εξαντλημένους καταλύτες-3,5,10 και 11, η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση.

5.3.1.2 Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις & οξέα περιέχοντα πετρέλαιο

Τα απόβλητα #12 έως #14 προέρχονται από καθαρισμό δεξαμενών πετρελαίου. Για τα πειράματα της αυτοθέρμανσης, τα απόβλητα ελέγχθηκαν στη μορφή που παραλήφθηκαν. Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.18 & 5.19 τα απόβλητα #12 και #13 εμφανίζουν αυτοθέρμανση στα 557 min και στα 453 min, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων στα απόβλητα #12 και #13 επιβεβαιώνεται η υψηλή παρουσία S σε ποσοστό 6,83 %κ.β και 14,9 %κ.β αντίστοιχα, γεγονός που δικαιολογείται λόγω παραγωγικής διαδικασίας (Κεφάλαιο 3.2.1.2).

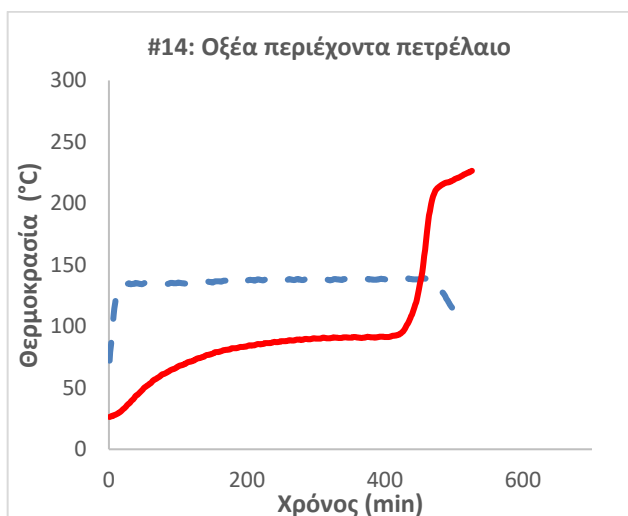


Σχήμα 5. 18 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #12



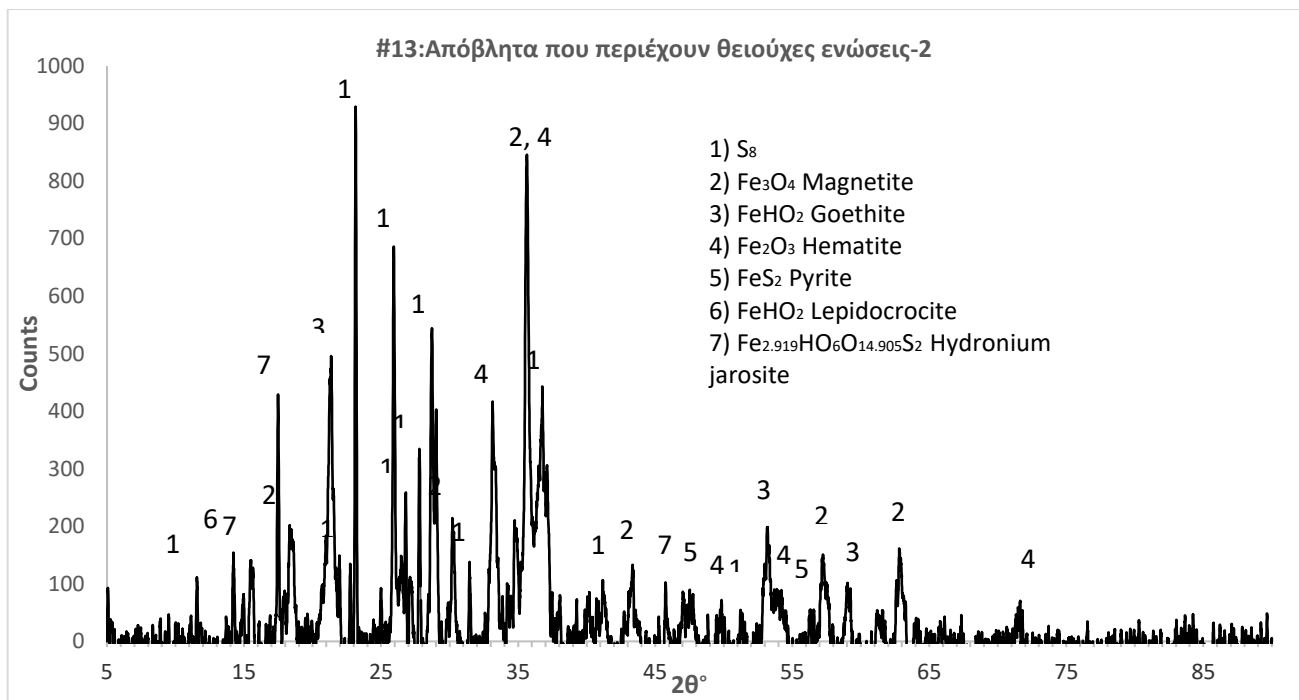
Σχήμα 5. 19 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #13

Για τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο (απόβλητο #14), ο χρόνος που χρειάστηκε για την εκδήλωση της αυτοθέρμανσης ανέρχεται στα 467 min. Η περιεκτικότητα του αποβλήτου #14 σε S ανέρχεται σε 18,0 % και του σιδήρου εκφρασμένο σε Fe_2O_3 σε 54,9%. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα εν λόγω απόβλητα έχουν θερμιδική αξία που σημαίνει ότι καίγονται. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την αυτοθέρμανση σημαίνει ότι τα εν λόγω απόβλητα είναι αρκετά επικίνδυνα δεδομένου ότι στη σύστασή τους περιέχουν καύσιμη ύλη.



Σχήμα 5. 20 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #14

Προκειμένου να διερευνηθεί το αίτιο που προκάλεσε την αυτοθέρμανση, τα απόβλητα #13 και #14 εξετάστηκαν περαιτέρω με τη μέθοδο Περίθλασης Ακτινών Χ, με σκοπό να εκτιμηθεί η ορυκτολογική τους σύσταση. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.21, τα απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-2 αποτελούνται κυρίως από οξειδία του σιδήρου, θείο και θειούχο σίδηρο. Συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στο υλικό είναι το στοιχειακό θείο (S_8 -Sulfur) ο αιματίτης (Fe_2O_3 -Hematite), οξειδία του σιδήρου όπως (FeO_2H -Goethite, Fe_3O_4 -Magnetite, FeO_2H -Lepidocrocite, $Fe_3H_{6.92}O_{14}S_2$ - Hydroniumjarosite) και πυρρίτης (FeS_2 -Pyrite). Από τις αναλύσεις χαρακτηρισμού του αποβλήτου #13 (Πίνακας 4.6) επιβεβαιώνεται ποσοτικά η υψηλή παρουσία του Fe σε ποσοστό 47,3 % (εκφρασμένο σε Fe_2O_3) και του S σε ποσοστό 14,9 %.



Σχήμα 5. 21 Ορυκτολογική σύσταση του αποβλήτου που περιέχει επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-2

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.22, που αφορά στα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο, επιβεβαιώθηκε η παρουσία στοιχειακού θείου (S_8 -Sulfur), οξειδίου του σιδήρου (FeO_2H -Goethite) και πυρροσίτη (Fe_7S_8 -Pyrrhotite). Οι ενώσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τις χημικές αναλύσεις του αποβλήτου, όπου η περιεκτικότητα σε Fe (εκφρασμένο σε Fe_2O_3) ανέρχεται σε ποσοστό 54,9% και του S σε ποσοστό 18,0%.



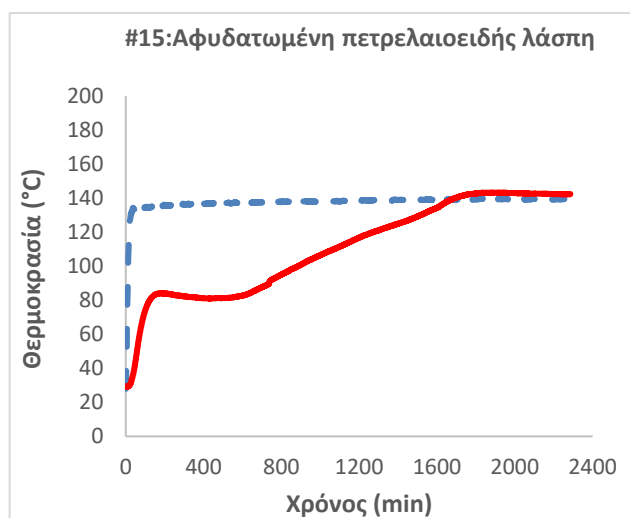
Σχήμα 5. 22 Ορυκτολογική σύσταση του αποβλήτου « οξέα περιέχοντα πετρέλαιο

Παρατηρείται ότι και σε αυτή την κατηγορία αποβλήτων η αυτοθέρμανση οφείλεται στη χημική οξείδωση των ενώσεων θείου και σιδήρου. Ο συνδυασμός υδροθείου και σιδήρου, χημικών ενώσεων που απαντώνται στις δεξαμενές πετρελαίου, μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό διαφόρων ειδών σουλφιδίου του σιδήρου.[52]

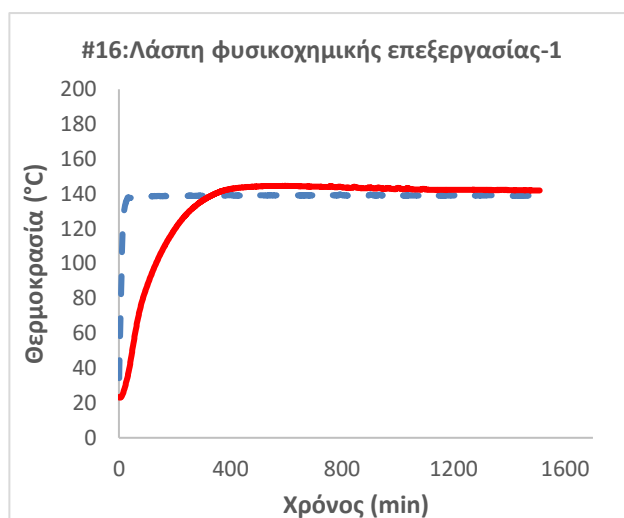
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης τα απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-1 & 2 με ΕΚΑ 06 06 02* και τα οξέα περιέχοντα πετρέλαια με ΕΚΑ 05 01 12* εμφανίζουν τουλάχιστον την HP3 ιδιότητα, οπότε ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα.

5.3.1.3 Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη - ΕΚΑ 13 05 02* / Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας - ΕΚΑ 19 02 05* / Λάσπη βιολογικού καθαρισμού - ΕΚΑ 19 08 11*

Όπως παρουσιάστηκε στις αναλύσεις χαρακτηρισμού (Παράγραφο 4.2.3), οι λάσπες προερχόμενες από τη διύλιση του πετρελαίου είναι απόβλητα με θερμιδική αξία και υψηλή περιεχόμενη υγρασία σε ποσοστό μεγαλύτερο από 42%. Στα Σχήματα 5.23 έως 5.25, παρουσιάζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο κέντρο των λασπών και της θερμοκρασίας του φούρνου συναρτήσει του χρόνου.

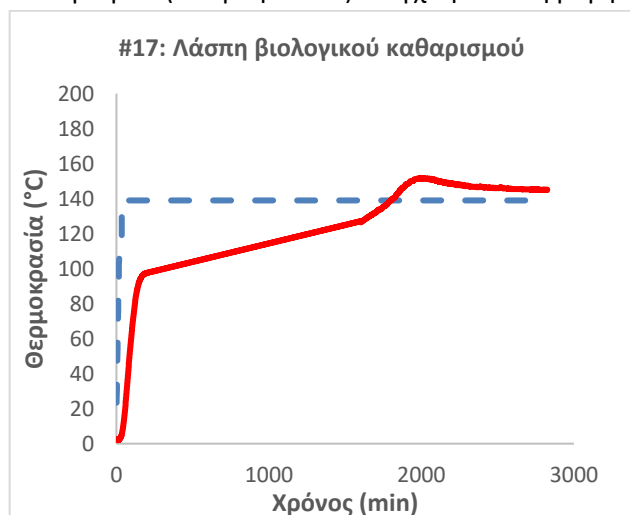


Σχήμα 5. 23 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #15



Σχήμα 5. 24 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #16

Η εκτίμηση της αυτοθέρμανσης στη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-1 πραγματοποιήθηκε σε ξηρή βάση. Σε αντίθεση, η αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη (απόβλητο #15) και η λάσπη βιολογικού καθαρισμού (απόβλητο #17) ελέγχθηκαν στη μορφή που παράχθηκαν.



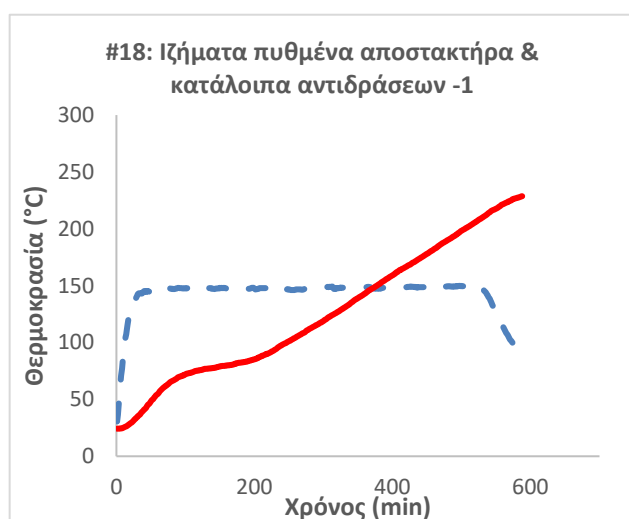
Σχήμα 5. 25 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #17

Η διάρκεια του πειράματος για τα απόβλητα #15 και #17 ξεπερνάει τις 24 h (χρειάστηκαν 28 h και 30 h αντίστοιχα) για να φτάσει η θερμοκρασία του δείγματος τους 140°C. Η απόκρισή τους ήταν αρνητική και ως εκ τούτου δεν κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν περαιτέρω.

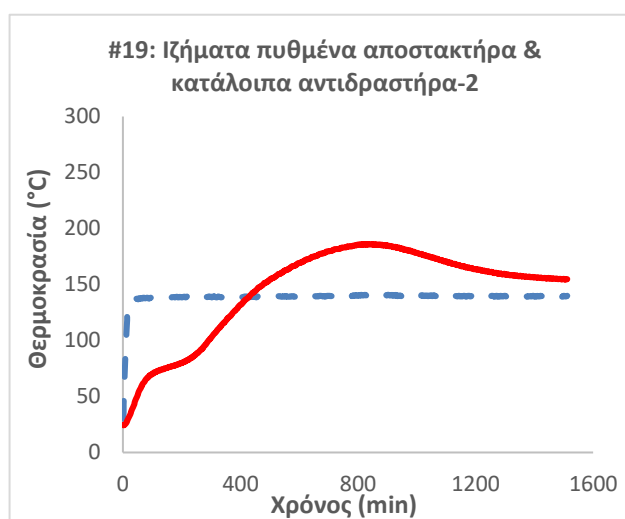
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, η επικινδυνότητα της αφυδατωμένης πετρελαιοειδούς λάσπης με EKA 13 05 02*, της λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-1 με EKA 19 02 05* και της λάσπης βιολογικού καθαρισμού με EKA 19 08 11* δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση. Παρόλα αυτά, και οι τρεις λάσπες διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα.

5.3.1.4 Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων- EKA 07 01 08*

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Κεφάλαιο 4 (Παράγραφος 4.2.4), προέκυψε ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δύο αποβλήτων παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες. Ωστόσο, η εκτίμηση της αυτοθέρμανσης ήταν θετική για το απόβλητο #18 και αρνητική για το #19.



Σχήμα 5. 26 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #18



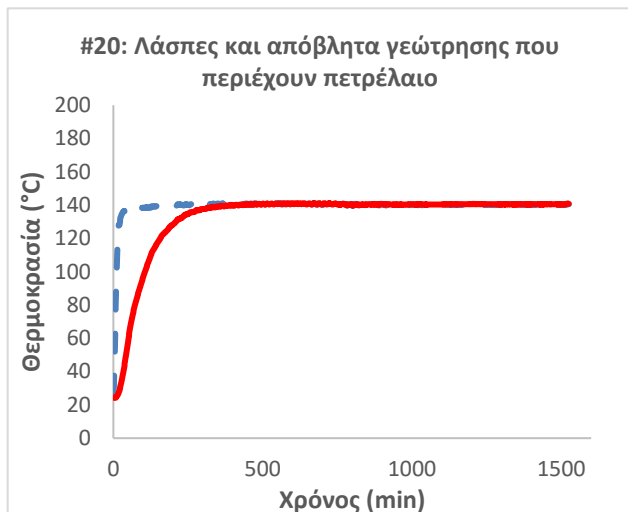
Σχήμα 5. 27 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #19

Για τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδραστήρα-1, η αυτοθέρμανση πραγματοποιήθηκε 529 min μετά την έναρξη του πειράματος, Σχήμα 5.26. Για τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδραστήρα-2, αν και η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του κέντρου του δείγματος και του φούρνου έφτασε τους 45 °C, δεν ξεπέρασε το κρίσιμο όριο των 60 °C με αποτέλεσμα η απόκριση της δοκιμής να είναι αρνητική, Σχήμα 5.27. Η δοκιμή της αυτοθέρμανσης πραγματοποιήθηκε στη μορφή που παραλήφθησαν τα απόβλητα. Το οργανικό περιεχόμενο των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι πολύ υψηλό (>39 MJ/kg). Λόγω της οργανικής φύσης του αποβλήτου δεν κατέστη εφικτός ο έλεγχος με XRD. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε έλεγχος με GC-MS προκειμένου να προσδιοριστεί η σύσταση των αποβλήτων. Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι κυρίως αλκάνια C₁₈-C₄₀. Λόγω περιορισμού των αναλυτικών διαθέσιμων τεχνικών αυτό το είδος αποβλήτου δεν διερευνήθηκε περαιτέρω με αποτέλεσμα να μην είναι κατανοητό το αίτιο που οδήγησε σε αυτοθέρμανση.

Τέλος, ως προς την επικινδυνότητα, μπορεί το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης να είναι διαφορετικό για τα δυο απόβλητα, όμως λόγω της ομοιότητας των χημικών αναλύσεων, θεωρούμε ότι τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδραστήρα με EKA 07 01 08*, εμφανίζουν τουλάχιστον την HP3 ιδιότητα, οπότε ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα.

5.3.1.5. Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο- EKA 01 05 05*

Στο Σχήμα 5.28, παρουσιάζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο κέντρο της λάσπης και των αποβλήτων γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο και της θερμοκρασίας του φούρνου συναρτήσει του χρόνου. Η ανάλυση της αυτοθέρμανσης πραγματοποιήθηκε σε ξηρή βάση.



Σχήμα 5. 28 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #20

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης η «λάσπη και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο» με EKA 01 05 05*, αν και η επικινδυνότητά της δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση, το υλικό διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο,.

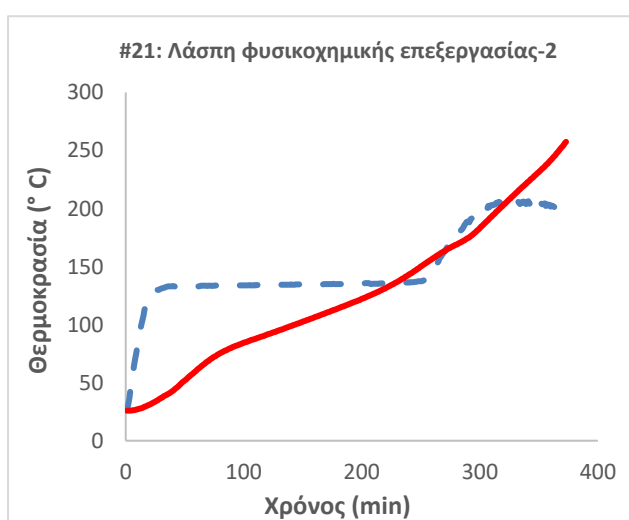
5.3.2 Αποτελέσματα βιομηχανιών επεξεργασίας αλουμινίου

Έξι απόβλητα από τη βιομηχανία έλασης και επεξεργασίας αλουμινίου ταξινομούνται ως αυτοθερμαινόμενα. Το κοινό χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι η παρουσία λιπαντικών που χρησιμοποιούνται κατά την έλαση και το φινίρισμα φύλλων αλουμινίου. Τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται στον συγκεκριμένο κλάδο είναι μίγματα κορεσμένων υδρογονανθράκων (C₉-C₅₀) και προσθέτων (π.χ. εστέρες, λιπαρά οξέα, αλκοόλες). (Κεφάλαιο 3.2.2.2)

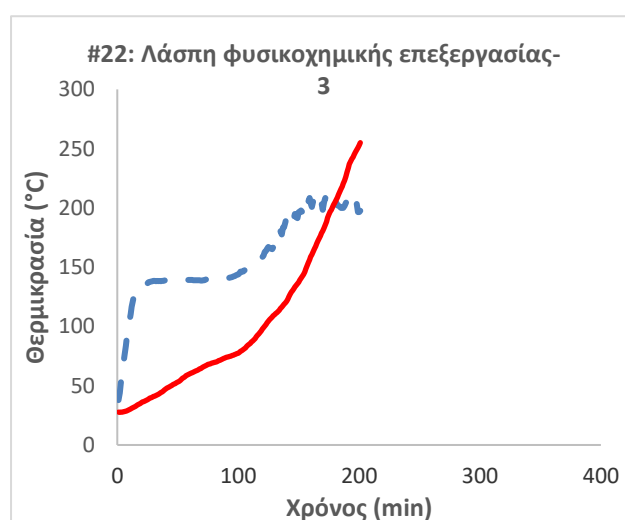
5.3.2.1 Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας

Οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-2 έως 5 προέρχονται από βιομηχανία παραγωγής δοχείων τροφίμων και αναψυκτικών και συγκεκριμένα από το τμήμα επεξεργασίας φύλλων αλουμινίου, ενώ το απόβλητο #25 από βιομηχανία έλασης του αλουμινίου. Η περιεχόμενη υγρασία των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι αρκετά υψηλή (μεγαλύτερη από 53%) με εξαίρεση τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4. Σε όλες τις λάσπες απομακρύνθηκε η υγρασία με ξήρανση και λόγω του ότι υπήρχαν μεγάλα συσσωματώματα πραγματοποιήθηκε και μείωση μεγέθους (< 4 mm), πριν τη δοκιμή της αυτοθέρμανσης.

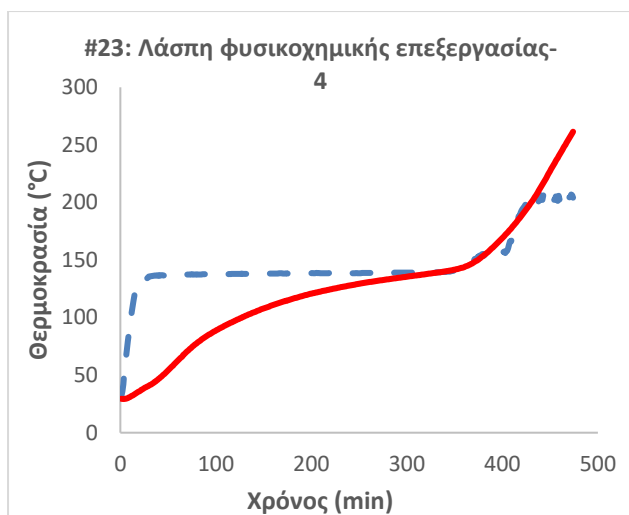
Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.29 έως 5.31 τα απόβλητα #21 έως #23 εμφανίζουν αυτοθέρμανση στα 373 min, στα 201 min και στα 473 min αντίστοιχα. Κοινό χαρακτηριστικό των τριών πειραμάτων αυτοθέρμανσης αποτελεί η αύξηση της θερμοκρασίας του φούρνου, από τη χρονική στιγμή που η θερμοκρασία των δειγμάτων υπερβαίνει τους 140 °C. Η θερμοκρασία του φούρνου και στις τρεις περιπτώσεις φτάνει περίπου στους 200°C ενώ η επιβαλλόμενη έχει οριστεί στους 140 °C. Τα απόβλητα #21-#23 προέρχονται από τη φυσικοχημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από τα στάδια καθαρισμού των δοχείων τροφίμων, Παράγραφος 3.3.1. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν λιπαντικά που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή τους και διαλύματα οξέων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό τους. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) που προσδιορίστηκε στα απόβλητα κατά το βασικό χαρακτηρισμό τους αποδίδεται στην παρουσία λιπαντικών. Η περιεκτικότητα σε TOC είναι 36,2 % κ.β. για την λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-2, 46,7 % κ.β. για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 και 35,8 % κ.β. για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4.



Σχήμα 5. 29 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #21



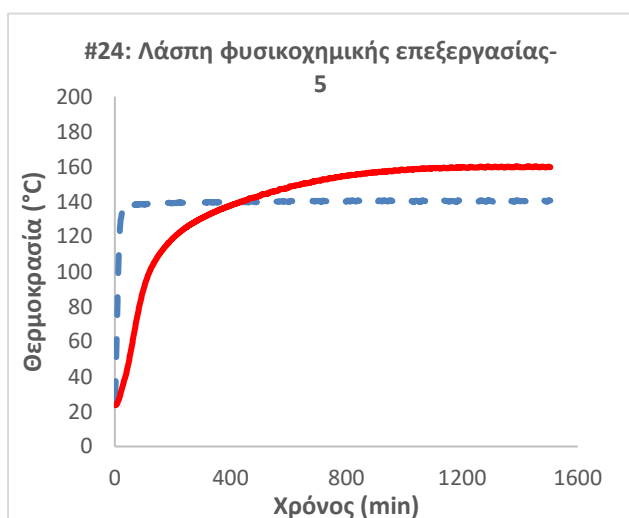
Σχήμα 5. 30 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #22



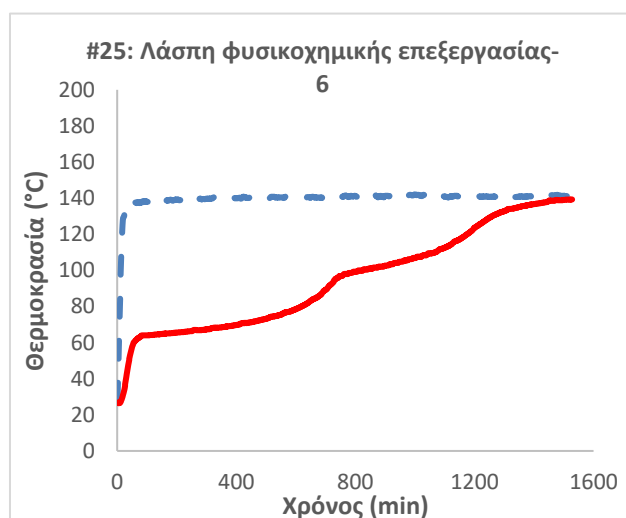
Σχήμα 5. 31 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #23

Επιπλέον, στη **λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3** ανιχνεύτηκαν ουσίες που αναμένεται να υπάρχουν στα λιπαντικά μίγματα για την έλαση του αλουμινίου όπως δεκαοκτανικό οκτύλιο (CAS: 109-36-4, F.P: 225,6 °C και V.P: 6,79E-08 mmHg στους 25°C), φωσφορικό τριοκτύλιο (CAS: 1806-54-8 F.P: 218 °C και V.P: 1,06E-06 mmHg στους 25°C) και αλκάνια. Εκτιμάται ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι η αργή οξειδωση των υπολειμμάτων των λιπαντικών. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα είχε καταλήξει ο Stensaas από τη μελέτη της αυτοθέρμανσης σε υλικά εμποτισμένα με λάδι. Στην έρευνά του επισήμαινε ότι η αργή οξειδωτική αυτοθέρμανση συμβαίνει σε υγρά χαμηλής πτητικότητας (Vapour Pressure) με υψηλά σημεία ανάφλεξης (Flash Point).[146] Το TOC σε αυτού του είδους τα απόβλητα να μπορεί να λειτουργήσει ως δείκτης της αυτοθερμαινόμενης συμπεριφοράς του αποβλήτου.

Αντίθετα, οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-5 & 6 έδωσαν αρνητική απόκριση στη δοκιμή εκτίμησης της αυτοθέρμανσης και ως εκ τούτου δεν μελετήθηκαν περαιτέρω. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις λάσπες η περιεκτικότητα του TOC είναι μικρότερη από 14,5%. Επιπλέον, οι εν λόγω λάσπες δεν έχουν θερμιδικό περιεχόμενο.



Σχήμα 5. 32 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #24



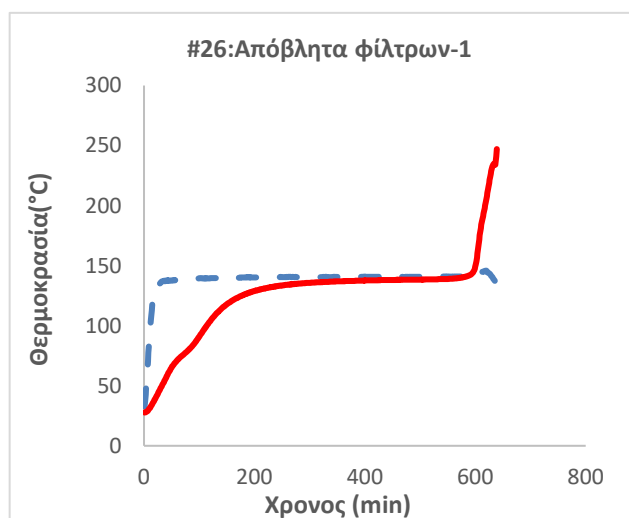
Σχήμα 5. 33 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #25

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας με ΕΚΑ 19 02 05* που προέρχεται από τη βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου εμφανίζει τουλάχιστον την ΗΡ3 ιδιότητα για τις τρεις από τις πέντε λάσπες, οπότε ορθώς διακινείται ως επικίνδυνο απόβλητο. Τέλος, από τη μελέτη του συγκεκριμένου είδους αποβλήτου, επιβεβαιώνεται ότι ακόμη κι αν τα απόβλητα προέρχονται από την ίδια παραγωγική διαδικασία και κωδικοποιούνται με τον ίδιο ΕΚΑ, δεν εμφανίζουν απαραίτητα την ίδια συμπεριφορά ως προς την αυτοθέρμανση. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται σαφές ότι ο χαρακτηρισμός πρέπει να πραγματοποιείται εκ νέου για κάθε παραγόμενη ποσότητα αποβλήτου.

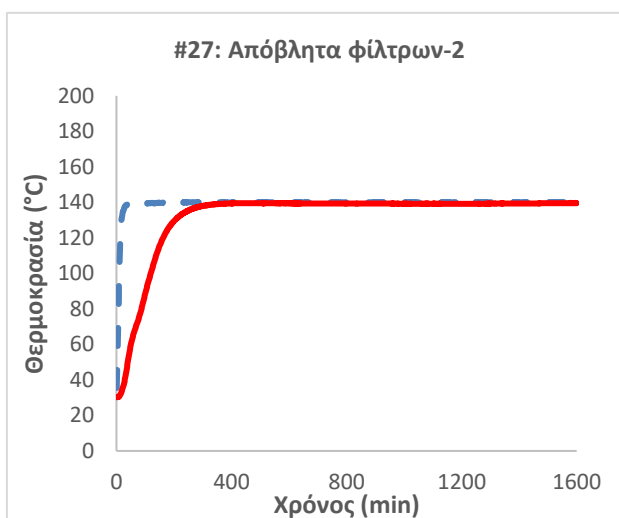
5.3.2.2 Απόβλητα φίλτρων, φίλτρα ψυχρής και θερμής έλασης

Τα απόβλητα φίλτρων (απόβλητα #26 & #27) προέρχονται από βιομηχανίες έλασης αλουμινίου που δραστηριοποιούνται στο εξωτερικό και στον ελλαδικό χώρο, αντίστοιχα. Τα δύο αυτά απόβλητα προέρχονται επί της ουσίας από την ίδια παραγωγική διαδικασία αφού για τη διήθηση αρχικά χρησιμοποιείται γη διατόμων και ακολούθως μεμβράνη διήθησης με συγκεκριμένη διαπερατότητα που επιτρέπει τη διέλευση του λιπαντικού συγκρατώντας τη γη διατόμων και τις ξένες ουσίες του λιπαντικού (Προέλευση αποβλήτου 3.3.2.1 & 3.3.2.2).

Αν και η διακύμανση των παραμέτρων που εξετάστηκαν είναι μικρή, το αποτέλεσμα της δοκιμής αυτοθέρμανσης διαφοροποιείται. Για την ακρίβεια, τα απόβλητα φίλτρων-1 εμφανίζουν αυτοθέρμανση περίπου 620 min μετά την έναρξη του πειράματος (Σχήμα 5.34), ενώ για τα απόβλητα φίλτρων-2 η απόκριση της δοκιμής είναι αρνητική (Σχήμα 5.35). Δεδομένου ότι από τις βασικές αναλύσεις χαρακτηρισμού (Πίνακας 4.7) δεν προκύπτει κάποιο χρήσιμο συμπέρασμα που να σχετίζεται με τη συμπεριφορά αυτοθέρμανσής τους, το απόβλητο με θετική απόκριση μελετήθηκε περαιτέρω. Σημειώνεται ότι η φυσική κατάσταση των αποβλήτων φίλτρων επέτρεψε την εκτίμηση της αυτοθέρμανσης στη μορφή που παρελήφθησαν.



Σχήμα 5.34 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #26



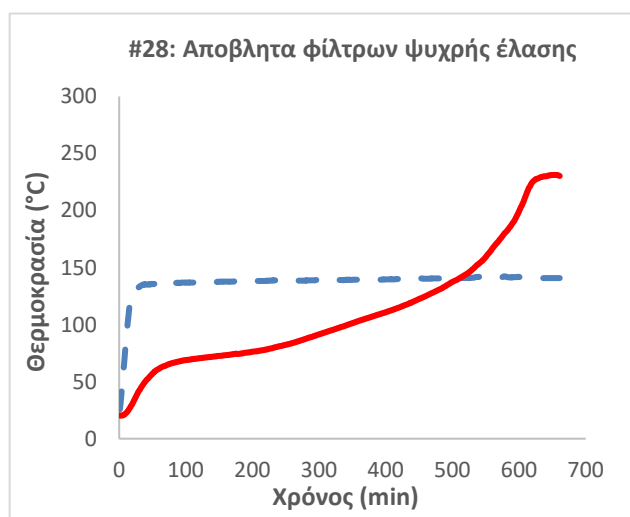
Σχήμα 5.35 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #27

Με χρήση αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με ανιχνευτή μάζας επιβεβαιώθηκε η παρουσία κορεσμένων υδρογονανθράκων ($C_{13}-C_{28}$) και εστέρων που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην παραγωγή λιπαντικών έλασης (Κεφάλαιο 3.2.2.2) Για την ανίχνευση των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με εξάνιο. Στα **απόβλητα φίλτρων-1** ανιχνεύτηκαν ουσίες όπως μυριστικό δεκατετράλιο (CAS: 3234-85-3, F.P: 240,8 °C και V.P: 0 mm Hg στους 25 °C), δεκατριαανάλη (CAS: 10486-19-8, F.P: 112 °C και

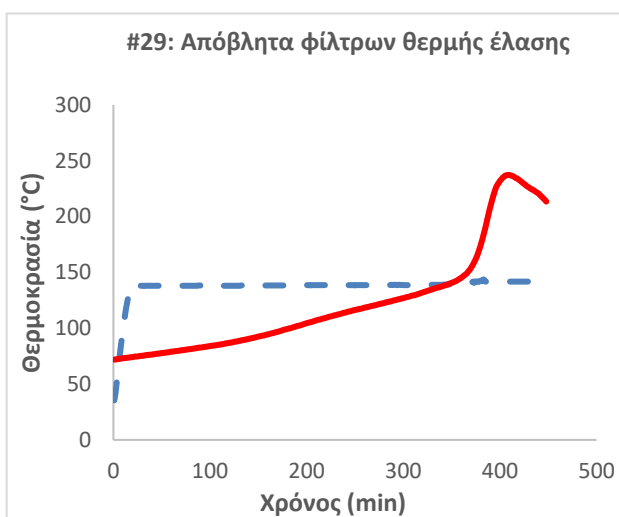
V.P: 0 mm Hg στους 25°C) και 1,2-εποξιδεκαεξάνιο (CAS: 7320-37-8 F.P: 93 °C και V.P: 0,002 mm Hg στους 25°C) που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά στη βιομηχανία αλουμινίου (Κεφάλαιο 3.2.2.2)

Τα απόβλητα φίλτρων-1 μελετήθηκαν περαιτέρω με σκοπό την πληρέστερη τεκμηρίωση του μηχανισμού της αντίδρασης. Το εν λόγω απόβλητο αναλύθηκε με τεχνικές XRD και IR από εξωτερικό εργαστήριο, στην ως έχει κατάσταση του, καθώς και μετά από την ολοκλήρωση της δοκιμής αυτοθέρμανσης. Στην ως έχει κατάσταση του αποβλήτου, από την ανάλυση του XRD προσδιορίστηκε κυρίως κριστοβαλίτης, με μικρά ποσοστά quartz και ίχνη άμορφων ενώσεων ενώ με το IR επιβεβαιώθηκε παρουσία άμορφης silica, κριστοβαλίτης και υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. Στο απόβλητο μετά τη δοκιμή αυτοθέρμανσης προσδιορίστηκε κυρίως κριστοβαλίτης ενώ παρατηρήθηκε μείωση των quartz και των άμορφων ενώσεων σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Επιπλέον, με το IR δεν ανιχνεύθηκε παρουσία υδρογονάνθρακων. Συνεπώς, ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην παρουσία των υδρογονανθράκων, οι οποίοι οξειδώθηκαν μετά το πέρας του πειράματος.

Όσον αφορά στα απόβλητα φίλτρων ψυχρής και θερμής έλασης, το αποτέλεσμα της δοκιμής ήταν θετικό (Σχήμα 5.36 & 5.37). Για την εκτίμηση της αυτοθέρμανσης προηγήθηκε μείωση του μεγέθους των φίλτρων, η οποία λόγω τεχνικών δυσκολιών έγινε χειροκίνητα.



Σχήμα 5.36 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #28



Σχήμα 5.37 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #29

Από τις βασικές αναλύσεις χαρακτηρισμού (Πίνακας 4.8), η βασική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο φίλτρων έλασης έγκειται στην περιεκτικότητα της υγρασίας και της τέφρας. Για τα απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης η υγρασία είναι 0,9 % και η τέφρα 23,2 %, ενώ για τα απόβλητα φίλτρων θερμής έλασης είναι 34,6 % και 4,6 % αντίστοιχα. Ο χρόνος ολοκλήρωσης της αυτοθέρμανσης διαμορφώνεται στα 602 min και 389 min αντίστοιχα. Δηλαδή, το απόβλητο με το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας και το μικρότερο ποσοστό τέφρας οξειδώθηκε γρηγορότερα. Ενδεχομένως, η τέφρα να σχετίζεται με το ποσοστό γης διατόμων που υπάρχει στο απόβλητο. Και σε αυτή την περίπτωση, ο μηχανισμός δεν είναι γνωστός.

Μια πιθανή ερμηνεία αναφορικά με τον μηχανισμό της αυτοθέρμανσης αυτών των αποβλήτων μπορεί να είναι η προσρόφηση των λιπαντικών στα μέσα διήθησης. Ο Stensaas έχει μελετήσει την τάση της αυτοθέρμανσης σε υλικά εμποτισμένα με λάδι. Στην έρευνά του επισήμαινε ότι η αργή οξειδωτική αυτοθέρμανση συμβαίνει σε υγρά χαμηλής πτητικότητας με υψηλά σημεία ανάφλεξης.[146] Τα λιπαντικά έλαια εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία υγρών αφού για την έλαση αλουμινίου χρησιμοποιούνται λιπαντικά με σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο από 80 °C. Αυτό συμβαίνει επειδή η ελαιώδης φάση δεν

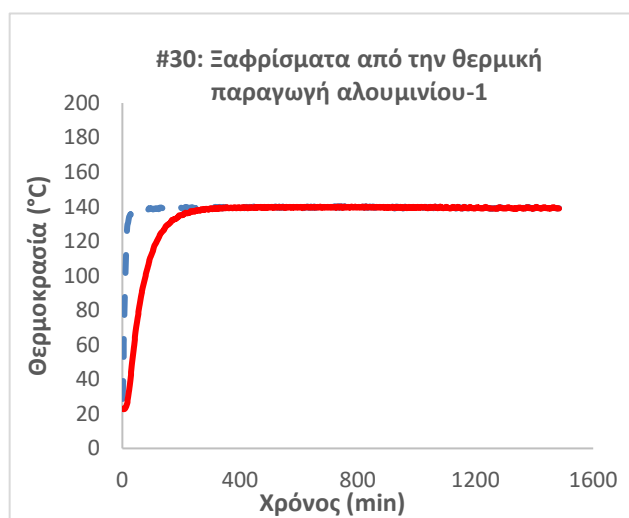
εξατμίζεται γρήγορα από τα στερεά μέσα συγκράτησης. Δεδομένου ότι το οξυγόνο αντιδρά με ένα αυτοθερμαινόμενο υλικό σε μια επιφάνεια, η αυτοθέρμανση αναμένεται να εμφανιστεί σε πορώδη υλικά όπως η γη διατομών ή ένα φίλτρο με υπολείμματα λιπαντικών με υψηλό σημείο ανάφλεξης.

Με χρήση αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με ανιχνευτή μάζας στα **απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης** ανιχνεύτηκαν μίγματα λιπαρών οξέων όπως δεκαοκτανικό οξύ (CAS: 57-11-4), δεκαεξανικό οξύ (CAS: 57-10-3) και κανονικά αλκάνια C₁₈-C₂₂ που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά στη βιομηχανία αλουμινίου. (Κεφάλαιο 3.2.2.2)

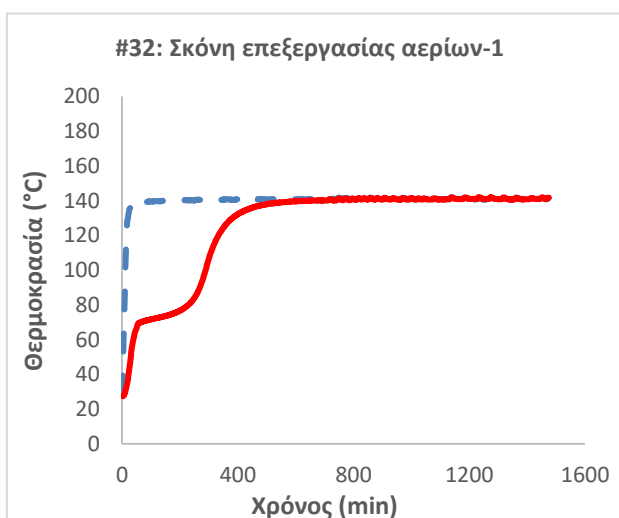
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, τα απόβλητα φίλτρων και τα απόβλητα φίλτρων ψυχρής και θερμής έλασης με EKA 15 02 02* εμφανίζουν τουλάχιστον την HP3 ιδιότητα, οπότε ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα.

5.3.2.3 Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου και σκόνη επεξεργασίας αερίων

Τα ξαφρίσματα δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου (απόβλητο #30) και η σκόνη επεξεργασίας αλουμινίου (απόβλητο #32), στη δοκιμή αυτοθέρμανσης έδωσαν αρνητική απόκριση (Σχήματα 5.38 & 5.39), για αυτό και δεν μελετήθηκαν περαιτέρω. Τα ξαφρίσματα σκωρίας δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου χρειάστηκαν τεμαχισμό (< 4 mm) λόγω αρχικού μεγέθους.



Σχήμα 5. 38 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #30



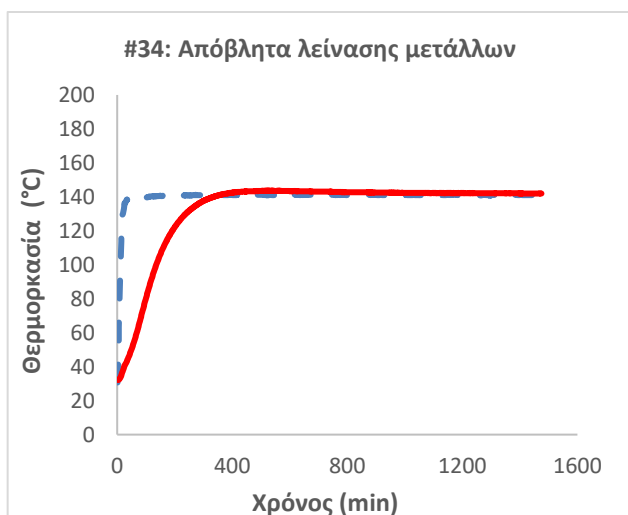
Σχήμα 5. 39 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #32

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης τα ξαφρίσματα δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου με EKA 10 03 15* και η σκόνη επεξεργασίας αλουμινίου με EKA 10 03 23* διακινούνται ως επικίνδυνα, ωστόσο η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση.

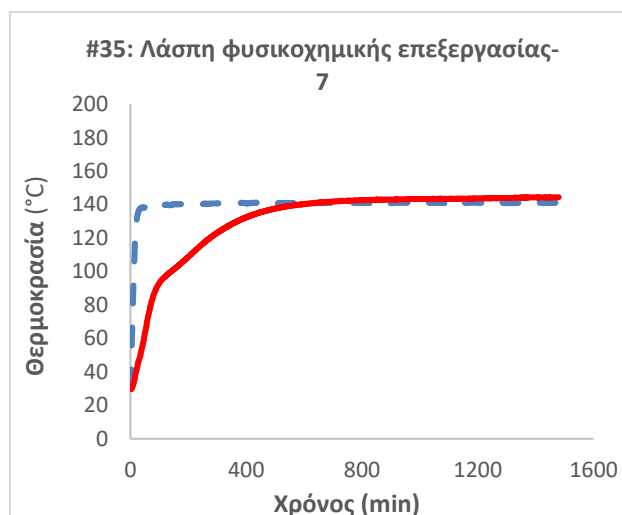
5.3.3 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες κατεργασίας μετάλλων

Τα είδη των αποβλήτων που εξετάστηκαν από το συγκεκριμένο κλάδο αφορούν σε απόβλητα λείανσης μετάλλων και σε λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας. Η απόκριση της δοκιμής αυτοθέρμανσης για τα απόβλητα #34 έως #36 ήταν αρνητική (Σχήματα 5.40 έως 5.42).

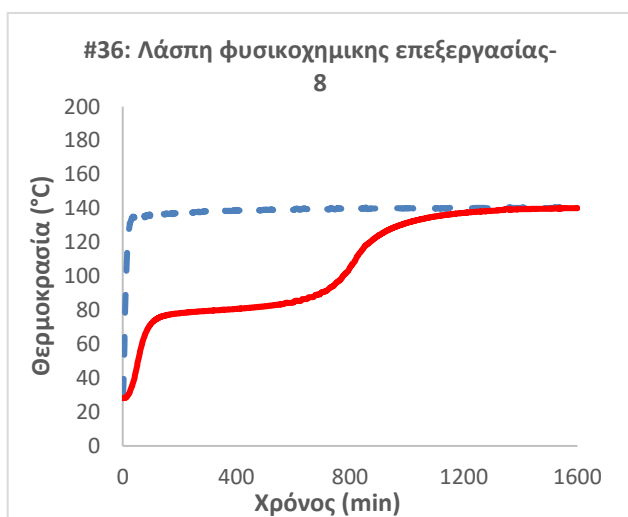
Η εκτίμηση της αυτοθέρμανσης των αποβλήτων λείανσης μετάλλων έγινε στη μορφή που παράχθηκαν. Σε αντίθεση, οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7 και 8 ελέγχθηκαν σε ξηρή βάση και μετά από μείωση μεγέθους (< 4 mm).



Σχήμα 5. 40 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #34



Σχήμα 5. 41 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #35

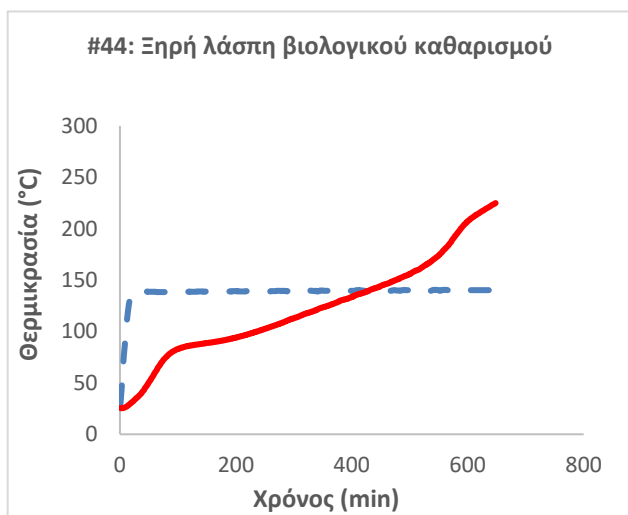


Σχήμα 5. 42 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #36

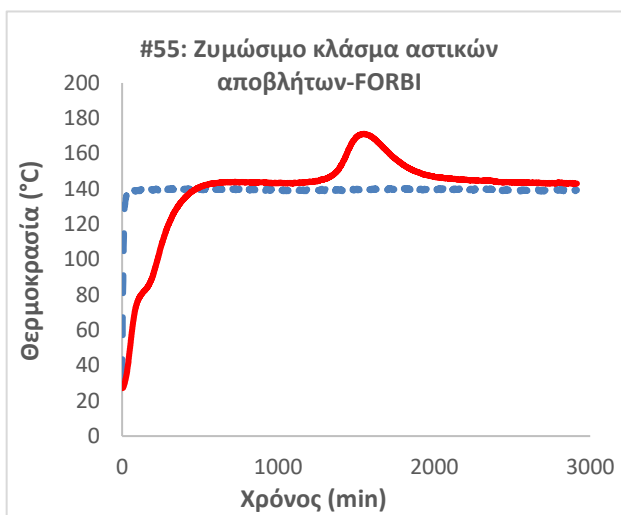
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης τα απόβλητα λείανσης μετάλλων με ΕΚΑ 12 01 20* και οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας με ΕΚΑ 19 02 05* διακινούνται ως επικίνδυνα, ωστόσο η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση.

5.3.4 Αποτελέσματα αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων

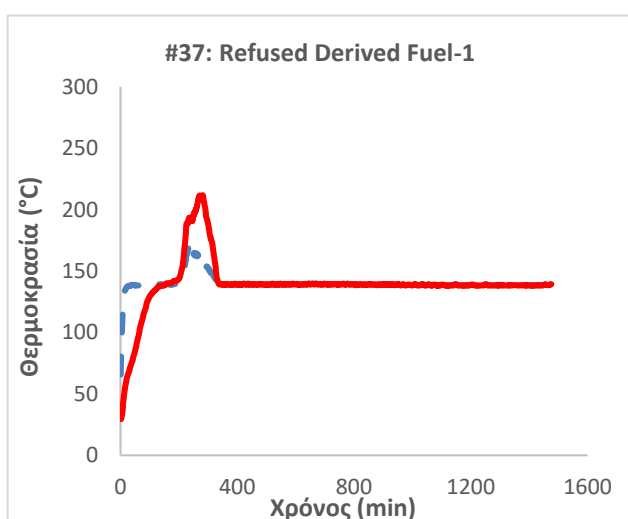
Φαινόμενα αυτοθέρμανσης και αυτανάφλεξης έχουν αναφερθεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διαχείρισης αποβλήτων (Παράγραφος 2.2). Από τα απόβλητα του κλάδου που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μόνο η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού μπορεί να ταξινομηθεί ως αυτοθερμαινόμενο απόβλητο με όρους ταξινόμησης.



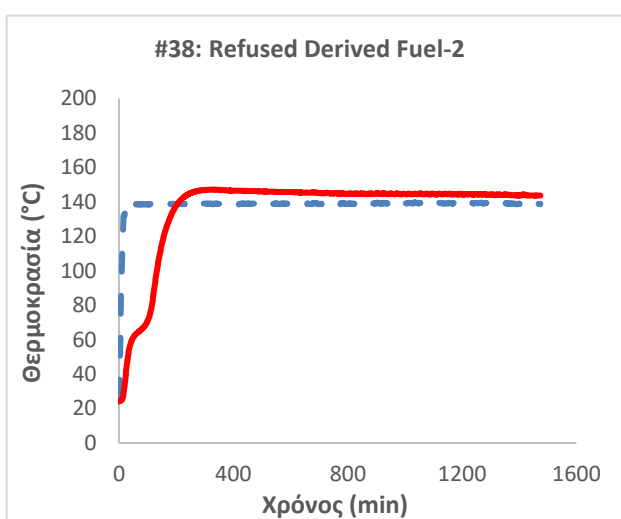
Σχήμα 5. 43 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #44



Σχήμα 5. 44 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #55



Σχήμα 5. 45 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #37

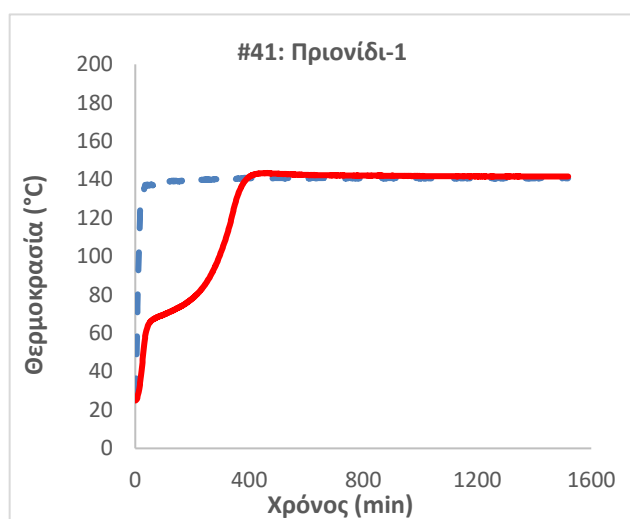


Σχήμα 5. 46 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #38

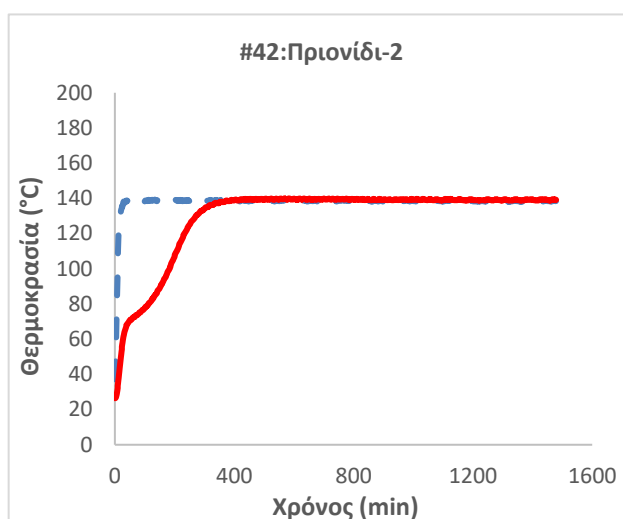
Για την ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού χρειάστηκαν 433 min ώστε η θερμοκρασία στο κέντρο του δείγματος να υπερβεί τη θερμοκρασία του φούρνου και άλλα 155 min ώστε η διαφορά θερμοκρασίας να υπερβεί τους 60 °C. Για το συγκεκριμένο είδος αποβλήτου έχει εκτιμηθεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να είναι αποτέλεσμα βιολογικών, φυσικών και χημικών διεργασιών. Ερευνητές συσχέτισαν την παρουσία θειούχου σιδήρου στη λυματολάσπη και κατά συνέπεια την αυτοθερμαντική συμπεριφορά της λάσπης, με την προσθήκη $FeCl_3$ και $FeCl_2$ που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων για τη δέσμευση των θειούχων ενώσεων.[43],[44]

Η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού από την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων διακινείται ως απόλυτα μη επικίνδυνο απόβλητο με ΕΚΑ 19 08 05. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού παρουσιάζει τουλάχιστον μια από τις 15 επικίνδυνες ιδιότητες.

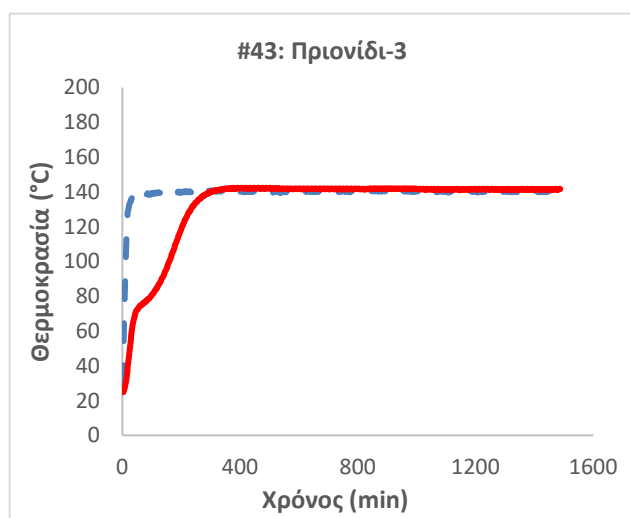
Ός προς τον ΕΚΑ διακίνησης του FORBI, δεν προκύπτει επικινδυνότητα λόγω αυτοθέρμανσης, οπότε ορθώς η διακίνησή του γίνεται με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου με ΕΚΑ 20 01 08. Σε ότι αφορά στο RDF, παρατηρούμε ότι το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης διαφοροποιείται για τα απόβλητα #37 και #38. Το πρόβλημα με τα απόβλητα των οποίων η σύσταση δεν είναι σταθερή, είναι ότι κάθε φορά για τον έλεγχο της επικινδυνότητας πρέπει να πραγματοποιείται δοκιμή. Ός προς τον ΕΚΑ 19 12 10, το RDF λαμβάνει απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου, ωστόσο όπως φάνηκε στο Σχήμα 5.43, το απόβλητο δύναται να απελευθερώνει θερμότητα στο περιβάλλον, οπότε προσοχή πρέπει να λαμβάνεται στις συνθήκες αποθήκευσης προς αποφυγή ατυχημάτων. Τα υπόλοιπα απόβλητα του κλάδου που εξετάστηκαν, έδωσαν αρνητική απόκριση.



Σχήμα 5. 47 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #41

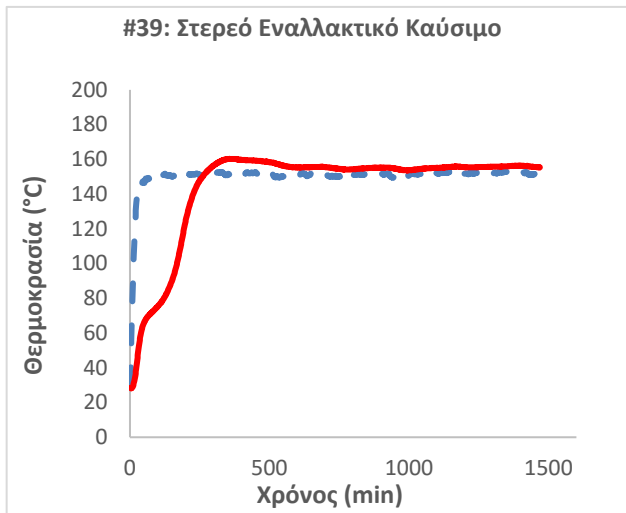


Σχήμα 5. 48 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #42

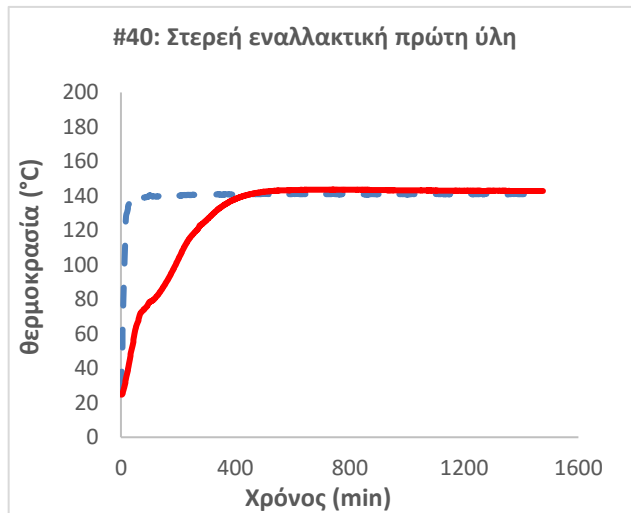


Σχήμα 5. 49 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #43

Τα απόβλητα #41 έως #43, διακινούνται με ΕΚΑ 03 01 04* που αντιστοιχεί σε κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου, ωστόσο όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.47 έως 5.49 δεν εμφανίζουν αυτοθέρμανση.

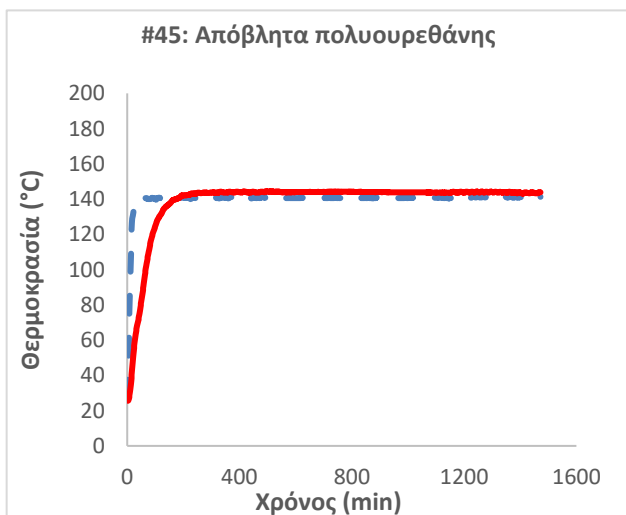


Σχήμα 5. 50 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #38

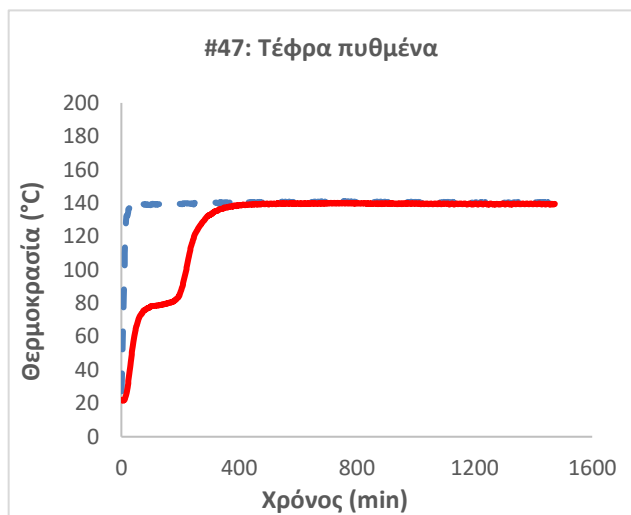


Σχήμα 5. 51 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #40

Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα για το στερεό εναλλακτικό καύσιμο, τη στερεή εναλλακτική ύλη, τα απόβλητα πολυουρεθάνης και την τέφρα πυθμένα. Τα εν λόγω απόβλητα, με εξαίρεση το στερεό εναλλακτικό καύσιμο, δεν αναμένονταν να είναι αυτοθερμαινόμενα λόγω της προέλευσής τους.



Σχήμα 5. 52 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #45

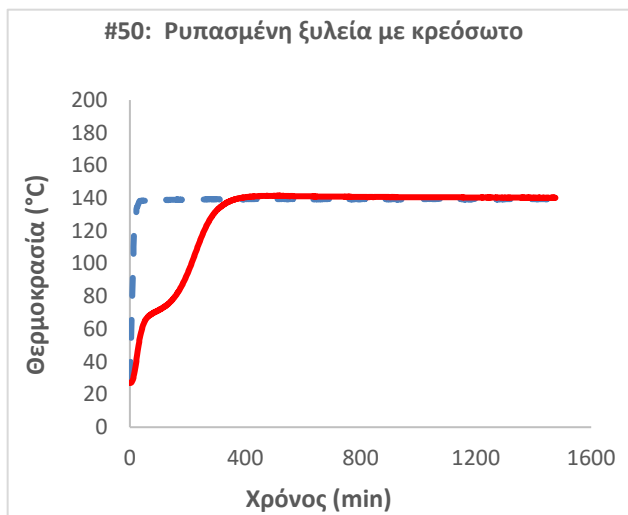


Σχήμα 5. 53 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #47

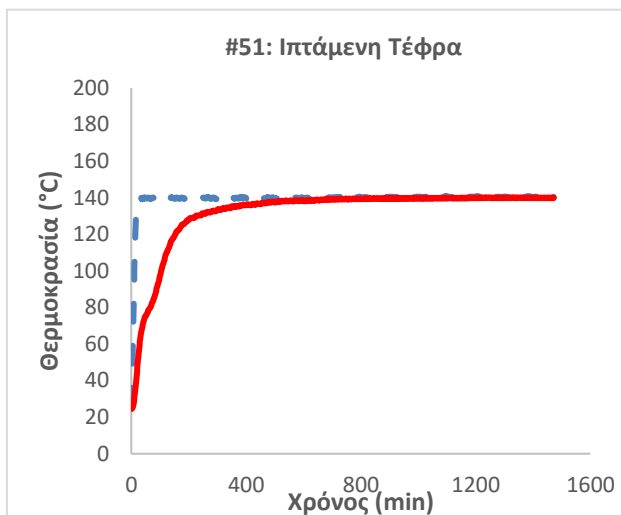
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, το στερεό εναλλακτικό καύσιμο-EKA 19 12 11*, η στερεή εναλλακτική πρώτη ύλη-EKA 19 03 06* και η τέφρα πυθμένα- EKA 19 01 11* διακινούνται με κατοπτρικό κωδικό επικινδύνου, ωστόσο η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση. Το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης για τα απόβλητα πολυουρεθάνης-EKA 16 02 16 επιβεβαιώνει τη μη επικινδυνότητα του αποβλήτου ως προς την αυτοθέρμανση και την ορθή διακίνησή του ως κατοπτρικό μη επικίνδυνο απόβλητο.

5.3.5 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες παραγωγής ενέργειας

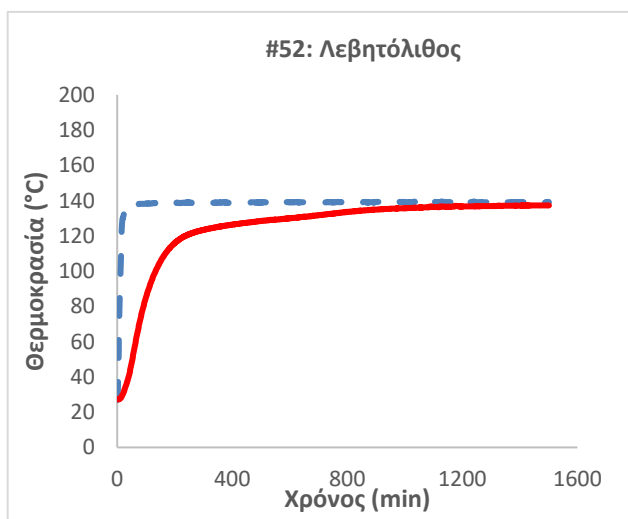
Τα απόβλητα από μονάδες παραγωγής ενέργειας που εξετάστηκαν ως προς την αυτοθέρμανση είναι ρυπασμένη ξυλεία με κρεόζωτο, ιπτάμενη τέφρα και λεβητόλιθος. Για την ξυλεία και το λεβητόλιθο χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί τεμαχισμός (< 4 mm) λόγω αρχικού μεγέθους, η ιπτάμενη τέφρα εξετάστηκε στη μορφή που δειγματίστηκε. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.54 έως 5.56, η απόκριση της δοκιμής αυτοθέρμανσης ήταν αρνητική.



Σχήμα 5. 54 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #50



Σχήμα 5. 55 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #51



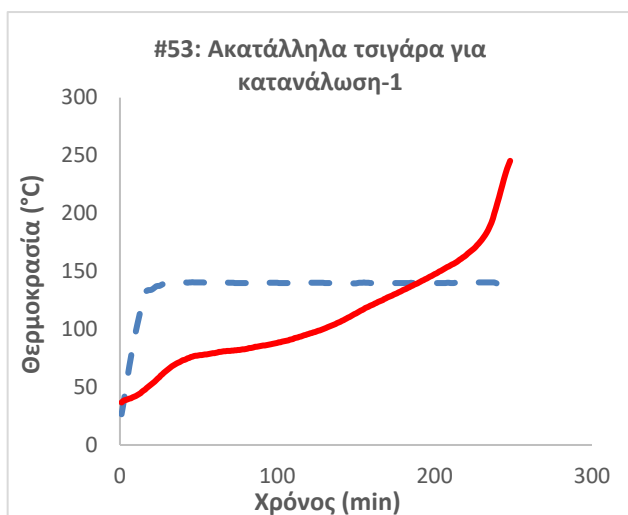
Σχήμα 5. 56 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #52

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης η ρυπασμένη ξυλεία με κρεόζωτο με ΕΚΑ 17 02 04*, η ιπτάμενη τέφρα και ο λεβητόλιθος με ΕΚΑ 10 01 04* διακινούνται ως επικίνδυνα, ωστόσο η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση.

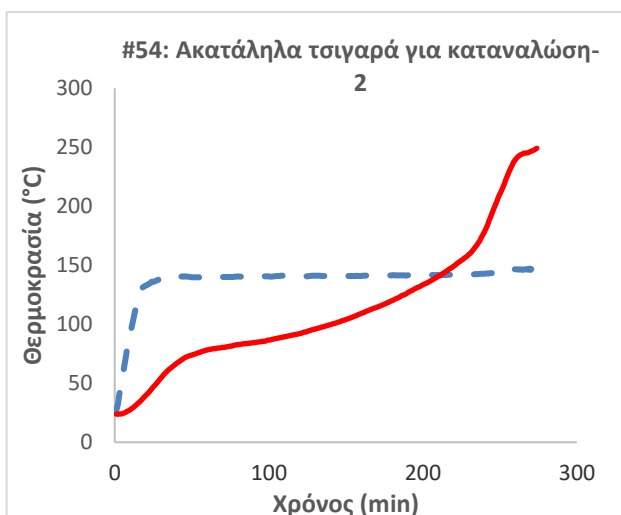
5.3.6 Αποτελέσματα εταιρειών παραγωγής τσιγάρων

Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 και 2 προέρχονται από βιομηχανία παραγωγής τσιγάρων. Ο χρόνος εμφάνισης της αυτοθέρμανσης και για τα δύο απόβλητα είναι παρόμοιος, στα 238 min για το #53 και στα 260 min για το #54.

Οι βασικές χημικές αναλύσεις που έγιναν για το χαρακτηρισμό των απόβλητων επιβεβαιώνουν την οργανική τους φύση και την καταλληλότητά τους για τη μετέπειτα χρήση τους ως στερεά εναλλακτικά καύσιμα. Η δοκιμή της αυτοθέρμανσης και στα δύο απόβλητα έγινε στην κατάσταση του αποβλήτου όπως παραλήφθηκε χωρίς να προηγηθεί προκατεργασία, όπου το αποτέλεσμα της μέτρησης ήταν θετικό.



Σχήμα 5. 57 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #53



Σχήμα 5. 58 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #54

Οι Ramirez et al, 2010 [40] απέδωσαν την αυτοθέρμανση και τη συνακόλουθη αυτανάφλεξη των αγροτικών υλικών σε βιολογικές και χημικές δραστηριότητες που συμβαίνουν κατά την αποθήκευση αυτών των υλικών. Σε περίπτωση που η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος αντίδρασης και του περιβάλλοντος δεν είναι επαρκής, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει περαιτέρω το ρυθμό αυτών των αντιδράσεων και το προϊόν γίνεται όλο και πιο θερμό.

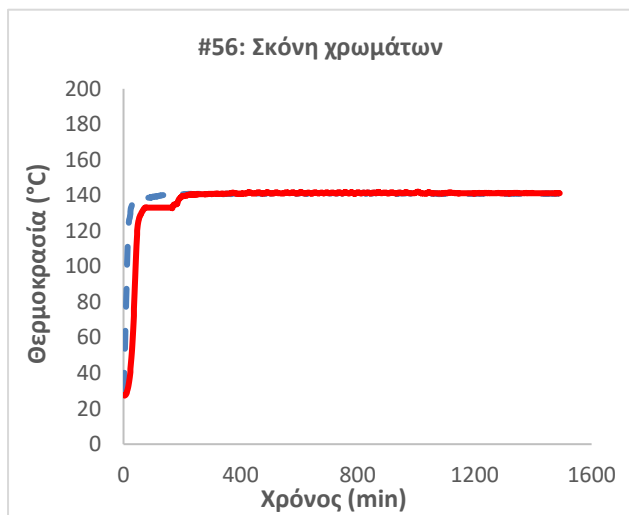
Διάφοροι φυσικοί και χημικοί παράγοντες όπως το διαθέσιμο οξυγόνο, η κοκκομετρία, ο ρυθμός παραγωγής και απαγωγής θερμότητας επηρεάζουν την εκδήλωση της αυτοθέρμανσης και της αυτανάφλεξης. Ο μηχανισμός της εξώθερμης αντίδρασης των άχρηστων τσιγάρων, πιθανώς να ενεργοποιείται λόγω βιολογικών αντιδράσεων που ακολουθούνται από περαιτέρω χημική οξείδωση. Οι αναφορές στη βιβλιογραφία για την αυτοθέρμανση των αποβλήτων καπνού είναι περιορισμένη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, τα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα με EKA 02 03 04 εμφανίζουν τουλάχιστον την HP3 ιδιότητα, οπότε αν και διακινούνται ως απόλυτα μη επικίνδυνα απόβλητα παρουσιάζουν μια από τις 15 επικίνδυνες ιδιότητες, που τα καθιστά επικίνδυνα.

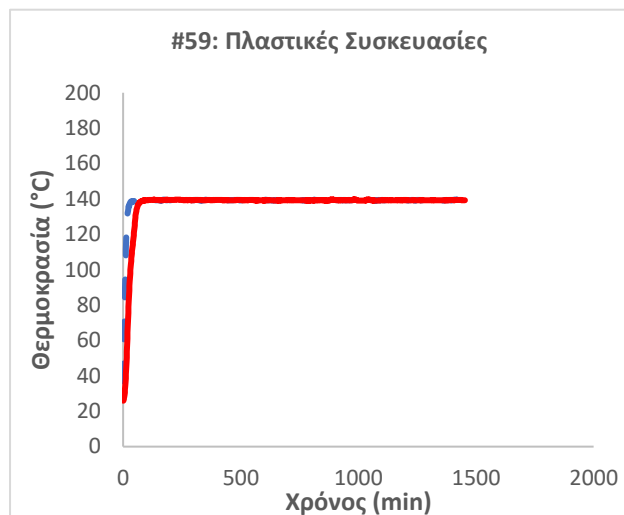
5.3.7 Αποτελέσματα αποβλήτων από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας

Τα απόβλητα από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και συσκευασίας που εξετάστηκαν ως προς την αυτοθέρμανση είναι η σκόνη χρωμάτων (απόβλητο #56), οι πλαστικές συσκευασίες (απόβλητο #59) και η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-10 (απόβλητο #60). Για τις πλαστικές συσκευασίες και τη λάσπη

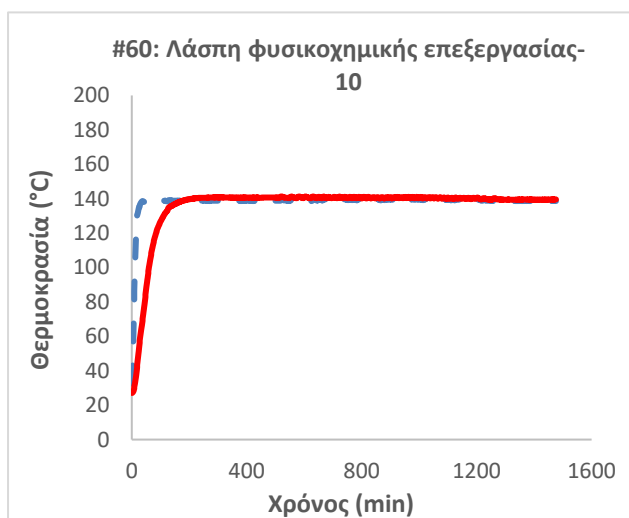
φυσικοχημικής επεξεργασίας-10 χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί τεμαχισμός (< 4 mm) λόγω αρχικού μεγέθους, ενώ στη λάσπη πραγματοποιήθηκε επιπλέον ξήρανση. Η σκόνη χρωμάτων εξετάστηκε στη μορφή που παραλήφθηκε. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.59 έως 5.60 η απόκριση της δοκιμής αυτοθέρμανσης ήταν αρνητική.



Σχήμα 5. 59 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #56



Σχήμα 5. 60 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #59



Σχήμα 5. 61 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #60

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης, η σκόνη χρωμάτων με ΕΚΑ 08 02 01, οι πλαστικές συσκευασίες με ΕΚΑ 15 01 02 και η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας με ΕΚΑ 19 02 05* διακινούνται ως επικίνδυνα, ωστόσο η επικινδυνότητά τους δεν οφείλεται στην αυτοθέρμανση.

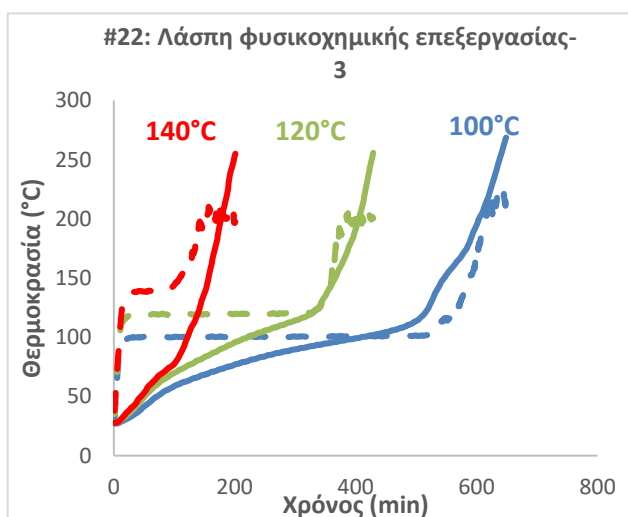
5.4 Παράγοντες που επιδρούν στην αυτοθέρμανση

Με σκοπό να εξεταστούν οι παράγοντες που επιδρούν στην εκδήλωση του φαινομένου ελέγχθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της κοκκομετρίας και της υγρασίας σε ορισμένα από τα εξετασθέντα απόβλητα.

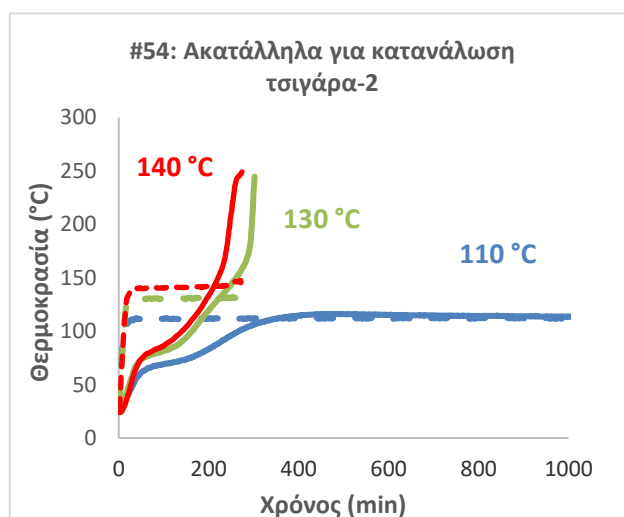
5.4.1 Επίδραση θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην εκδήλωση της αυτοθέρμανσης ενός υλικού. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας σε τρία είδη αποβλήτων.

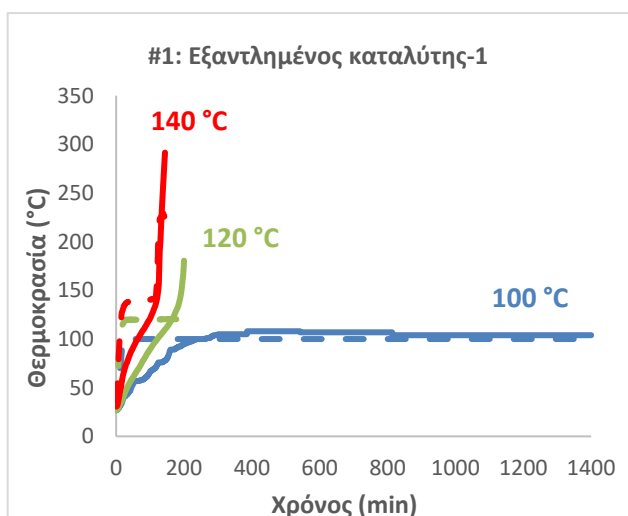
Για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 (Σχήμα 5.62) φαίνεται ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας μειώνεται ο χρόνος εκδήλωσης του φαινομένου. Συγκεκριμένα, όταν η θερμοκρασία είναι 140 °C, 120 °C και 100 °C, ο αντίστοιχος χρόνος που απαιτείται για την εκδήλωση του φαινομένου είναι 201, 429 και 649 min.



Σχήμα 5. 62 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #22



Σχήμα 5. 63 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #54



Σχήμα 5. 64 Αυτοθέρμανση αποβλήτου #1

Το γεγονός ότι η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 παρουσιάζει θετικό αποτέλεσμα ως προς την αυτοθέρμανση και στις τρεις θερμοκρασίες που ελέγχθηκαν, καθιστά το απόβλητο «προβληματικό» για την

αξιοποίησή του ως εναλλακτικό καύσιμο, αφού μπορεί να πυροδοτήσει μια σειρά αντιδράσεων που μπορεί να καταλήξουν σε φωτιά.

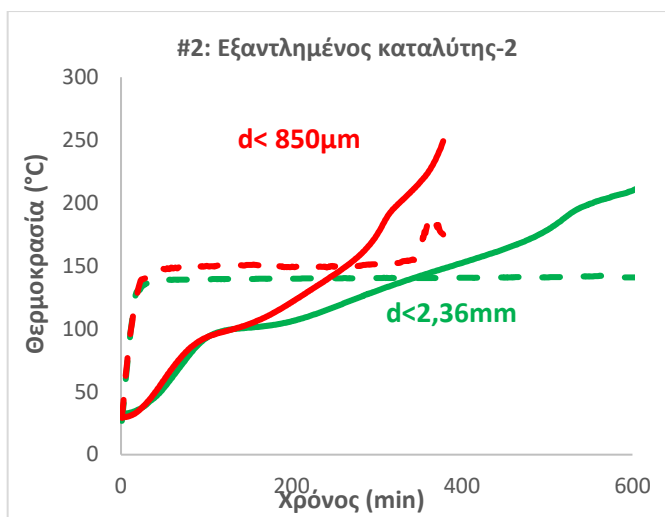
Θέματα ασφάλειας προκύπτουν και για τα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα-2, αφού η απόκριση του πειράματος αυτοθέρμανσης στους 140 °C και 130 °C ήταν θετική (Σχήμα 5.63). Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την εκδήλωση του φαινομένου ήταν 260 και 295 min αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση, λόγω της ξεκάθαρα οργανικής φύσης του αποβλήτου, η αξιοποίησή του ως εναλλακτικό καύσιμο είναι αναπόφευκτη. Τα ακατάλληλα τσιγάρα εμπίπτουν στη γενική κατηγορία αποβλήτων βιομάζας. Μεταξύ των εναλλακτικών της αξιοποίησης των προϊόντων βιομάζας, η προοπτική της αποτέφρωσης φαίνεται να κερδίζει έδαφος. Παραδείγματα βιομάζας είναι: η λάσπη βιολογικού καθαρισμού, τα wood pellets, RDF, plastic fuels κ.α. Στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί θέματα αυτοθέρμανσης σε υλικά βιομάζας. [147]

Αναφορικά με τον εξαντλημένο καταλύτη-1, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.64, το αποτέλεσμα της δοκιμής αυτοθέρμανσης στους 140 °C και 120 °C ήταν θετικό. Ο χρόνος που χρειάστηκε για την εκδήλωση του φαινομένου ήταν 143 και 200 min, αντίστοιχα. Από τα τρία απόβλητα που εξετάστηκαν, γίνεται σαφές ότι μόνο η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 αυτοθερμαίνεται στους 100 °C. Για τα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα-2 και τον εξαντλημένο καταλύτη-1 στους 110°C και 100°C δεν υπήρχε συσσώρευση θερμότητας. Τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα τρία είδη αποβλήτων που εξετάστηκαν, επιβεβαιώνουν ότι αυξανόμενη της θερμοκρασίας μειώνεται ο χρόνος εκδήλωσης του φαινομένου.

5.4.2. Επίδραση κοκκομετρίας

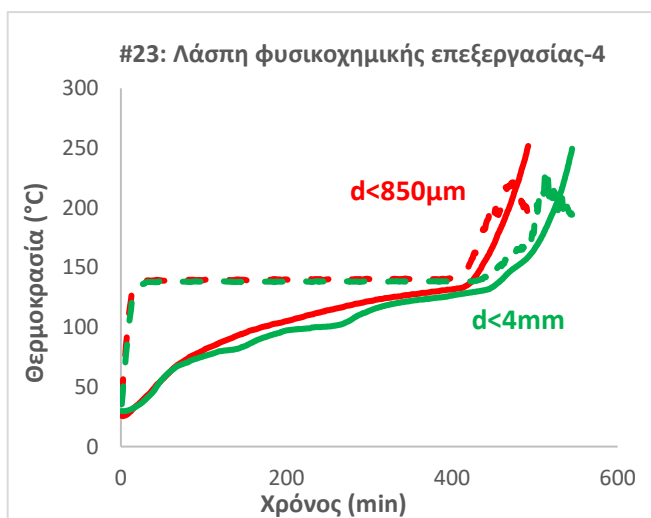
Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην εκδήλωση της αυτοθέρμανσης ενός υλικού. Ο ρυθμός οξειδωσης εξαρτάται από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου και η επιφάνεια αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση της κοκκομετρίας σε τρία είδη αποβλήτων.

Για τον εξαντλημένο καταλύτη-2 σημειώνεται αυτοθέρμανση στις 9 h (561 min) με μέγιστη θερμοκρασία τους 216 °C στη μορφή που παραλήφθηκε ($d < 2,36$ mm), ενώ για το λειοτριβημένο υλικό ($d < 850$ μm) πραγματοποιείται στις 6 h (373 min) και η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 250 °C. Ο ρυθμός της αυτοθέρμανσης ο οποίος αποτελεί την κλίση της ευθείας των διαγραμμάτων για το χρονικό διάστημα μεταξύ του σημείου που το δείγμα ξεπερνά τη θερμοκρασία του φούρνου μέχρι την αυτοθέρμανση, είναι 0,799 °C/min για το λεπτόκοκκο και 0,291 °C/min για το χονδρόκοκκο καταλύτη. Επομένως, η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το ρυθμό αυτοθέρμανσης. Με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, η ελεύθερη επιφάνεια και τα κενά μεταξύ των σωματιδίων αυξάνονται, με αποτέλεσμα να ευνοείται η οξείδωση και κατά συνέπεια η αυτοθέρμανση να γίνεται ευκολότερη. [148] Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων για την επίδραση υγρασίας και τη σταθεροποίηση του αποβλήτου χρησιμοποιείται λειοτριβημένο υλικό ως η χειρότερη εκδοχή (worst-case scenario) για την πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου της αυτοθέρμανσης.

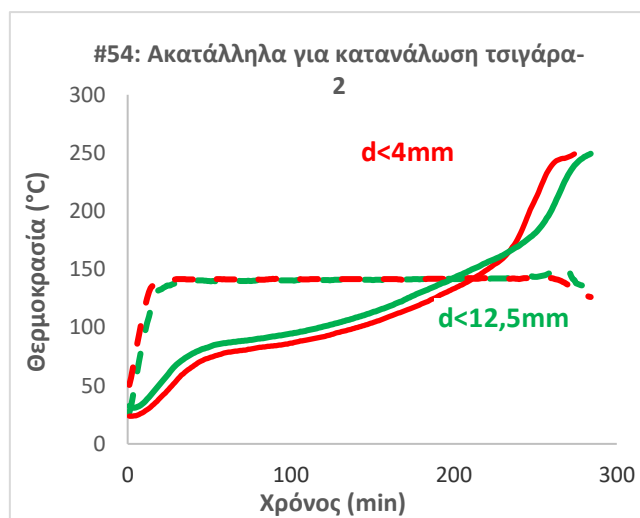


Σχήμα 5. 65 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #2

Η ίδια τάση φαίνεται να υπάρχει για τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2, καθώς το φαινόμενο της αυτοθέρμανσης στο απόβλητο όπως παραλήφθηκε ($d < 12,5 \text{ mm}$) συνέβη με 13 min καθυστέρηση σε σύγκριση με το τεμαχισμένο δείγμα ($d < 4 \text{ mm}$). Οι Della Zassa et al, 2019 μελέτησαν την επίδραση της κοκκομετρίας της λυματολάσπης από μονάδα επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων αποδεικνύοντας ότι η αυτοθέρμανση καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητες του αποβλήτου, καθώς σε λειοτριβημένο δείγμα η εκδήλωση του φαινομένου ήταν πιο γρήγορη και έντονη συγκριτικά με το δείγμα σε μορφή pellet.[44]



Σχήμα 5. 66 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #23



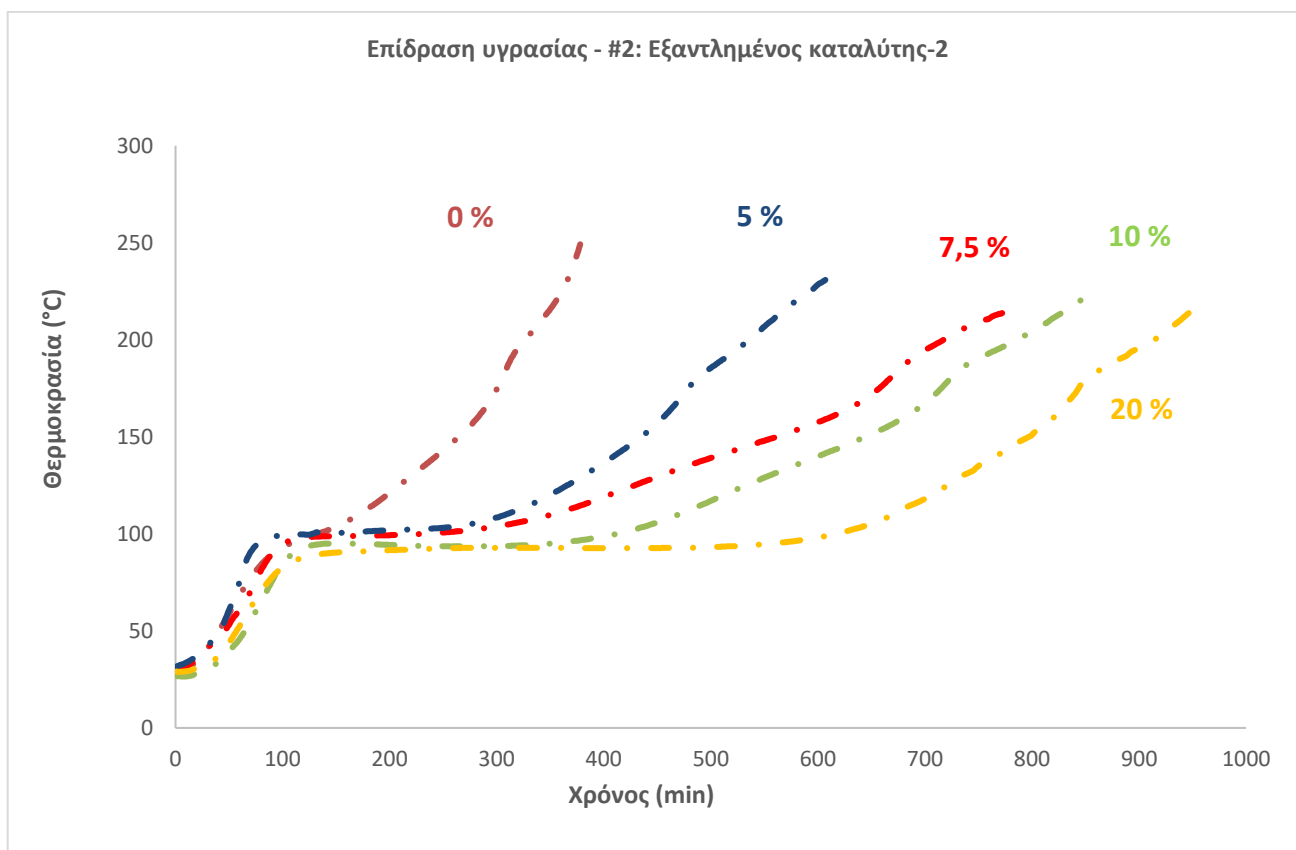
Σχήμα 5. 67 Επίδραση κοκκομετρίας αποβλήτου #54

Τέλος, στην περίπτωση της λάσπης φυσικοχημικής επεξεργασίας-4 επιβεβαιώθηκε επίσης ότι μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται ο ρυθμός οξειδωσης. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι στην μορφή που παραλήφθηκε το απόβλητο ($d < 4 \text{ mm}$) σημειώνεται αυτοθέρμανση στα 546 min ενώ στο απόβλητο μικρότερης κοκκομετρίας ($d < 850 \mu\text{m}$) πραγματοποιείται στα 492 min.

5.4.3. Επίδραση υγρασίας

Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της υγρασίας σε ότι αφορά στην αυτοθέρμανση, σε δείγματα εξαντλημένου καταλύτη-2 προστέθηκε νερό σε μορφή εκνεφώματος (spraying). Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν για τρεις μέρες σε ερμητικά κλειστά γυάλινα δοχεία με σκοπό να διαχυθεί η υγρασία σε όλη τη μάζα των δειγμάτων. Συνολικά παρασκευάστηκαν πέντε μίγματα με 0 %, 5 %, 7,5 %, 10 % και 20 % υγρασία. Το δείγμα πριν την τελική τοποθέτησή του στο φούρνο ανακινούταν.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.68 ο χρόνος επαγωγής για την εκδήλωση της αυτοθέρμανσης εξαρτάται από την περιεχόμενη υγρασία. Με αύξηση του ποσοστού της υγρασίας παρατηρείται αύξηση στο χρόνο εμφάνισης της αυτοθέρμανσης. Για παράδειγμα, το δείγμα με 20 % υγρασία εμφανίζει αυτοθέρμανση 926 min μετά την έναρξη του πειράματος, ενώ στο δείγμα μηδενικής υγρασίας παρατηρείται αυτοθέρμανση 326 min μετά την έναρξη του πειράματος.



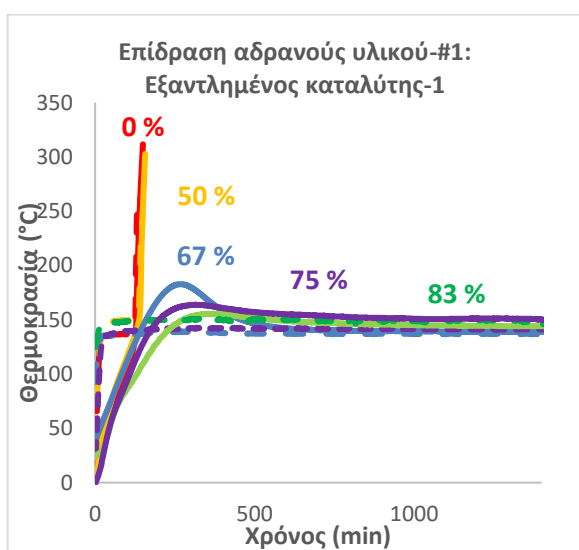
Σχήμα 5. 68 Επίδραση υγρασίας στην αυτοθέρμανση

Η δράση της υγρασίας είναι ανασταλτική αλλά δεν εμποδίζει την εμφάνιση του φαινομένου καθώς σε όλες τις αναλογίες δείγματος και νερού πραγματοποιείται αυτοθέρμανση. Το νερό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο για την αναστολή του φαινομένου. Αυτό το εύρημα έρχεται σε συμφωνία με τη μελέτη του van Blijderveen, ο οποίος μελέτησε την επίδραση της υγρασίας σε σχέση με τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης σε υλικά βιομάζας, καταλήγοντας στο ίδιο συμπέρασμα με την παρούσα εργασία, δηλαδή ότι η υγρασία αλλάζει μόνο το χρόνο επαγωγής του φαινομένου. [149]

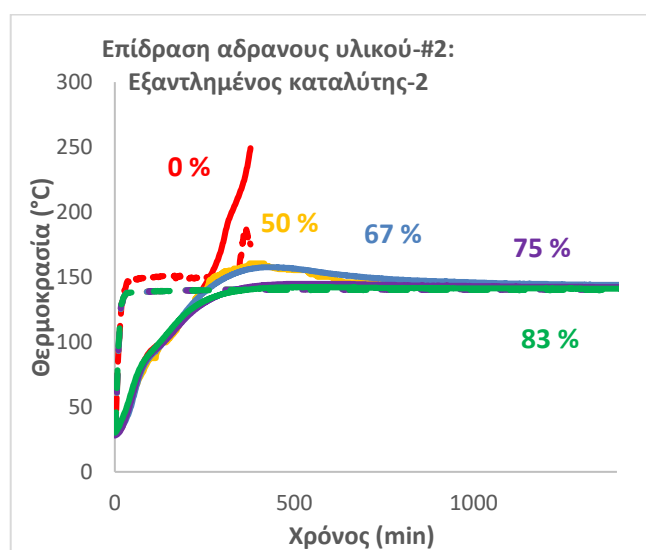
5.4.4 Επίδραση αδρανούς υλικού

Για την αξιοποίηση ενός αποβλήτου μπορεί η θερμοδική αξία να είναι ένα πρώτο κριτήριο κατηγοριοποίησης ως εναλλακτικό καύσιμο αλλά δεν είναι το μοναδικό. Μία ακόμη παράμετρος που εξετάζεται σε αυτές τις περιπτώσεις είναι τα θέματα ασφάλειας που μπορεί να προκύψουν κατά την επεξεργασία των αποβλήτων.

Λαμβάνοντας υπόψη την ανόργανη φύση και τη θετική απόκριση της αυτοθέρμανσης των εξαντλημένων καταλυτών-1 και 2, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση αδρανούς προσθέτου ως προς την αυτοθέρμανση. Για αυτόν το λόγο, παρασκευάστηκαν μίγματα του αδρανούς προσθέτου (χώμα) με τους εξαντλημένους καταλύτες σε αναλογίες 50 %, 67 %, 75 % και 83 %, Σχήματα 5.69 και 5.70.



Σχήμα 5. 69 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #1



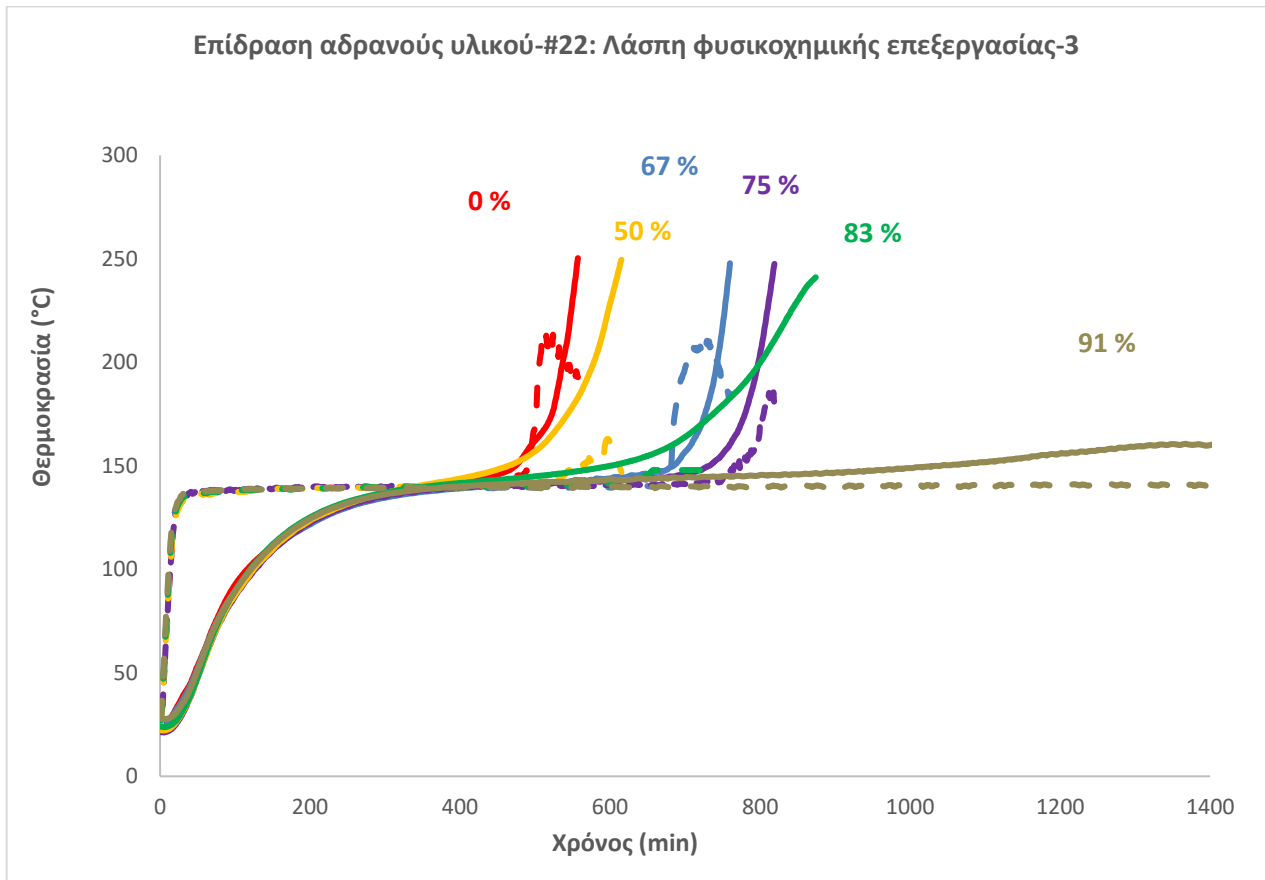
Σχήμα 5. 70 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #2

Σε ότι αφορά στη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3, η περιεκτικότητα TOC σε ξηρή βάση είναι υψηλή (46,7%) και αυτό αποτελεί ένδειξη οργανικής φύσης του αποβλήτου, όμως η συμπεριφορά αυτοθέρμανσης του υλικού είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας απόφασης για τη μετέπειτα επεξεργασία του. Η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3 παρουσιάζει θετικό αποτέλεσμα ως προς την αυτοθέρμανση και στις τρεις θερμοκρασίες που ελέγχθηκε και ως εκ τούτου το απόβλητο καθίσταται «προβληματικό» για την αξιοποίησή του ως εναλλακτικό καύσιμο, αφού μπορεί να πυροδοτήσει μια σειρά αντιδράσεων που μπορεί να καταλήξουν σε φωτιά. Για αυτό το λόγο, παρασκευάστηκαν μίγματα του αδρανούς προσθέτου σε αναλογίες 50%, 67%, 75%, 83% και 91%, Διάγραμμα 5.68.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, αυξάνοντας το ποσοστό προσθήκης του αδρανούς υλικού μειώνεται η θερμοκρασία στο κέντρο των μιγμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί το αδρανές πρόσθετο απορροφά την ενέργεια που απελευθερώνεται από την αυτοθέρμανση των υλικών.

Σε ότι αφορά στη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας, από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται σαφές ότι για την αδρανοποίηση του αποβλήτου απαιτείται μεγαλύτερη προσθήκη αδρανούς προσθέτου, το οποίο θεωρείται αναμενόμενο λόγω της εξώθερμης συμπεριφοράς του αποβλήτου στους 100 °C. Επιπλέον, η επίδραση του αδρανούς προσθέτου φαίνεται να έχει κατασταλτική δράση και στους δύο εξαντλημένους καταλύτες.[147] Σε αντίστοιχα συμπεράσματα έχει καταλήξει και ο van Blijderveen, αποδεικνύοντας ότι η

προσθήκη πέτρας σε δείγματα βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας αυτανάφλεξης.[149]



Σχήμα 5. 71 Επίδραση αδρανούς υλικού αποβλήτου #22

5.5 Συμπεράσματα 5^{ου} Κεφαλαίου

Η μελέτη αυτοθέρμανσης των αποβλήτων εξυπηρέτησε το βασικό στόχο της παρούσας εργασίας που ήταν αφενός η δημιουργία μιας πιλοτικής βάσης-εργαλείου, αφετέρου η μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην εκδήλωση του φαινομένου. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτοθέρμανσης των 53 μεμονωμένων βιομηχανικών & αστικών αποβλήτων, ο κωδικός ΕΚΑ και ο τύπος καταχώρισης τους.

Πίνακας 5. 1 Αυτοθέρμανση αποβλήτων ανά ΕΚΑ και τύπο καταχώρισης 53 βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, όπου Ar: As received, Sr: size reduction και D: drying

Απόβλητο	Είδος Αποβλήτου	ΕΚΑ	Τύπος Καταχώρισης	Αποτέλεσμα Αυτοθέρμανσης	Προεπεξεργασία
#1	Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#2	Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#3	Εξαντλημένος καταλύτης-3	16 08 07*	ΜΗ	Αρνητικό	Ar
#4	Εξαντλημένος καταλύτης-4	16 08 07*	ΜΗ	Θετικό	Sr<4mm
#5	Εξαντλημένος καταλύτης-5	16 08 07*	ΜΗ	Αρνητικό	Ar
#6	Εξαντλημένος καταλύτης-6	16 08 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#7	Εξαντλημένος καταλύτης-7	16 08 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#8	Εξαντλημένος καταλύτης-8	16 08 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#9	Εξαντλημένος καταλύτης-9	16 08 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#10	Εξαντλημένος καταλύτης-10	16 08 07*	ΜΗ	Αρνητικό	Ar
#11	Εξαντλημένος καταλύτης-11	16 08 07*	ΜΗ	Αρνητικό	Sr<4mm
#12	Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-1	06 06 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#13	Απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες θειούχες ενώσεις-2	06 06 02*	ΜΗ	Θετικό	Ar
#14	Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	ΑΗ	Θετικό	Ar
#15	Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	ΑΗ	Αρνητικό	Ar
#16	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-1	19 02 05*	ΜΗ	Αρνητικό	Ar
#17	Λάσπες βιολογικής επεξεργασίας	19 08 11*	ΜΗ	Αρνητικό	Ar
#18	Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων-1	07 01 08*	ΑΗ	Θετικό	Ar
#19	Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα & κατάλοιπα αντιδράσεων-2	07 01 08*	ΑΗ	Αρνητικό	Ar
#20	Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	ΜΗ	Αρνητικό	Drying
#21	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-2	19 02 05*	ΜΗ	Θετικό	D+Sr<4mm
#22	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-3	19 02 05*	ΜΗ	Θετικό	D+Sr<4mm
#23	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	ΜΗ	Θετικό	D+Sr<4mm

Απόβλητο	Είδος Αποβλήτου	ΕΚΑ	Τύπος Καταχώρισης	Αποτέλεσμα Αυτοθέρμανσης	Προεπεξεργασία
#24	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#25	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#26	Απόβλητα φίλτρων-1	15 02 02*	MH	Θετικό	Ar
#27	Απόβλητα φίλτρων-2	15 02 02*	MH	Αρνητικό	Ar
#28	Απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης	15 02 02*	MH	Θετικό	Sr<4mm
#29	Απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης	15 02 02*	MH	Θετικό	Sr<4mm
#30	Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	MH	Αρνητικό	Sr<4mm
#32	Σκόνη επεξεργασίας αερίων-1	10 03 23*	MH	Αρνητικό	Ar
#34	Απόβλητα λείανσης μετάλλων	12 01 20*	MH	Αρνητικό	Ar
#35	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#36	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-8	19 02 05*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#37	Refuse derived fuel-2	19 12 10	ANH	Αρνητικό	Sr<4mm
#38	Refuse derived fuel-2	19 12 10	ANH	Αρνητικό	Sr<4mm
#39	Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	MH	Αρνητικό	Ar
#41	Πριονίδι-1	03 01 04*	MH	Αρνητικό	Ar
#42	Πριονίδι-2	03 01 04*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#43	Πριονίδι-3	03 01 04*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm
#44	Ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού	19 08 05	ANH	Θετικό	Ar
#45	Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	MNH	Αρνητικό	Ar
#46	Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	MH	Αρνητικό	Ar
#47	Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	MH	Αρνητικό	Ar
#50	Ρυπασμένη ξυλεία με κρεόσωτο	17 02 04*	MH	Αρνητικό	Sr<4mm
#51	Ιπτάμενη τέφρα	10 01 04*	AH	Αρνητικό	Ar
#52	Λεβητόλιθος	10 01 04*	AH	Αρνητικό	Sr<4mm
#53	Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	ANH	Θετικό	Ar
#54	Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2	02 03 04	ANH	Θετικό	Ar
#55	Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	ANH	Αρνητικό	Ar
#56	Σκόνη χρωμάτων	08 02 01	ANH	Αρνητικό	Ar
#59	Πλαστικές συσκευασίες	15 01 02	MNH	Αρνητικό	Sr<4mm
#60	Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -10	19 02 05*	MH	Αρνητικό	D+Sr<4mm

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- a. **Έλεγχος επικινδυνότητας ανεξαρτήτως τύπου καταχώρισης:** Το 83% των αποβλήτων που εξετάστηκαν διακινείται ήδη με ΕΚΑ επικινδύνων και μόλις εννέα από αυτά διακινούνται με κωδικό ΕΚΑ που αντιστοιχεί σε απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνων αποβλήτων (ANH – Absolute Non Hazardous) ή κατοπτρική καταχώριση μη επικινδύνων αποβλήτων (MNH – Mirror Non Hazardous). Ωστόσο, απόβλητα με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου όπως η ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση έδωσαν θετικό αποτέλεσμα ως προς την αυτοθέρμανση. Το γεγονός αυτό, τα καθιστά επικίνδυνα αφού αποδεδειγμένα εμφανίζουν τουλάχιστον μία από τις δεκαπέντε επικίνδυνες ιδιότητες που ορίζει η Οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα (**Waste Framework Directive**), επηρεάζοντας τις υποχρεώσεις του κατόχου των αποβλήτων στο πλαίσιο της συνολικής διαχείρισης των αποβλήτων όπως τη σήμανση, τη μεταφορά αλλά και τους διαθέσιμους τρόπους επεξεργασίας. Επιπλέον, παρόμοια συμπεριφορά έχουν το RDF και το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων-απόβλητα που διακινούνται ως ANH- καθώς παρουσίασαν συσσώρευση θερμότητας στο εσωτερικό τους, αν και το αποτέλεσμα της δοκιμής αυτοθέρμανσης ήταν αρνητικό. Συνεπώς, ερωτήματα δημιουργούνται σε σχέση με τον τρόπο αποθήκευσής τους και τα αντίστοιχα μέτρα προστασίας που πρέπει να λαμβάνονται για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η νομοθεσία επιτρέπει τη μη περαιτέρω αξιολόγηση των ANH καταχωρήσεων, ωστόσο για λόγους ασφάλειας προτείνεται η τεκμηριωμένη χρήση των ANH καταχωρήσεων και η επαναξιολόγηση των τύπων καταχώρισης.
- b. **Απόβλητα διυλιστηρίου:** Θετικό ήταν το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης για 11 απόβλητα με απόλυτη και κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου, γεγονός που αποδεικνύει ότι ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα. Για τα απόβλητα που ήταν τεχνικά εφικτός ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης με XRD, αποδείχθηκε ότι η αυτοθέρμανση συνδέεται με την παρουσία ουσιών όπως ο τριλιθίτης, ο πυροτίτης, καθώς και μεταβατικών μετάλλων όπως το νικέλιο. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε θείο επηρεάζει το χρόνο οξειδωσης, δηλαδή τα απόβλητα με υψηλό ποσοστό θείου οξειδώνονται γρηγορότερα. Εκτιμάται ότι η αυτοθέρμανση οφείλεται στη χημική οξείδωση των θειούχων ενώσεων.
- c. **Απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου:** Το αποτέλεσμα της δοκιμής αυτοθέρμανσης ήταν θετικό για έξι απόβλητα από τη βιομηχανία έλασης και επεξεργασίας αλουμινίου με κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου, επιβεβαιώνοντας την ταξινόμησή τους. Το κοινό χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι η παρουσία λιπαντικών που χρησιμοποιούνται κατά την έλαση και το φινίρισμα φύλλων αλουμινίου (Παράγραφος 3.2.2.1-3.2.2.3). Συγκεκριμένα, για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4/#23, τα απόβλητα φίλτρων-1/ #26 και τα απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης/#28, ανιχνεύθηκαν υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους, εστέρες και λιπαρά οξέα, δηλαδή ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα λίπανσης. Για αυτή την κατηγορία αποβλήτων εκτιμάται ότι η οξείδωση υδρογονανθράκων χαμηλής πτητικότητας και υψηλού σημείου ανάφλεξης είναι ο μηχανισμός αυτοθέρμανσης (Παράγραφος 5.3.2.2)
- d. **Επίδραση της θερμοκρασίας:** Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρία επίπεδα θερμοκρασίας εντός του θερμοκρασιακού εύρους 100 °C έως 140 °C, για τον εξαντλημένο καταλύτη-1/#1, τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3/#22 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2/#54. Σε όλα τα

υποστρώματα διαφορετικής προέλευσης παρατηρήθηκε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας μειώνεται ο χρόνος εκδήλωσης του φαινομένου αυτοθέρμανσης. Η θερμοκρασία, όπως είναι αναμενόμενο, επηρεάζει το ρυθμό εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης, εμφανίζοντας το μέγιστο ρυθμό σε όλα τα απόβλητα στους 140 °C.

- e. **Επίδραση της κοκκομετρίας:** Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τον εξαντλημένο καταλύτη-2/#2, τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4/#23 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-2/#54, στη μορφή που παραλήφθηκαν και μετά από λειοτριβήση ή τεμαχισμό τους. Ο χρόνος εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης για τα τεμαχισμένα-λειοτριβημένα απόβλητα ήταν μικρότερος και στα τρία απόβλητα, συγκριτικά με το χρόνο που απαιτήθηκε για την αυτοθέρμανση των αποβλήτων στη μορφή που παραλήφθηκαν. Συνεπώς, όπως και αναμενόταν η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το ρυθμό αυτοθέρμανσης.
- f. **Επίδραση της υγρασίας:** Από τα πειράματα αυτοθέρμανσης του εξαντλημένου καταλύτη-2 με περιεχόμενη υγρασία 0 %, 5 %, 7,5 %, 10 % και 20 %, φάνηκε ότι η υγρασία έχει ανασταλτική δράση, επηρεάζοντας το χρόνο εμφάνισης του φαινομένου. Συνεπώς, η συνθήκη αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για θέματα αποθήκευσης αυτοθερμαινόμενων αποβλήτων, καθώς με τη διαβροχή δεν επιτυγχάνεται η πλήρης καταστολή του φαινομένου.
- g. **Επίδραση αδρανούς υλικού:** Για τους εξαντλημένους καταλύτες-1 και 2, καθώς και για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-3, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταστολής της αυτοθέρμανσης με προσθήκη αδρανούς υλικού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών ήταν ενθαρρυντικά, καθώς η προσθήκη αδρανούς υλικού φαίνεται ότι αντιμετωπίζει το πρόβλημα της αυτοθέρμανσης και άρα της ασφάλειας αυτών των αποβλήτων. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η προσθήκη επηρεάζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αποβλήτων, όπως είναι η θερμογόνος δύναμη, και κατά επέκταση τη μετέπειτα αξιοποίησή τους.

Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα Έκλυσης αερίων & Αντιδρασιμότητας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων

6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η διερεύνηση της αντιδρασιμότητας 24 βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, κατά την επαφή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού παραγόμενου όγκου αερίων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των παραγόμενων αερίων βασίστηκε στις οδηγίες του UN N.5 test, Παράγραφος 3.3.13.

Βασικός στόχος των πειραμάτων ήταν η εκτίμηση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που μπορεί να προκύψουν από την ανάμιξη αποβλήτων με διαλύματα διαφορετικού pH. Η πληροφορία αυτή είναι σημαντική για μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, καθώς ζητήματα ασφάλειας της εγκατάστασης ή προβλήματα στον εξοπλισμό της μπορούν να αποφευχθούν.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίζονται σε τρεις φάσεις και δύο κύκλους. Στην πρώτη φάση που αφορά στο screening test, γίνεται οπτικός έλεγχος της αντιδρασιμότητας των αποβλήτων. Στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται ποιοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων, ενώ τρίτη φάση έχει στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό των εκλυόμενων αερίων.

Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, τα αποτελέσματα των πειραμάτων αντιδρασιμότητας, τα είδη των αερίων που εκλύθηκαν, τα αποτελέσματα με τον παραγόμενο όγκο αερίου, η ταξινόμηση των αποβλήτων ως HP3 ή HP12. Στην συνέχεια εξάγονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

6.2 Μεθοδολογία

Η πειραματική μεθοδολογία αποτελείται από τρεις φάσεις, όπου στην πρώτη φάση ελέγχεται η αντιδρασιμότητα των αποβλήτων, στη δεύτερη γίνεται ποιοτική ανίχνευση των αερίων που εκλύονται και στην τρίτη φάση προσδιορίζεται ποσοτικά ο εκλυόμενος όγκος. Αρχικά διεξήχθησαν τα προκαταρκτικά πειράματα αντιδρασιμότητας με την πειραματική διάταξη που περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.3.13.1 σε όλα τα απόβλητα του Πίνακα 6.1. Σκοπός της συγκεκριμένης φάσης ήταν η επιβεβαίωση ή μη, παραμέτρων όπως η παραγωγή θερμότητας, η παραγωγή αερίων, ο πολυμερισμός, ο αφρισμός κτλ.. Στη συνέχεια εκτιμήθηκε το είδος των αερίων που παρήχθησαν από τις αντιδράσεις και τέλος, ποσοτικοποιήθηκε ο συνολικός παραχθείς όγκος των αερίων με τη συνδεσμολογία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.3.13.3. Τα πειράματα της δεύτερης και τρίτης φάσης έγιναν στους 20 °C ± 2 °C (πρώτος κύκλος) και στους 35°C ± 2 °C (δεύτερος κύκλος). Η επιλογή των συγκεκριμένων θερμοκρασιών έγινε γιατί αφενός οι δοκιμές που χρησιμοποιούνται για την ταξινόμηση των ουσιών, UN N.5 test και A.12, γίνονται στους 20 °C ± 2 °C και από την άλλη οι 35 °C ± 2°C είναι μια θερμοκρασία στην οποία πιθανώς να εκτεθούν τα απόβλητα σε εγκαταστάσεις χωρών με θερμό κλίμα, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

Τα απόβλητα τα οποία κατά την ανάμιξή τους με H₂O, στους 20°C ± 2°C, εκλύουν εύφλεκτα αέρια με ρυθμό μεγαλύτερο ή ίσο με 1 L/(kg·h), ταξινομούνται ως επικίνδυνα σύμφωνα με την HP3.[5] Ωστόσο, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής συμπεράσματα ως προς την ευφλεκτότητα εξάγονται και για την επίδραση διαλύματος HCl, CH₃COOH και NaOH 1M στα απόβλητα που εξετάστηκαν. Ως προς το είδος των εύφλεκτων

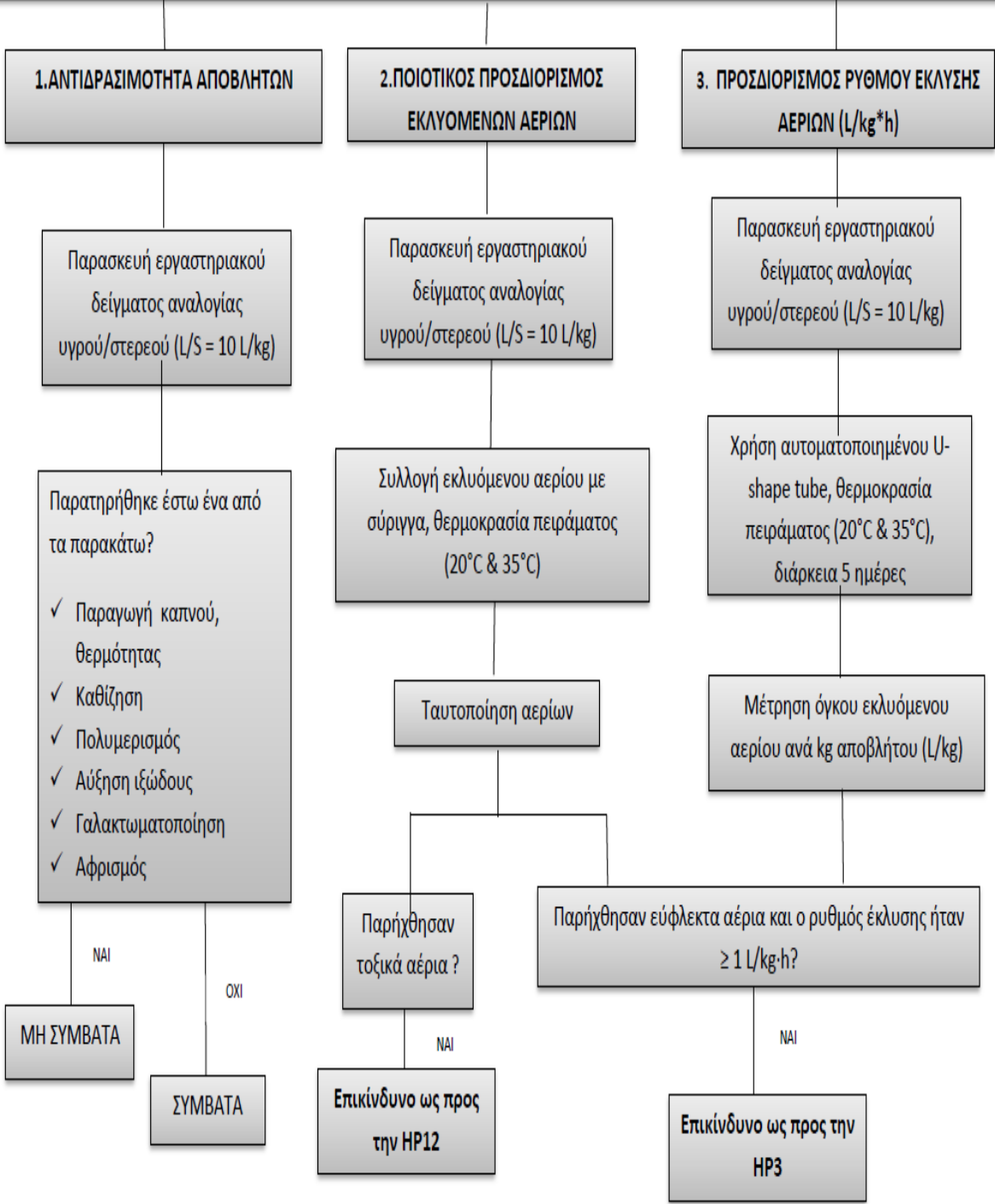
αερίων ελέγχθηκε η παρουσία υδρογόνου – H₂, αερίων που παρουσιάζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα – LEL (Lower Explosive Limits), μονοξειδίου του άνθρακα – CO, αμμωνίας – NH₃ και υδρόθειου – H₂S.

Σε ότι αφορά στην ιδιότητα επικινδυνότητας HP12, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στη νομοθεσία ως προς το ρυθμό έκλυσης τοξικών αερίων. Η νομοθεσία των αποβλήτων προβλέπει ότι απόβλητα που κατά την ανάμιξή τους με νερό ή HCl (1M) απελευθερώνουν τοξικά αέρια, ταξινομούνται ως επικίνδυνα σύμφωνα με την HP12. Το είδος των τοξικών αερίων περιλαμβάνει τουλάχιστον τα παρακάτω αέρια: NH₃, HF, H₂S, CS₂, SO₂, Cl₂, NO₂, HCN, PH₃. [5] Εν προκειμένω, ελέγχθηκε η παρουσία CO, NH₃, H₂S και Cl₂ που προκύπτει κατά την ανάμιξη του αποβλήτου με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M. Ως επικίνδυνα με την HP12 ταξινομήθηκαν τα απόβλητα που παρήγαγαν κάποιο από τα υπό εξέταση αέρια, ανεξαρτήτως από το ρυθμό έκλυσης και το είδος του υγρού ανάμιξης.

Επιπλέον, τα απόβλητα των οποίων ο ρυθμός έκλυσης αερίων υπερβαίνει το 1 L/(kg·h) εντός των 7 πρώτων ωρών του πειράματος, παρουσιάζονται σε σχετικό διάγραμμα. Τέλος, για τα απόβλητα που αντέδρασαν με το νερό ή το HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της συνακόλουθης επικινδυνότητάς τους, με τον ΕΚΑ που διακινούνται.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται για την εκτίμηση της αντιδρασιμότητας των αποβλήτων κατά την επαφή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH.

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ & ΕΚΛΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ,
κατά την επαφή αποβλήτων με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M**



Σχήμα 6. 1 Διαδικασία εκτίμησης αντιδρασιμότητας αποβλήτων και έκλυσης αερίων αποβλήτων κατά την ανάμιξή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH.

6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων αντιδρασιμότητας

Ο προκαταρκτικός έλεγχος συμβατότητας αποσκοπούσε στην αξιολόγηση της αντιδρασιμότητας των προς μελέτη αποβλήτων με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M. Για το σκοπό της παρούσας εργασίας σημαντική θεωρείται η αύξηση της θερμοκρασίας, όταν αυτή υπερβαίνει τους 2°C, από την ανάμειξη των αποβλήτων με τα υπό εξέταση αντιδραστήρια. Σε καμία δοκιμή δεν παρατηρήθηκε βίαιη αντίδραση και η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αμελητέα στις περισσότερες περιπτώσεις. Ωστόσο, σε έξι απόβλητα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας των αποβλήτων, κυρίως λόγω της επίδρασης του διαλύματος HCl & CH₃COOH. Η αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία των διαλυμάτων HCl & CH₃COOH για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4/#23 (CaO: 33,5 % κ.β.) και τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6/#25 (CaO: 34,5 % κ.β.), τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων/#46 (CaO: 33,1 % κ.β.) και τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2/#33 (CaO: 3,69 % κ.β.) πιθανώς να οφείλεται στην εξουδετέρωση των ανθρακικών που υπάρχουν στα απόβλητα. Τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών/#57 παρουσιάζουν ενδιαφέρον καθώς αντέδρασαν με όλα τα αντιδραστήρια και ειδικά στην περίπτωση του διαλύματος NaOH η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 6 °C. Πιθανώς αυτό να οφείλεται στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων, οι οποίοι μπορεί να είναι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, γλυκόλες, γλυκολαιθέρες και γλυκολαιθεροεστέρες [119] ουσίες που αντιδρούν με ανόργανα οξέα (HCl), οργανικά οξέα (CH₃COOH) και καυστικά διαλύματα (NaOH), παράγοντας θερμότητα και καπνό.[150] Η επίδραση του διαλύματος NaOH ήταν σημαντική και στην περίπτωση του ζυμώσιμου κλάσματος αστικών αποβλήτων, καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 2 °C. Επιπλέον, κατά την αξιολόγηση των ευρημάτων πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα και φαινόμενα επίδρασης μάζας των αντιδρώντων δεν λήφθηκαν υπόψη.

Τα σημαντικότερα ευρήματα από τις αντιδράσεις των αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Σε πάνω από τα μισά απόβλητα παρατηρήθηκε αφρισμός και παραγωγή καπνού, τα οποία πιθανώς να συνδέονται με αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Μερικά λεπτά μετά από την εισαγωγή των αντιδραστηρίων, ο αφρισμός και η παραγωγή καπνού σταματούσε. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κανένα απόβλητο δεν παρατηρήθηκε πολυμερισμός, αύξηση ιξώδους, γαλακτωματοποίηση, διόγκωση ή στερεοποίηση.

Πίνακας 6. 1 Πίνακας αντιδρασιμότητας αποβλήτων κατά την ανάμειξη τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH

Είδος αποβλήτου	EKA	H ₂ O	HCl (1M)	CH ₃ COOH (1M)	NaOH (1M)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	μη αναμίξιμο	μη αναμίξιμο	μη αναμίξιμο	μη αναμίξιμο
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*	επίπλευση, μη αναμίξιμο	επίπλευση, μη αναμίξιμο	επίπλευση, μη αναμίξιμο	επίπλευση, μη αναμίξιμο
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	-	-	-	-
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	-	αφρισμός, παραγωγή καπνού	παραγωγή καπνού	-
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	-	-	-	-

Είδος αποβλήτου	EKA	H ₂ O	HCl (1M)	CH ₃ COOH (1M)	NaOH (1M)
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	-	αφρισμός, παραγωγή καπνού, αύξηση θερμοκρασίας (+2°C)	αφρισμός, παραγωγή καπνού, αύξηση θερμοκρασίας (+2°C)	-
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C), παραγωγή καπνού, αφρισμός	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C), παραγωγή καπνού, αφρισμός	-
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+6°C), παραγωγή καπνού, αφρισμός	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C), παραγωγή καπνού, αφρισμός	παραγωγή καπνού
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού	-	παραγωγή καπνού
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C), αφρισμός, παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), αφρισμός, παραγωγή καπνού	έντονος αφρισμός, παραγωγή καπνού
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -7	19 02 05*	-	αφρισμός	αφρισμός	-
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	-	ήπια παραγωγή καπνού	ήπια παραγωγή καπνού	ήπια παραγωγή καπνού
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	-	παραγωγή καπνού	παραγωγή καπνού	-
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	-	-	-	-
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	ήπιος αφρισμός	αύξηση θερμοκρασίας (+3°C), παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού, αφρισμός	ήπιος αφρισμός
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	-	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), έντονη παραγωγή καπνού	-
#48 Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	επίπλευση, μη αναμίξιμο	επίπλευση, μη αναμίξιμο, παραγωγή καπνού, αφρισμού	επίπλευση, μη αναμίξιμο, παραγωγή καπνού, αφρισμός	επίπλευση, μη αναμίξιμο
#49-Αντιψυκτικά	16 01 14*	-	-	-	-
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	-	-	-	-
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	-	παραγωγή καπνού	παραγωγή καπνού	αύξηση θερμοκρασίας (+1°C), παραγωγή καπνού
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	-	-	-	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C), παραγωγή καπνού
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	αύξηση θερμοκρασίας (+2°C)	αύξηση θερμοκρασίας (+4°C)	αύξηση θερμοκρασίας (+3°C)	αύξηση θερμοκρασίας (+6°C)
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	-	-	-	-

6.4 Αποτελέσματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού αερίων έκλυσης

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εκλυόμενων αερίων εξετάστηκαν 24 χαρακτηριστικά απόβλητα από τους παραγωγικούς κλάδους που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3. Για τον προσδιορισμό της ποιοτικής σύστασης των αερίων που το κάθε μεμονωμένο απόβλητο μπορεί να παράγει, φιαλίδια συνολικού όγκου 100 ml πληρώθηκαν με 50 ml από κάθε ένα εκ των τεσσάρων υδατικών αντιδραστηρίων (H₂O, HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M) και 5 g ± 0,1 g αποβλήτου. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το πώμα και το παραγόμενο αέριο συλλέχθηκε με πλαστική σύριγγα. Στις 24 ώρες λαμβάνονταν μετρήσεις όσον αφορά στην ποιοτική τους σύσταση. Η εκτίμηση του είδους των εκλυόμενων αερίων έγινε σε δυο κύκλους πειραμάτων, στους 20°C ± 2°C και 35°C ± 2°C. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε δεν προσφέρει πληροφορίες για την ακριβή σύσταση των παραγόμενων αερίων, αλλά αποτελεί ένδειξη παρουσίας των κάτωθι αερίων: H₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃, Cl₂ και LEL.

Στην τρίτη φάση των πειραμάτων αντιδρασιμότητας, εκτιμήθηκε ο ρυθμός παραγωγής των εκλυόμενων αερίων στους 20 °C ± 2°C και 35°C ± 2°C, χρησιμοποιώντας 5 g ± 0,1 g αποβλήτου και 50 ml υδατικού μέσου (H₂O, HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M). Η διάρκεια του κάθε κύκλου πειράματος ήταν 5 ημέρες ανά δείγμα. Ωστόσο, ανά είδος διαλυτικού μέσου παρουσιάζεται επιπλέον η έκλυση αερίων για τις 7 πρώτες ώρες. Ο συγκεκριμένος χρόνος επιλέχθηκε καθώς αναφέρεται στο UN N.5 για την ταξινόμηση των ουσιών και επιπλέον αντιστοιχεί στο χρόνο έκθεσης των εργαζόμενων.

6.4.1 Επίδραση νερού στην έκλυση αερίων

6.4.1.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20°C με H₂O

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 6.2 & 6.3 στον πρώτο κύκλο πειραμάτων της δεύτερης και τρίτης φάσης στους 20 °C, η παρουσία νερού στην έκλυση αερίων δεν φαίνεται να επηρεάζει ποιοτικά και ποσοτικά την πλειονότητα των αποβλήτων.

Τα αποτελέσματα της δεύτερης φάσης για τον ποιοτικό προσδιορισμό των αερίων έδειξαν ότι μόλις πέντε από τα απόβλητα που εξετάστηκαν έδωσαν θετική απόκριση στα υπό εξέταση αέρια, αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα (%LEL, H₂, CO, NH₃) και τοξικά αέρια (CO, NH₃). Συγκεκριμένα, στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1/#30, στη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2/#33, στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων/#55 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1/#53 ανιχνεύθηκαν αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα (% LEL). Στο απόβλητο #53 ανιχνεύθηκαν επιπλέον CO₂ και CO. Η περίπτωση των αποβλήτων #30 και #31 είναι η πιο ενδιαφέρουσα, υπό την έννοια ότι ανιχνεύθηκαν LEL, CO, H₂ και NH₃, τα οποία έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Takiridis et al, 2012 [91] και επιπλέον η ποσοτική παραγωγή τους είναι σημαντική.

Πίνακας 6. 2 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με H₂O στους 20°C.

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*							

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*							
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*							
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*							
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	12			70	5		
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		1500		30	30		
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	4						
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*							
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16							
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*							
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*							
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	7		0,14	30			
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1						
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Από τον πρώτο κύκλο πειραμάτων της τρίτης φάσης όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.3, μόνο τρία από τα απόβλητα παρήγαγαν > 0,4 L/kg κατά τη διάρκεια του πειράματος (120 h). Ωστόσο, η συμπεριφορά του

αποβλήτου #30 παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς η αντίδραση ξεκίνησε 162 h μετά από την έναρξη του πειράματος, εκλύοντας συνολικά 68L / kg. Η έκλυση αερίου ολοκληρώθηκε σε 398 h

Πίνακας 6. 3 Έκλυση αερίου (L/ kg) στους 20 °C παρουσία H₂O στις 7 h και 120 h

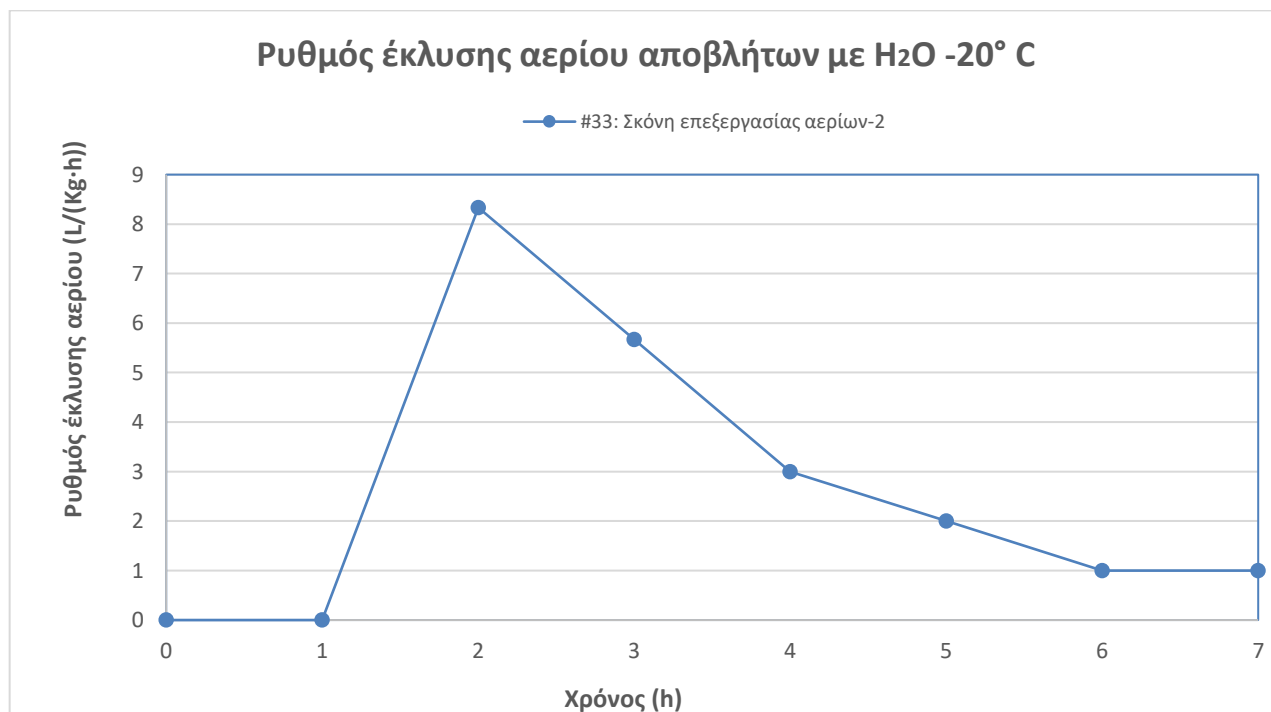
Είδος αποβλήτου	ΕΚΑ	H ₂ O (L/kg)	SD (L/kg)	H ₂ O (L/kg)	SD (L/kg)
		7 h		120 h	
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	<0,4	0	<0,4	0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	<0,4	0	<0,4	0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	<0,4	0	<0,4	0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	<0,4	0	<0,4	0
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0	<0,4	0
#20: Λάσπες και απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	<0,4	0	<0,4	0
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	<0,4	0	<0,4	0,6
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	<0,4	0	<0,4	0
#30: Ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	<0,4	0	<0,4	0
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*	1,3	2,3	43,3	6,1
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	21	1	30,3	1,5
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	<0,4	0	<0,4	0
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	<0,4	0	<0,4	0
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	<0,4	0	<0,4	0
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	<0,4	0	<0,4	0
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	<0,4	0	<0,4	0
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	<0,4	0	<0,4	0
#48: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	<0,4	0	<0,4	0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0	<0,4	0
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	<0,4	0	<0,4	0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	<0,4	0	14,0	9,59
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	<0,4	0	<0,4	0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	<0,4	0	<0,4	0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0	<0,4	0

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ξαφρίσματα από την θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2/#31, καθώς και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1/#53, συνέχισαν να παράγουν αέριο μετά το πέρας των 120 h, με αποτέλεσμα τα πειράματα να επεκταθούν χρονικά έως την παύση της παραγωγής αερίου. Η παραγωγή του αποβλήτου #31 συνεχίστηκε για άλλες 2 h και έφτασε τα 44 L/kg, ενώ για τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1/#53 συνεχίστηκε άλλες 187 h ξεπερνώντας τα 55,3 L/kg.

Παρατηρείται δηλαδή ότι ο χρόνος σταθεροποίησης των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι μεγαλύτερος των 120 h, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για το χρόνο αποθήκευσης και επεξεργασίας τους.

Τέλος, για τα απόβλητα των οποίων ο εκλυόμενος όγκος είναι μεγαλύτερος ή ίσος από 1 L/kg·h τις πρώτες 7 h του πειράματος παρουσιάζεται ο ρυθμός έκλυσης αερίου ανά κιλό αποβλήτου ανά ώρα, Σχήμα 6.2. Για την περίπτωση της σκόνης επεξεργασίας αερίων-2 ο ρυθμός αυτός είναι μεγαλύτερος από 1L/(kg·h) και η σύσταση του αερίου σχηματίζει εύφλεκτη ατμόσφαιρα (% LEL), γεγονός που κατατάσσει το απόβλητο ως επικίνδυνο με την HP3 συμφωνά με τις οδηγίες του UN N.5 Test.

Αν και τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2/#31 παρήγαγαν H₂, ο ρυθμός ήταν μικρότερος από 1L/(kg·h) και ως εκ τούτου δεν ταξινομείται ως εύφλεκτο, σύμφωνα με τις οδηγίες του UN N.5 Test. Ωστόσο, κατά την αντίδραση του συγκεκριμένου αποβλήτου με νερό εκλύθηκαν επιπλέον CO και NH₃. Δεδομένου ότι, σε ότι αφορά στο ρυθμό παραγωγής των τοξικών αερίων από την αντίδρασή τους με το νερό, δεν υπάρχει οριακή τιμή, για λόγους ασφαλείας στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας τα εν λόγω απόβλητα ταξινομούνται ως επικίνδυνα με την HP12. Οι Janes et al, 2016 [60], απουσία οριακής τιμής, όρισαν ως κριτήριο για την ταξινόμηση του HP12, τα 0,1 L/(kg·h). Επιπλέον, σε ότι αφορά τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1/#30 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1, από τα πειραματικά αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι εκλύουν τοξικά αέρια, με αποτέλεσμα να ταξινομούνται ως επικίνδυνα με την HP12.



Σχήμα 6. 2 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με H₂O, στους 20°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν τοξικά αέρια κατά την ανάμειξη τους με H₂O στους 20 °C και στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής κατατάσσονται ως επικίνδυνα σύμφωνα με την επικίνδυνη ιδιότητα HP12 είναι:

- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2/#31 – 10 03 15*: CO, NH₃
- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1/#30 – 10 03 15*: CO, NH₃
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1/#53 – 02 03 04: CO

Συνεπώς, η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2/ΕΚΑ 10 03 23* και τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου/ΕΚΑ 10 03 15* ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα απόβλητα. Αναντιστοιχία φαίνεται να υπάρχει για τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1, τα οποία αν και παράγουν CO και αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα, διακινούνται ως μη επικίνδυνα απόβλητα.

6.4.1.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35°C-H₂O

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο είδος των εκλυόμενων αερίων δεν φαίνεται να διαφοροποιείται σημαντικά, σε σχέση με τα αντίστοιχα του πρώτου κύκλου πειραμάτων, Πίνακας 6.4. Η όλη διαφοροποίηση περιορίζεται στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας εκλύθηκε επιπρόσθετα CO₂. Επιπλέον, για τα ξαφρίσματα από τη θερμική απομάκρυνση του αλουμινίου -1/#30, ενώ αρχικά είχε ανιχνευθεί εύφλεκτη ατμόσφαιρα μέσω LEL, με την αύξηση της θερμοκρασίας εκλύθηκε H₂. Σε κάθε περίπτωση όμως παράγεται εύφλεκτο αέριο.

Η θερμοκρασία όπως και αναμενόταν είχε ως αποτέλεσμα να επιταχυνθεί ο χρόνος έκλυσης των αερίων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.5, 21 από τα 24 απόβλητα παρήγαγαν αέριο σε ποσότητα μεγαλύτερη από 1 L/kg, 120 h μετά την έναρξη του πειράματος. Η έκλυση αερίων παραμένει σημαντική στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1&2 (απόβλητα #30 και #31), τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2/#33 και στα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα-1/#53. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στο απόβλητο #30, στις 120 h είχαν ήδη παραχθεί 54 L/kg, σε αντίθεση με τη μηδενική παραγωγή του αποβλήτου στους 20°C. Ομοίως, η παραγωγή αερίων συνεχίστηκε μετά τις 120 h για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 για άλλες 110 h μέχρι τελικής παραγωγής 67 L/kg και για τα ξαφρίσματα από την θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2 για άλλες 21 ώρες. Στα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα-1 η παραγωγή σταθεροποιήθηκε γρηγορότερα σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα στους 20 °C. Συγκεκριμένα, η παραγωγή του αποβλήτου #53 σταθεροποιήθηκε 174 h μετά την έναρξη του πειράματος με τελικό παραγόμενο όγκο έκλυσης τα 53,3 L/kg. Για το απόβλητο #31 παρατηρείται το παράδοξο ότι ο παραγόμενος όγκος, 120 h μετά την έναρξη του πειράματος, στους 20°C (43,3 L/kg) ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο στους 35°C (38 L/kg). Η πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε επιβεβαιώνοντας την τάση του αρχικού πειράματος. Ενδεχομένως, αυτό να οφείλεται στη διαλυτότητα των παραγόμενων αερίων στο διαλυτικό μέσο, χωρίς ωστόσο να έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά αυτή η θεώρηση.

Πίνακας 6. 4 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με H₂O στους 35°C.

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol %)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*							

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol %)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*							
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*							
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*		700		31	3		
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		1800		11	60		
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	4						
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*							
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16							
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*							
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*							
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	7		0,15	25			
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,10				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

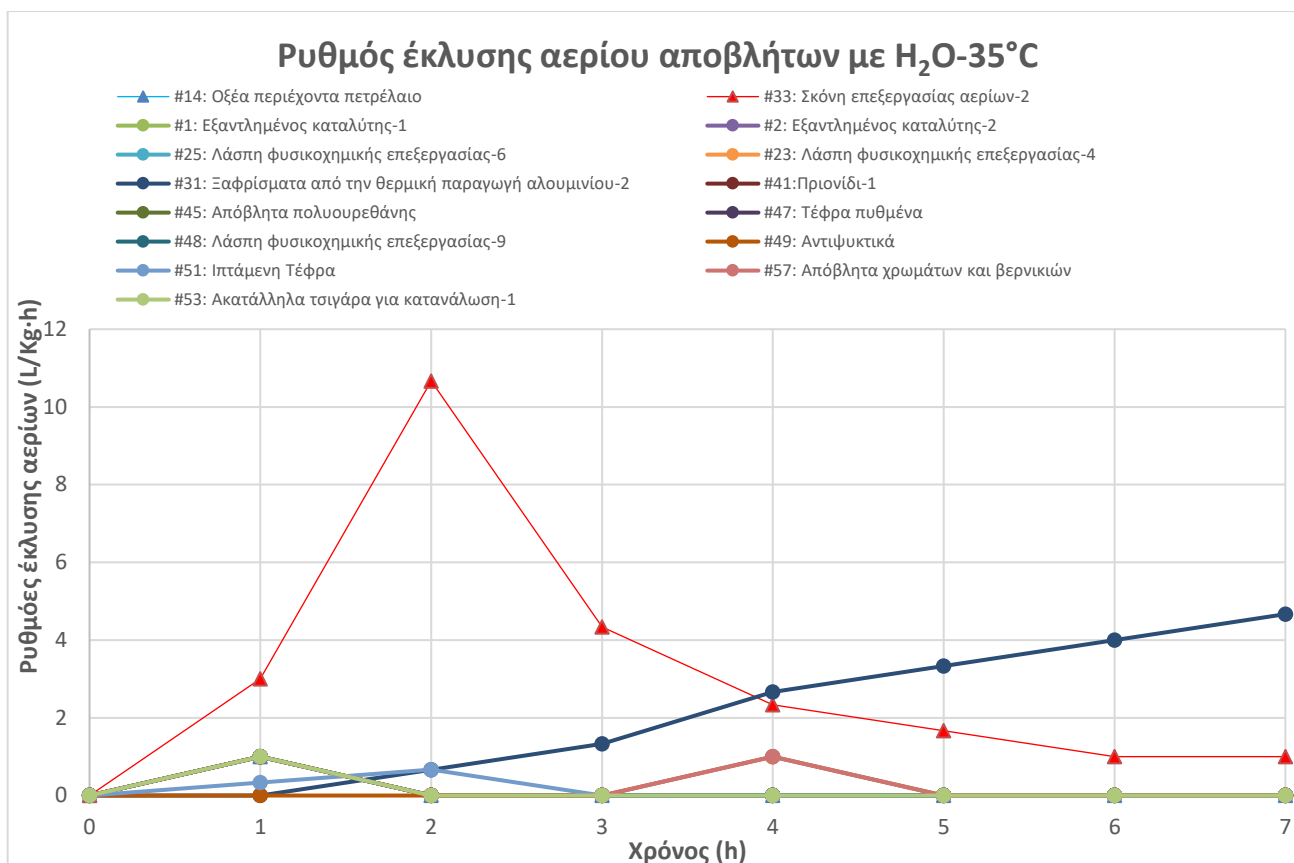
Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι η θερμοκρασία επιδρά στο ρυθμό έκλυσης, καθώς και στο συνολικό όγκο του αερίου, γεγονός που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τις διεργασίες μεταφοράς, επεξεργασίας και αποθήκευσης αποβλήτων σε θερμότερα κλίματα.

Πίνακας 6. 5 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 35°C παρουσία H₂O στις 7h και 120h

Είδος αποβλήτου	EKA	H ₂ O (L/kg)	SD (L/kg)	H ₂ O (L/kg)	SD (L/kg)
		7 h		120 h	
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	1	0	1	0

#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	1	0	1	0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	1	0	1	0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	<0,4	0	<0,4	0
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0	<0,4	0
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	<0,4	0	1	0
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	1	0	2	0
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	1	0	1	0
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	<0,4	0	54	2
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*	9,3	4,2	38	3,5
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	24	1	33,7	1,2
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	<0,4	0	1	0
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	0,6	0	0,6	0
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	1	0	1,3	0,6
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	1	0	1	0
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	<0,4	0	<0,4	0
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	1	0	1	0
#48: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	1	0	1	0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	1	0	1	0
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	1	0	1	0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	1	0	48	16,6
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	<0,4	0	2	1
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	2	0	2	0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0	1	0

Για τους εξαντλημένους καταλύτες-1 & 2, τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο, τις λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-4,5 & 9, το πριονίδι-1, τα απόβλητα πολυουρεθάνης και την τέφρα πυθμένα παρατηρήθηκε ότι κατά την πρώτη ώρα των πειραμάτων ο ρυθμός έκλυσης αερίων ήταν ίσος με 1 L/(kg·h) ενώ τις επόμενες 6 ώρες η παραγωγή ήταν μηδενική. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι στα παραπάνω απόβλητα καθώς και στα αντιψυκτικά, την ιπτάμενη τέφρα και τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών δεν εκλύθηκε κανένα από τα υπό εξέταση αέρια.



Σχήμα 6. 3 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με H₂O, στους 35°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν αέρια κατά την ανάμιξή τους με H₂O στους 35 °C με ρυθμό μεγαλύτερο ή ίσο με 1 L/(kg·h) τις πρώτες 7 ώρες του πειράματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.

Για την περίπτωση της σκόνης επεξεργασίας αερίων-2 ο ρυθμός αυτός γίνεται μέγιστος την δεύτερη ώρα (10,7 L/(kg·h)), ενώ στα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αερίου-2, ο ρυθμός έκλυσης αερίου ανά ώρα, αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, το οποίο και έρχεται σε συμφωνία με τον τελικό παραγόμενο όγκο του αποβλήτου. Στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1, ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης αερίου παρουσιάστηκε κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Αν και τα εν λόγω απόβλητα παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια με ρυθμό έκλυσης αερίου ≥ 1 L/(kg·h), δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test. Ωστόσο, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα καθώς υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12.

Συνοψίζοντας, τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με H₂O στους 35 °C είναι:

- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1– 10 03 15*: H₂, CO, NH₃
- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*: H₂, CO, NH₃
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 – 10 03 23*: παρουσία % LEL
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα – 02 03 04: παρουσία % LEL, CO
- Το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)- 20 01 08: παρουσία % LEL

6.4.2 Επίδραση HCl 1M στην έκλυση αερίων

6.4.2.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20 °C-HCl

Η επίδραση του διαλύματος HCl φαίνεται να είναι σημαντική καθώς 13 από τα απόβλητα που εξετάστηκαν έδωσαν θετική απόκριση στα υπό εξέταση αέρια. Εύφλεκτα αέρια (% LEL και H₂) ανιχνεύθηκαν στη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, στα ξαφρίσματα από την θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1&2, στα απόβλητα πολυουρεθάνης, στην τέφρα πυθμένα, στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI) και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1.

Πίνακας 6. 6 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με HCl στους 20 °C.

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*					370	100	15
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*			0,08				
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*			0,17				
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*			0,35				
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	14	800		80			
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*		>2000					
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	10		0,15				
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -7	19 02 05*			0,13				
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	3		0,05				
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*			0,50				
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*		670	0,20	75			
#48: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	1		0,25	5			
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,20				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Ωστόσο, η επικινδυνότητα του εξαντλημένου καταλύτη-1 κρίνεται η υψηλότερη σε ό,τι αφορά στην υγεία των εργαζόμενων, καθώς εκλύθηκαν 29 L NH₃, H₂S και Cl₂ ανά kg αποβλήτου. Το αέριο χλώριο είναι τοξικό και δηλητηριώδες αέριο (Time Weighted Average: 0,5 ppm) ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις και γι' αυτό είναι σημαντική η ανίχνευση της παρουσίας του. Αντίστοιχα, χαμηλό είναι το TWA για το H₂S, όπου ανέρχεται στο 1 ppm (Παράγραφος 3.3.15.2).

Πίνακας 6. 7 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 20 °C παρουσία HCl στις 7 h και 120 h

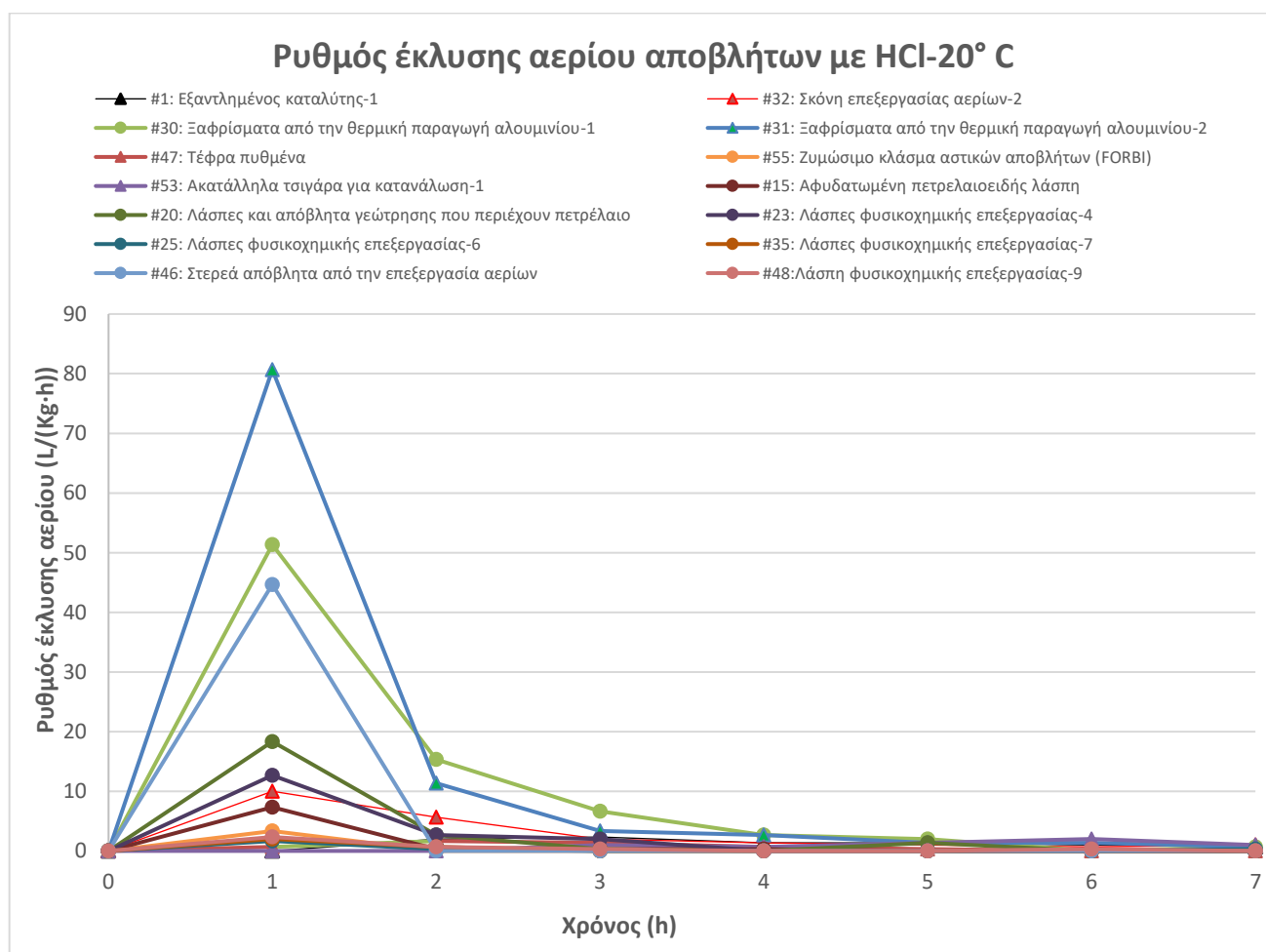
Είδος αποβλήτου	EKA	7 h		120 h	
		HCl (L/kg)	SD (L/kg)	HCl (L/kg)	SD (L/kg)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	8,7	1,2	29,0	3,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	8,3	0,6	8,3	0,6
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	28,7	3,1	31,0	2,6
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	17,3	1,2	17,3	1,2
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	2,3	0,6	3,0	0,0
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	78,7	2,3	96,0	5,3
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*	101,0	4,2	108,7	4,6
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	21,7	0,6	33,3	0,6
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -7	19 02 05*	2,7	0,6	3,3	0,6
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	1,0	0,4	2,8	0,4
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,6
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	<0,4	0,0	1,3	0,6
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	44,7	1,2	44,7	1,2
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	4,7	0,6	5,3	0,6
#48: Λάσπες φ/χ επεξεργασίας-9	19 02 05*	3,7	0,6	4,3	0,6
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#51: Ιπτάμενη Τεφρα	10 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	6,0	1,0	8,0	1,0
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	3,3	0,6	3,0	0,0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Σε ότι αφορά τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2, παρατηρείται ότι η προσθήκη υδροχλωρίου έχει ως αποτέλεσμα την μη έκλυση αμμωνίας. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στην εξουδετέρωση της αμμωνίας από το υδροχλώριο, προς σχηματισμό του άλατος χλωριούχου αμμωνίου .

Από τον Πίνακα 6.7 γίνεται εμφανές ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 17 από τα 24 απόβλητα παράγουν αέριο >1L/kg, μέσα σε 120 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Η επίδραση του HCl είναι πολύ σημαντική για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία του αλουμινίου-1 &2, καθώς η παραγωγή αερίου αυξήθηκε κατά 147% και 62% αντίστοιχα, συγκριτικά με αυτή του νερού. Η παραγωγή αερίων συνεχίστηκε μετά τις 120 h μόνο για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 για άλλες 259 h μέχρι τελικής έκλυσης 110 L/kg. Η παρουσία του HCl επιταχύνει την αντίδραση και αυξάνει τον παραγόμενο όγκο των αερίων σε όλα τα απόβλητα με εξαίρεση τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1.

Τη μεγαλύτερη παραγωγή αερίου > 10 L/kg σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίασαν τα απόβλητα της βιομηχανίας αλουμινίου, οι λάσπες γεωτρήσεων που περιέχουν πετρέλαιο, τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων, ο εξαντλημένος καταλύτης-1 και τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών.

Τις 7 πρώτες ώρες του πειράματος, 16 από τα απόβλητα που εξετάστηκαν, παρήγαγαν αέριο > 1 L/kg παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6. 4 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με HCl στους 20°C

Ωστόσο τα επτά από αυτά παρήγαγαν εύφλεκτα και τοξικά αέρια. Τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου παρουσίασαν το μεγαλύτερο ρυθμό έκλυσης αερίων. Η περίπτωση των ξαφρισμάτων από τη

Θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2 είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα, καθώς ο μέγιστος ρυθμός παρουσιάζεται κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης, είναι υψηλός (51,3 και 80,7 L/(kg·h) αντίστοιχα) παράγοντας εύφλεκτα και τοξικά αέρια. Η παραγωγή H₂ και CO για το απόβλητο #31 συνδέεται με τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12, ενώ στο απόβλητο #30 η επικινδυνότητα περιορίζεται στην HP3 λόγω παρουσίας H₂. Το τελευταίο απόβλητο της βιομηχανίας αλουμινίου, η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 παρουσίασε το μέγιστο ρυθμό έκλυσης αερίου την πρώτη ώρα της αντίδρασης, εκλύοντας αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα εκφρασμένα σε % LEL, γεγονός που τη συνδέει με την HP3.

Η περίπτωση του εξαντλημένου καταλύτη-1 είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς είναι το μοναδικό απόβλητο που παρήγαγε αέριο χλώριο, αμμωνία και υδρόθειο. Ο ρυθμός έκλυσης αερίων είναι ηπιότερος αλλά τα αέρια είναι εύφλεκτα και τοξικά για τον άνθρωπο. Κατά συνέπεια οι επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12 φαίνονται να υπάρχουν στο απόβλητο.

Για την τέφρα πυθμένα και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.7, εκλύεται H₂/CO και LEL/CO, οπότε τα συγκεκριμένα απόβλητα μπορούν να εμφανίζουν τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12. Τέλος, το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων παρήγαγε μόνο LEL κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης.

Συνοψίζοντας, τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με HCl στους 20 °C τις πρώτες 7 ώρες του πειράματος είναι:

- Εξαντλημένος καταλύτης -1 - 16 08 07*: NH₃, H₂S, Cl₂
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου 1 – 10 03 15*: H₂, CO, παρουσία %LEL
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου 2 – 10 03 15*:H₂
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων – 10 03 23*: παρουσία % LEL
- Τα απόβλητα πολυουρεθάνης – 16 02 16: παρουσία % LEL
- Τέφρα πυθμένα- 19 01 11*: H₂, CO
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL, CO
- Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)- 20 01 08: παρουσία % LEL

Ωστόσο, τις απαιτήσεις της νομοθεσίας φαίνεται να ικανοποιούν τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1, ο εξαντλημένος καταλύτης-1, η τέφρα πυθμένα και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 καθώς εκλύουν τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με HCl. Τα συγκεκριμένα απόβλητα περιέχουν ουσίες που εμπίπτουν στις κατηγορίες δήλωσης επικινδυνότητας EUH031: *Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται τοξικά αέρια* και EUH032: *Σε επαφή με οξέα ελευθερώνονται πολύ τοξικά αέρια*. Αν και τα υπόλοιπα απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.4.2.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C-HCl

Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 6.8 & 6.9. Η παραγωγή αερίου ξεκίνησε αμέσως για τις περισσότερες σειρές πειραμάτων χωρίς να παρουσιαστούν φαινόμενα αναστολής. Το μοναδικό απόβλητο που δεν παρήγαγε καθόλου αέριο σε όλες τις συνθήκες είναι τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων-1.

Πίνακας 6. 8 Ταυτοποίηση αερίων (CH₄, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με HCl στους 35 °C.

Είδος αποβλήτων	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*					>500	180	20
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*		200		7			
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*			0,12				
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*			0,22				
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*			0,4				
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*			0,33				
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	30	1300		82		1,5	
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*		>2000		7			
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*		1000					
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -7	19 02 05*			0,18				
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	3		0,06				
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*			0,55				
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*		200	0,24				
#48: Λάσπες φ/χ επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*		1600	0,06	55			
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	4		0,27				
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,22				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	1						
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 6.6 με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.8, φαίνεται ότι η επίδραση της θερμοκρασίας δεν επηρέασε σημαντικά τα περισσότερα απόβλητα ως προς το είδος των εκλυόμενων αερίων. Τη μεγαλύτερη επίδραση παρουσίασαν τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο και η ιπτάμενη τέφρα, στα οποία εκλύθηκαν H₂ και CO, σε αντίθεση με τη μη έκλυση αερίων στους 20 °C. Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας εκλύθηκε CO στην τέφρα πυθμένα και στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2, ενώ για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 εκλύθηκε H₂S. Η ποιοτική

ανάλυση των υπολοίπων αποβλήτων παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου (Πίνακας 6.6).

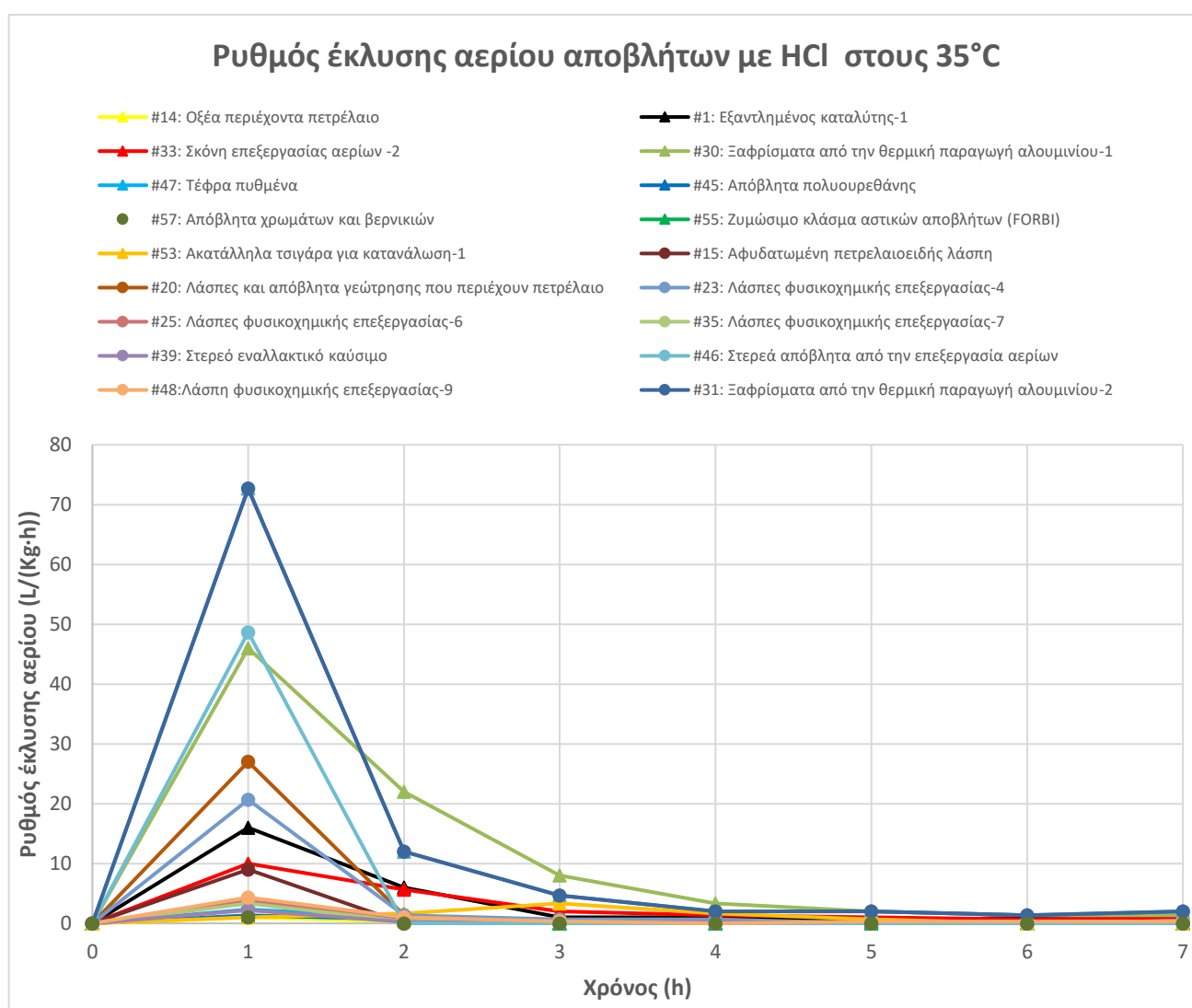
Πίνακας 6. 9 Έκλυση αερίου (L/ kg) στους 35 °C παρουσία HCl στις 7 h και 120 h

Είδος αποβλήτου	EKA	HCl	SD	HCl	SD
		(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)
		7 h		120 h	
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	25,3	3,5	30,3	4,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*	1,0	0,0	1,0	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	1,3	0,6	1,3	0,6
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	9,0	0,0	9,0	0,0
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	28,7	2,1	28,7	2,1
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	23,3	1,2	24,7	2,3
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-5	19 02 05*	4,7	0,6	4,7	0,6
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -1	10 03 15*	84,0	2,0	126,0	11,1
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου -2	10 03 15*	96,7	1,2	106,7	1,5
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	27,7	1,2	37,0	1,7
#35: Λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -7	19 02 05*	4,0	0,0	5,0	1,0
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	3,0	0,6	4,2	0,6
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	0,7	0,6	1,7	0,6
#45: Απόβλητα πολουρεθάνης	16 02 16	2,3	0,6	2,7	1,2
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	48,7	1,2	48,7	1,2
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	6,0	1,0	6,0	1,0
#48: Λάσπες φ/χ επεξεργασίας-9	19 02 05*	6,7	0,6	7,0	1,0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	1,0	0,0	1,0	0,0
#51: Ιπτάμενη Τεφρά	10 01 04*	1,0	0,0	1,0	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	8,3	0,6	8,3	0,6
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	4,3	0,6	4,0	0,0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	1,0	0,0	1,0	0,0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	1,3	0,6

Η θερμοκρασία στην περίπτωση που ως μέσο διάλυσης χρησιμοποιείται HCl 1M, δεν φαίνεται να είναι τόσο σημαντική ως προς την ποσότητα των τελικών εκλυόμενων αερίων, ωστόσο όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.9, ο αριθμός των αποβλήτων που παρήγαγαν αέριο > 1L/kg αυξήθηκε.

Η έκλυση αερίων παραμένει σημαντική στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 & 2 και τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2. Η έκλυση αερίου σε αυτές τις συνθήκες (HCl-35 °C), για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 συνεχίστηκε για άλλες 197 h μέχρι τελικού όγκου 142,7 L ανά κιλό αποβλήτου. Αυξημένη ήταν και η έκλυση αερίου για τα απόβλητα #20, #23 και #46, όμως η περαιτέρω αξιολόγησή τους δεν κρίνεται σημαντική για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, καθώς ανιχνεύθηκε διοξείδιο του άνθρακα, αέριο που δεν εντάσσεται στα εύφλεκτα ή τοξικά αέρια. Ο ρυθμός έκλυσης αερίου αυξήθηκε με την επίδραση του HCl στους 35°C για τον εξαντλημένο καταλύτη-1, καθώς μόλις την πρώτη ώρα του πειράματος εκλύθηκαν 16 L αερίου ανά kg αποβλήτου. Ωστόσο, ο συνολικός εκλυόμενος όγκος αυξήθηκε λιγότερο από 5%.

Τις 7 πρώτες ώρες, 10 από τα 18 από τα απόβλητα που εξετάστηκαν, παρήγαγαν εύφλεκτα και τοξικά αέρια με ρυθμό $\geq 1\text{L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$. Τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου και ο εξαντλημένος καταλύτης-1 παρουσίασαν τον μεγαλύτερο ρυθμό έκλυσης αερίων. Ο ρυθμός έκλυσης αερίου γίνεται μέγιστος μετά από 1 ώρα και μηδενίζεται μετά τις πρώτες τρεις ώρες του πειράματος για το σύνολο των αποβλήτων όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5.



Σχήμα 6. 5 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με HCl στους 35°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμειξη τους με HCl στους 35°C είναι:

- Ο εξαντλημένος καταλύτης-1– 16 08 07*: NH₃, H₂S, Cl₂
- Τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο - 05 01 12*: H₂, CO
- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*:H₂
- Τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 – 10 03 15*: παρουσία % LEL, H₂, CO, H₂S
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 – 10 03 23: H₂
- Η τέφρα πυθμένα – 19 01 11*: H₂
- Η ιπτάμενη τέφρα-10 01 04*: H₂, CO
- Τα απόβλητα πολυουρεθάνης – 16 02 16: παρουσία % LEL
- Τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών – 08 01 11*: παρουσία % LEL
- Το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων – 20 01 08: παρουσία % LEL
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL

Αν και τα εν λόγω απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.4.3 Επίδραση διαλύματος CH₃COOH 1M στην έκλυση αερίων

6.4.3.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20°C-CH₃COOH

Η παρουσία διαλύματος CH₃COOH φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση από το νερό στους 20 °C. Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.10 & 6.11. Η παραγωγή αερίου ξεκίνησε αμέσως για τις περισσότερες σειρές πειραμάτων χωρίς να παρουσιαστούν φαινόμενα αναστολής.

Πίνακας 6. 10 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με CH₃COOH στους 20 °C.

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*			0,85				
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*			1,4				
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*			1,68				

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	9			50			
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		>1000					
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	2		0,50				
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*			0,35				
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	1		0,06				
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*			1,20				
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*			0,20				
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	1		0,25				
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,21				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Η επίδραση του διαλύματος CH₃COOH φαίνεται να είναι σημαντική, καθώς 12 από τα απόβλητα που εξετάστηκαν έδωσαν θετική απόκριση στα υπό εξέταση αέρια. Έκλυση εύφλεκτων αερίων ταυτοποιήθηκε στην σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 & 2, στα απόβλητα πολυουρεθάνης, στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI) και στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1.

Στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 εκλύθηκε επιπλέον CO. Το διάλυμα CH₃COOH φαίνεται να έχει μηδενική επίδραση στον εξαντλημένο καταλύτη-1 ως προς την έκλυση τοξικών αερίων και ως προς το συνολικό παραγόμενο όγκο ανά κιλό αποβλήτου (1 L/kg), σε αντίθεση με το διάλυμα HCl. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2, με την προσθήκη CH₃COOH, όπως και HCl, δεν ανιχνεύθηκε NH₃. Σε αυτή την περίπτωση, η παραγόμενη αμμωνία πιθανώς αντέδρασε με το οξικό οξύ σχηματίζοντας οξικό αμμώνιο. Τέλος, ως προς το είδος των εκλυόμενων αερίων παρατηρείται ότι το CO₂ εκλύεται σε δέκα απόβλητα από όλους τους παραγωγικούς τομείς που εξετάστηκαν.

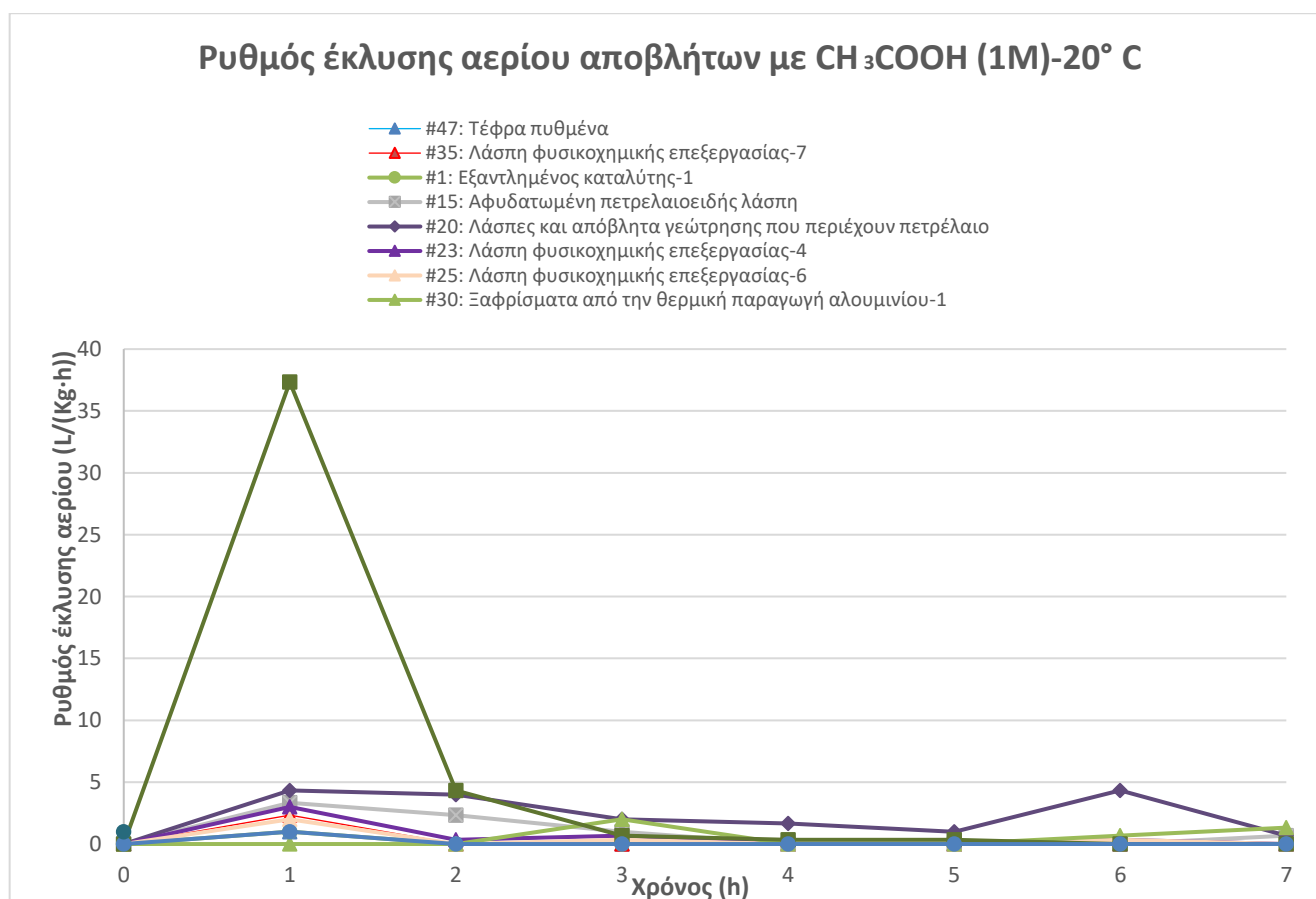
Πίνακας 6. 11 Έκλυση αερίου (L/Kg) στους 20 °C παρουσία CH₃COOH στις 7 h και 120 h

Είδος αποβλήτου	EKA	CH ₃ COOH	SD	CH ₃ COOH	SD
		(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)
		7 h		120 h	
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	1,0	0,0	1,0	0,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -2	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	7,3	0,6	9,3	1,5
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	18,0	0,0	19,7	0,6
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	4,3	1,2	14,3	0,6
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	2,7	0,6	3,7	0,6
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	4,0	0,0	20,7	1,5
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	<0,4	0,0	6,7	1,2
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	1,0	0,6	5,3	0,6
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	2,3	0,6	3,3	0,6
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	0,6	0,0	3,0	0,0
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	43,0	2,0	43,3	1,5
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	1,0	0,0	1,0	0,0
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	2,0	0,0	5,0	0,0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	1,0	0,0	4,0	0,0
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1,3	0,6	2,7	0,6
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Από τον Πίνακα 6.11 γίνεται εμφανές ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 15 από τα 24 απόβλητα παράγουν αέριο > 1L/kg, 120 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Τη μεγαλύτερη παραγωγή αερίου > 10L/kg σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίασαν οι λάσπες γεωτρήσεων που περιέχουν πετρέλαιο, η λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4, τα ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 και τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων.

Η παραγωγή αερίων συνεχίστηκε μετά τις 120 h μόνο για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 για άλλες 259 h, μέχρι τελικής έκλυσης 30,7 L/kg και για άλλες 44 h για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2, μέχρι τελικής έκλυσης 7,3 L/kg. Παρουσία του CH₃COOH, το πλήθος των αποβλήτων που αντιδρούν είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με αυτά που αντιδρούν με το νερό, όμως για την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων δεν υπάρχει καθολική τάση καθώς διαφοροποιείται ανά απόβλητο.

Τις 7 πρώτες ώρες μόλις δύο από τα απόβλητα που εξετάστηκαν, παρήγαγαν εύφλεκτα και τοξικά αέρια με ρυθμό $\geq 1\text{L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$. Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 παρουσίασαν το μέγιστο ρυθμό την πρώτη ώρα της αντίδρασης, εκλύοντας ατμούς αερίων που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα. Για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1, παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής δεν σταθεροποιείται τις πρώτες 7 h. Τα απόβλητα που παρήγαγαν αέριο με ρυθμό μεγαλύτερο ή ίσο με $1\text{L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6.



Σχήμα 6. 6 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με CH₃COOH στους 20°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με CH₃COOH στους 20 °C είναι:

- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 – 10 03 15*: παρουσία % LEL, CO
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*: H₂
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 – 10 03 23*: παρουσία % LEL
- Τα απόβλητα πολυουρεθάνης-16 02 16: παρουσία % LEL
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL
- Το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)-20 01 08: παρουσία % LEL

Αν και τα εν λόγω απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.4.3.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C-CH₃COOH

Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.12 & 6.13. Η παραγωγή αερίου ξεκίνησε αμέσως για τις περισσότερες σειρές πειραμάτων χωρίς να παρουσιαστούν φαινόμενα αναστολής. Την ίδια συμπεριφορά ως προς την παραγωγή αερίου παρουσίασαν τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων-1 και τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο, καθώς η παραγωγή ήταν κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (0,4 L/kg). Συγκρίνοντας των Πίνακα 6.12 με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.10, φαίνεται ότι η επίδραση της θερμοκρασίας δεν επηρέασε τα απόβλητα ως προς το είδος των εκλυόμενων αερίων, με εξαίρεση δύο.

Πίνακας 6. 12 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με CH₃COOH στους 35 °C.

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (%)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*			0,87				
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*			1,5				
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*			1,89				
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*			0,64				
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	10			60			
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		900		10			
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*							

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (%)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	C ₁₂ (ppm)
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*			0,38				
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	2		0,1				
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*			1,25				
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*		30	0,25				
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	2		0,29				
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,24				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	1						
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Στην τέφρα πυθμένα με την αύξηση της θερμοκρασίας εκλύθηκε επιπρόσθετα H₂ ενώ στα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών ανιχνεύθηκε παρουσία % LEL, σε αντίθεση με τους 20 °C. Η ποιοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων από τα υπόλοιπα απόβλητα παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου (Πίνακας 6.10).

Ο όγκος των εκλυόμενων αερίων, όπως αναμενόταν, αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας (Πίνακα 6.13). Η έκλυση αερίων ήταν εντονότερη στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2, τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων και την τέφρα πυθμένα.

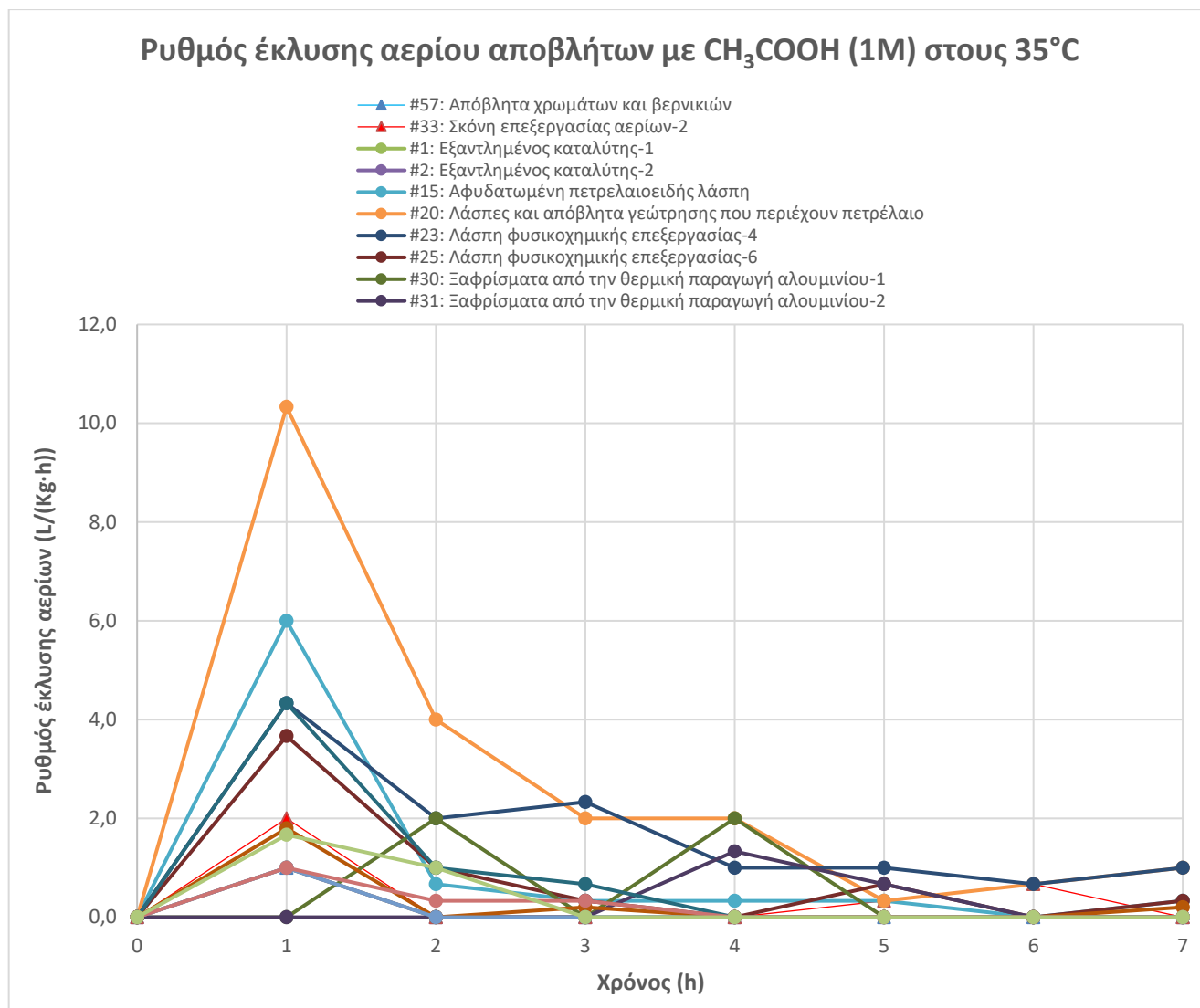
Πίνακας 6. 13 Έκλυση αερίου (L Kg) στους 35 °C παρουσία CH₃COOH στις 7 h και 120 h

Είδος αποβλήτου	EKA	CH ₃ COOH (L/kg)		SD (L/kg)	
		7 h	120 h	7 h	120 h
#1: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	1,0	0,0	1,0	0,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης -1	16 08 07*	1,0	0,0	1,0	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Είδος αποβλήτου	EKA	CH ₃ COOH (L/kg)	SD (L/kg)	CH ₃ COOH (L/kg)	SD (L/kg)
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	8,0	0,0	8,7	0,6
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	20,3	0,6	23,7	0,6
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	12,3	0,6	23,7	0,6
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	6,0	0,0	6,7	0,6
#30 :Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	4,0	0,0	30,7	3,1
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	2,0	0,0	15,3	1,2
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	3,0	0,0	19,0	1,0
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	6,0	1,0	6,7	0,6
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	2,2	0,4	4,4	0,9
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	1,0	0,0	1,0	0,0
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	1,7	0,6	2,0	0,0
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	97,3	3,1	98,0	2,0
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	2,7	0,6	3,3	0,6
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	5,0	0,0	6,7	0,6
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0,0	0,7	0,6
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	1,0	0,0	1,0	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	2,7	0,6	3,7	0,6
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1,3	0,6	3,0	0,0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	1,0	0,0	1,3	0,4
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	1,0	0,0

Η έκλυση αερίου για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 συνεχίστηκε για άλλες 109 h μέχρις τελικού όγκου 38 L ανά κιλό αποβλήτου και τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 για άλλες 70 h μέχρι τελικού όγκου 18,7 L ανά κιλό αποβλήτου. Η προσθήκη CH₃COOH στους 35°C επηρέασε τις λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας που εξετάστηκαν και τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων, ωστόσο ανιχνεύθηκε κυρίως CO₂, η παρουσία του οποίου δεν θεωρείται σημαντική στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα να αντιδράσουν 19 απόβλητα, εκλύοντας αέρια με ρυθμό $\geq 1\text{L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ τις πρώτες 7 ώρες, τα οποία και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7.



Σχήμα 6. 7 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με CH_3COOH στους 35°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με CH_3COOH στους 35°C) είναι:

- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 – 10 03 15*: παρουσία % LEL, CO
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*: H_2 , CO
- Τα απόβλητα πολυουρεθάνης – 16 02 16: παρουσία % LEL
- Η τέφρα πυθμένα – 19 01 11*: H_2
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL
- Το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)-20 01 08: παρουσία % LEL
- Τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών – 08 01 11*: παρουσία % LEL

Αν και τα εν λόγω απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.4.4 Επίδραση διαλύματος NaOH 1M στην έκλυση αερίων

6.4.4.1 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 20 °C-NaOH

Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.14 & 6.15. Η παραγωγή αερίου ξεκίνησε εντός των 7 πρώτων ωρών μόνο στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου 1&2, στη σκόνη επεξεργασίας αερίων και στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1.

Ως προς την ποιοτική ανίχνευση των εκλυόμενων αερίων παρατηρείται ότι η παρουσία διαλύματος NaOH είχε ως αποτέλεσμα την έκλυση εύφλεκτων και τοξικών αερίων σε 8 είδη αποβλήτων. Συγκεκριμένα, έκλυση εύφλεκτων αερίων ταυτοποιήθηκε στη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου 1 &2, στα απόβλητα πολυουρεθάνης, στην τέφρα πυθμένα, στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI) και στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1. Ωστόσο στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου 1 &2 εκλύθηκε επιπλέον CO και NH₃. Ίχνη CO ανιχνεύθηκαν και στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1.

Πίνακας 6. 14 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με NaOH στους 20 °C.

Είδος απόβλητα	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*							
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*							
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*							
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	15			93	20		
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		1800			10		
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	7						
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	3						
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	1						
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*							

Είδος απόβλητα	EKA	LEL (Vol %)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (Vol%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*		80					
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τεφρα	10 01 04*							
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	3			10			
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,05				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

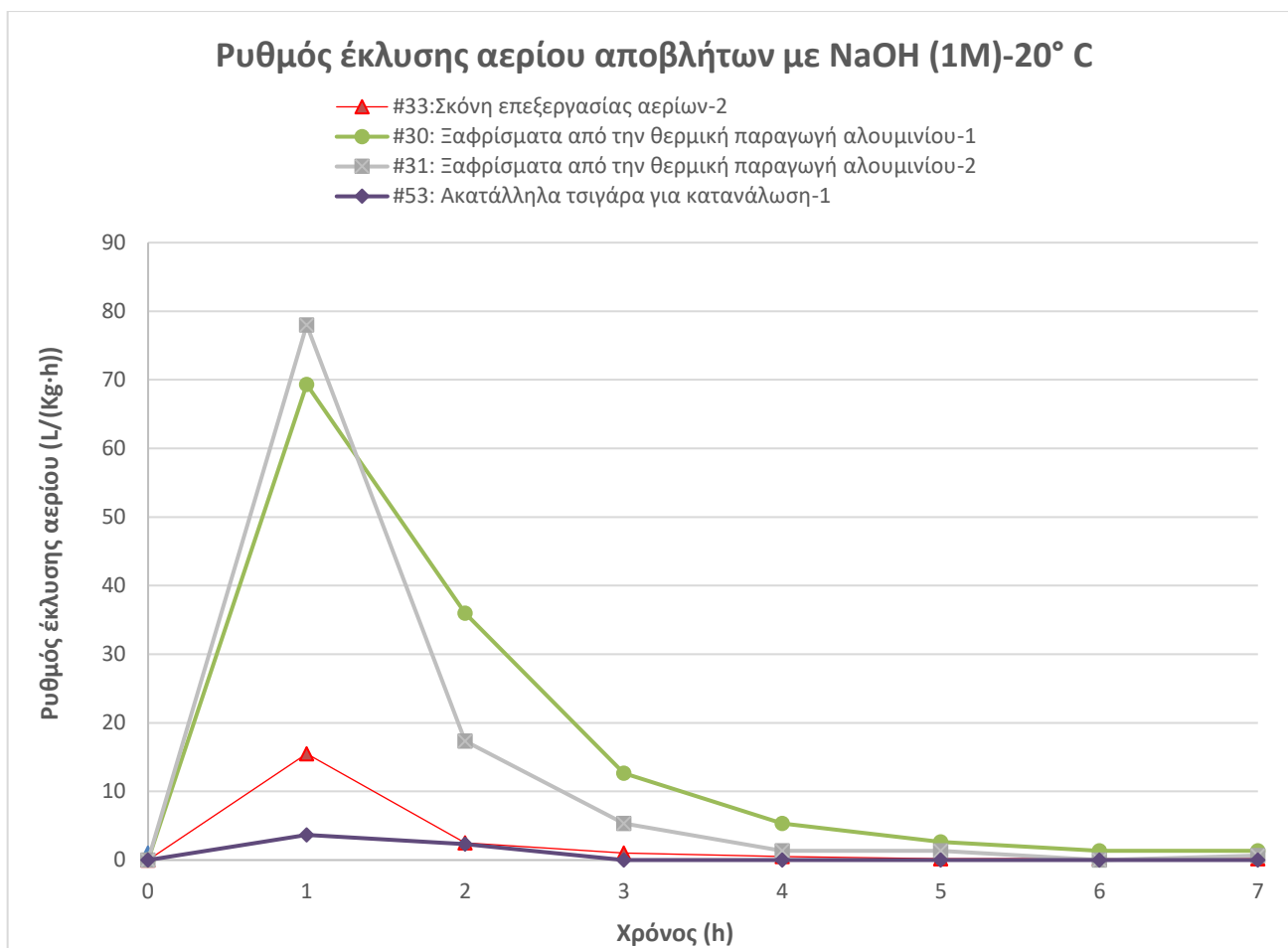
Από τον Πίνακα 6.15 γίνεται εμφανές ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 8 από τα 24 απόβλητα παράγουν αέριο $\geq 1\text{L/kg}$, 120 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Τη μεγαλύτερη παραγωγή αερίου $> 10\text{L/kg}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίασαν τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2 και η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του διαλύματος NaOH στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2 είχε ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της αντίδρασης σε λιγότερο χρόνο (48 h και 11 h αντίστοιχα), σε αντίθεση με τον απαιτούμενο χρόνο παρουσία H₂O (398 h και 122 h αντίστοιχα) και του HCl (379 h και 34 h αντίστοιχα). Η παραγωγή αερίων ολοκληρώθηκε σε όλα τα είδη αποβλήτων εντός 120 h. Παρουσία του NaOH, το πλήθος των αποβλήτων που αντιδρούν είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με αυτά που αντιδρούν με το νερό. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η παρουσία του NaOH επηρεάζει και την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων, καθώς για όλα τα απόβλητα είναι μεγαλύτερη με εξαίρεση τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1. Στην περίπτωση των ακατάλληλων τσιγάρων, ο συνολικός παραγόμενος όγκος αερίου παρουσία H₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 55,3 L/kg, ενώ παρουσία NaOH εκλύονται μόλις 6 L/kg. Τέλος, η σύγκριση των δυο οξέων με το NaOH, δείχνει ότι το HCl είναι δραστικότερο όλων.

Πίνακας 6. 15 Έκλυση αερίου (L kg) στους 20 °C παρουσία NaOH στις 7 h και 120 h

Είδος αποβλήτου	EKA	NaOH (L/kg)		SD (L/kg)	
		7 h	120 h	7 h	120 h
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	<0,4	0,0	1,0	0,0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Είδος αποβλήτου	EKA	NaOH	SD	NaOH	SD
		(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)	(L/kg)
		7 h		120 h	
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	<0,4	0,0	1,0	0,0
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	129,0	16,8	134,0	12,5
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	104,0	5,3	104,7	5,8
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	33,5	0,6	34,7	1,2
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	<0,4	0,0	1,3	0,6
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	<0,4	0,0	1,0	0,0
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	6,0	1,0	6,0	1,0
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Τις 7 πρώτες ώρες, τέσσερα από τα απόβλητα που εξετάστηκαν, παρήγαγαν αέρια με ρυθμό ≥ 1 L/(kg·h), τα οποία και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8. Σε όλα τα απόβλητα ο ρυθμός ήταν μέγιστος την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Σημαντικά υψηλή είναι η έκλυση αερίων για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2 όπου ο ρυθμός ήταν 69,3 L/(kg·h) και 78 L/(kg·h) αντίστοιχα, την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Το συγκεκριμένο εύρημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς τα εν λόγω απόβλητα εκλύουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια και κατά συνέπεια η επεξεργασία τους μπορεί να προκαλέσει θέματα ασφάλειας των εργαζόμενων και της εγκατάστασης.



Σχήμα 6. 8 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με NaOH στους 20°C

Συνοψίζοντας, τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με NaOH στους 20 °C είναι:

- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 – 10 03 15*: παρουσία % LEL, CO, NH₃
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*: H₂, NH₃
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 -10 03 23*: παρουσία % LEL
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL

Αν και τα εν λόγω απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.4.4.2 Δεύτερη και τρίτη φάση πειραμάτων έκλυσης αερίων στους 35 °C – NaOH

Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.16 & 6.17. Η παρουσία του διαλύματος NaOH σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας (35 °C) είχε ως αποτέλεσμα την έκλυση αερίου σε 13 απόβλητα, εντός των 7 πρώτων ωρών.

Τα είδη των εκλυόμενων αερίων ανά απόβλητο, Πίνακας 6.16, δεν φαίνεται να επηρεάστηκαν από την αύξηση της θερμοκρασίας, με εξαίρεση τρία απόβλητα. Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου επηρεάστηκαν, καθώς στο απόβλητο #30 εκλύθηκε επιπρόσθετα H₂ και στο απόβλητο #31 εκλύθηκε CO, σε αντίθεση με τους 20 °C. Επιπλέον, στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας εκλύθηκε CO₂ και CO. Η ποιοτική ανάλυση των αερίων που εκλύονται από τα υπόλοιπα απόβλητα παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου (Πίνακας 6.14).

Πίνακας 6. 16 Ταυτοποίηση αερίων (LEL, H₂, CO₂, CO, NH₃, H₂S και Cl₂) ανά απόβλητο με NaOH στους 35 °C

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (%)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*							
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*							
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*							
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*							
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*							
#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*							
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*							
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*							
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	13	187		17	10		
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*		>2000		18	20		
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	7						
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	3						
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*							
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*							
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	3						
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*							
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*		40					
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*							
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*							
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*			0,08	20			
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	3			10			

Είδος αποβλήτου	EKA	LEL (%)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	Cl ₂ (ppm)
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	1		0,06				
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*							
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*							

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.17, 15 απόβλητα παρήγαγαν ≥ 1 L/kg αερίου στους 35°C, 120 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Η έκλυση αερίων ήταν εντονότερη (>10 L/kg) στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1, στα ξαφρίσματα από την θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2 και τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του διαλύματος NaOH στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2 είχε ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της αντίδρασης σε 25 h και 20 h αντίστοιχα, σε αντίθεση με τον απαιτούμενο χρόνο παρουσία H₂O (230 h και 141 h αντίστοιχα) και του HCl (317 h και 71 h αντίστοιχα). Επιβεβαιώνεται και σε αυτή την περίπτωση, ότι η παρουσία NaOH εντός 120 h επηρεάζει την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων, καθώς για όλα τα απόβλητα είναι μεγαλύτερη με εξαίρεση τα άχρηστα τσιγάρα (48L/kg, 35°C).

Πίνακας 6. 17 Έκλυση αερίου (L/kg) στους 35 °C παρουσία NaOH στις 7 και 120 h

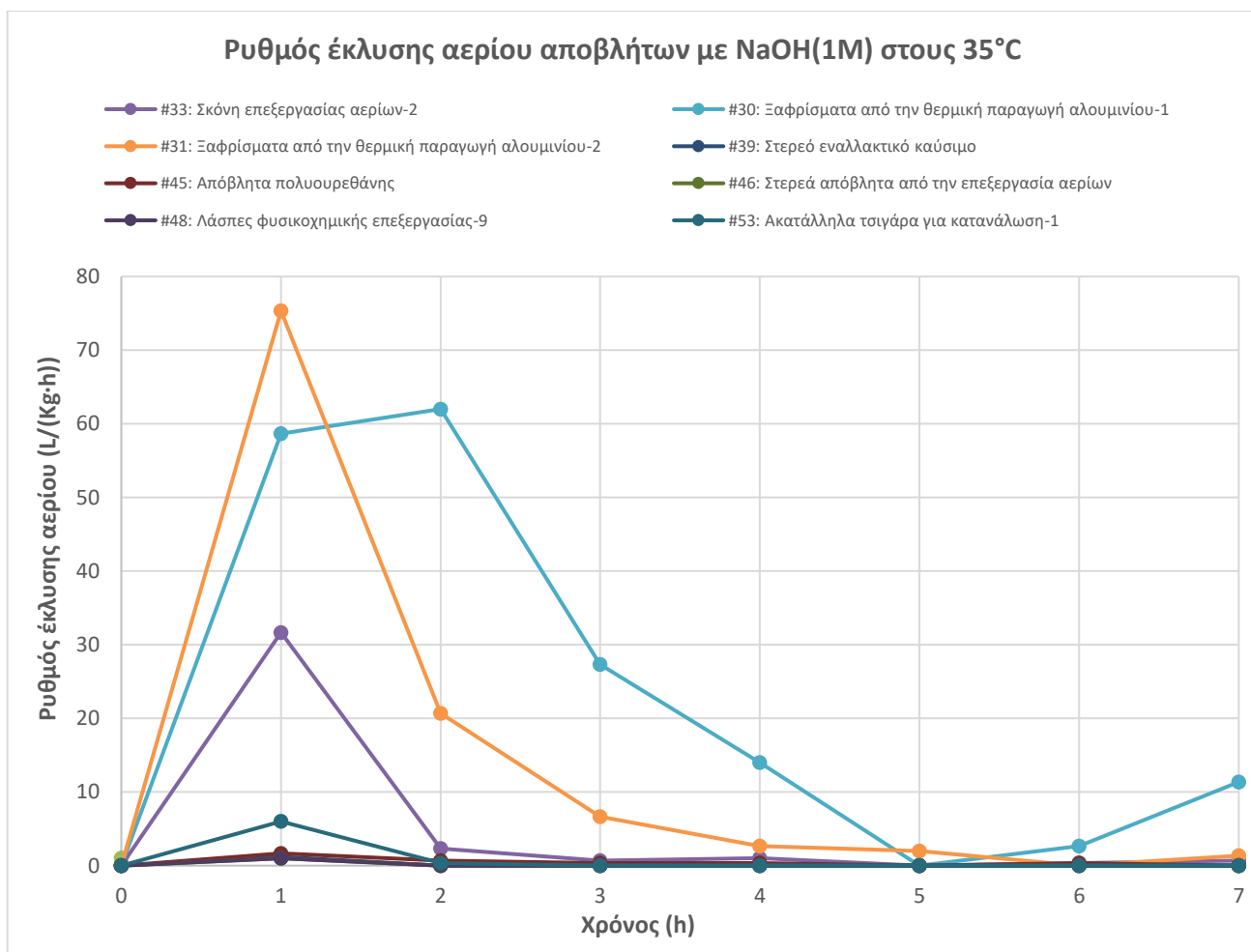
Είδος αποβλήτου	EKA	NaOH (L/kg)	SD (L/kg)		
			7 h	120 h	
#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	1,0	0,0	1,0	0,0
#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων - 1	07 01 08*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#20: Λάσπες και απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	1,0	0,0	1,0	0,0
#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	1,0	0,0	2,0	0,0
#25: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-6	19 02 05*	1,0	0,0	1,0	0,0
#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	176,0	14,0	184,0	15,6
#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	108,7	5,8	109,0	6,4
#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	36,7	1,2	37,7	1,2
#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	1,2	0,0	1,2	0,0

Είδος αποβλήτου	ΕΚΑ	NaOH (L/kg)		SD (L/kg)	
		7 h	120 h	NaOH (L/kg)	SD (L/kg)
#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	3,0	0,6	4,3	0,6
#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	1	0,0	1,0	0,0
#47: Τέφρα πυθμένα	19 01 11*	<0,4	0,0	1,0	0,0
#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	1,0	0,0	1,0	0,0
#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	<0,4	0,0	1,0	0,0
#51: Ιπτάμενη Τέφρα	10 01 04*	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	6,3	0,6	6,3	0,6
#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	<0,4	0,0	<0,4	0,0
#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	1,0	0,0	1,0	0,0
#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	<0,4	0,0	<0,4	0,0

Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα να αντιδράσουν συνολικά 8 απόβλητα εκλύοντας αέρια, με ρυθμό ≥ 1 L/ (kg·h) τις πρώτες 7 ώρες, τα οποία και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Σημαντικά υψηλή είναι η έκλυση αερίων για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 όπου ο ρυθμός μόλις την πρώτη ώρα της αντίδρασης έφτασε τα 75,3 L/(kg·h).

Στην περίπτωση των ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2, ο ρυθμός ήταν σημαντικά υψηλός την πρώτη και τη δεύτερη ώρα της αντίδρασης, αγγίζοντας τα 58,7 L/(kg·h) και 62 L/(kg·h) αντίστοιχα. Το συγκεκριμένο εύρημα πρέπει να αξιολογείται κατά την επεξεργασία, καθώς μπορεί να προκύψουν θέματα ασφάλειας των εργαζόμενων και της εγκατάστασης. Επιπλέον, υψηλό ρυθμό παρουσίασε και η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 ξεπερνώντας τα 31 L/(kg·h) κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι το διάλυμα 1 M NaOH επιδρά σημαντικά κυρίως σε δυο είδη αποβλήτων προερχόμενων από τη βιομηχανία αποβλήτου, τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 & 2 και τη σκόνη επεξεργασίας αερίου-2 και για τις δυο θερμοκρασίες. Ο εκλυόμενος όγκος για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου στους 20 °C κυμαίνεται από 104-129 L/Kg και στους 35 °C όπως αναμενόταν αυξάνεται στα 109-176 L/kg.



Σχήμα 6. 9 Ρυθμός έκλυσης αερίου αποβλήτων ανά ώρα με NaOH στους 35°C

Τα απόβλητα τα οποία παράγουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια κατά την ανάμιξή τους με NaOH στους 35°C είναι:

- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 – 10 03 15*: παρουσία %LEL, H₂, CO, NH₃
- Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2 – 10 03 15*: H₂, CO, NH₃
- Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 – 10 03 23*: παρουσία % LEL
- Τα απόβλητα πολυουρεθάνης – 16 02 16: παρουσία % LEL
- Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 – 02 03 04: παρουσία % LEL, CO

Αν και τα εν λόγω απόβλητα δεν ικανοποιούν τα κριτήρια που τίθενται στο UN N.5 test, υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν χαρακτηριστικά που συνδέονται με την HP3 και HP12. Κατά συνέπεια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας κατατάσσονται ως επικίνδυνα.

6.5 Συμπεράσματα 6^{ου} κεφαλαίου

Η μελέτη αντιδρασιμότητας των αποβλήτων εξυπηρέτησε το βασικό στόχο της παρούσας εργασίας που ήταν η εκτίμηση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που μπορεί να προκύψουν από την ανάμιξη αποβλήτων με διαλύματα διαφορετικού pH. Επιπλέον, επιτεύχθηκε η δημιουργία μιας πιλοτικής βάσης-εργαλείο που θα χρησιμεύσει σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Στον Πίνακα 6.18 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της δοκιμής αντιδρασιμότητας των 24 μεμονωμένων βιομηχανικών & αστικών αποβλήτων, ο κωδικός EKA και ο τύπος καταχώρισής τους. Απόβλητα που ο συνδυασμός τους με H₂O, HCl, CH₃COOH και NaOH 1M είχε ως αποτέλεσμα κάποια από τις παρακάτω ανεπιθύμητες αντιδράσεις, χαρακτηρίζονται ως ασύμβατα.

- H: Απελευθέρωση θερμότητας κατά την ανάμειξη
- F: Πρόκληση φωτιάς κατά την ανάμειξη
- G: Παραγωγή αβλαβών αερίων (innocuous), όπως CO₂
- GT: Παραγωγή τοξικών αερίων όπως CO, NH₃, H₂S & Cl₂
- GF: Παραγωγή εύφλεκτων αερίων όπως LEL, H₂

Πίνακας 6. 18 Πίνακας αντιδρασιμότητας αποβλήτων στους 20°C

Όνομα ομάδας αντιδρασιμότητας	Όνομα ομάδας αντιδρασιμότητας -20	EKA	Καταχώριση					
1	Νερό			1				
2	Ανόργανο οξύ -HCl 1M				2			
3	Οργανικό οξύ- CH ₃ COOH 1M					3		
4	Καυστικό-NaOH 1M						4	
5	#1: Εξαντλημένος καταλύτης-1	16 08 07*	MH	-	GT	-	-	-
6	#2: Εξαντλημένος καταλύτης-2	16 08 07*	MH	-	-	-	-	-
7	#14: Οξέα περιέχοντα πετρέλαιο	05 01 12*	AH	-	-	-	-	-
8	#15: Αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη	13 05 02*	AH	-	G	G	-	-
9	#18: Ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κατάλοιπα αντιδράσεων -1	07 01 08*	AH	-	-	-	-	-
10	#20: Λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο	01 05 05*	MH	-	G	G	-	-
11	#23: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4	19 02 05*	MH	-	G, H	G,H	-	-
12	#30: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-1	10 03 15*	MH	GF,GT	GF,GT	GF,GT	GF,GT	GF,GT
13	#31: Ξαφρίσματα από την θερμική παραγωγή αλουμινίου-2	10 03 15*	MH	GT,GF	GF	GF	GT,GF	GF,GT
14	#33: Σκόνη επεξεργασίας αερίων-2	10 03 23*	MH	GF	GF,G, H	GF,G	GF	GF
15	#35: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7	19 02 05*	MH	-	G	G	GF	GF
16	#39: Στερεό εναλλακτικό καύσιμο	19 12 11*	MH	-	-	-	-	-

Όνομα ομάδας αντίδρασιμότητας	Όνομα ομάδας αντιδρασιμότητας -20	ΕΚΑ	Καταχώριση				
1	Νερό			1			
2	Ανόργανο οξύ -HCl 1M				2		
3	Οργανικό οξύ- CH ₃ COOH 1M					3	
4	Καυστικό-NaOH 1M						4
17	#41: Πριονίδι-1	03 01 04*	MH	-	-	-	-
18	#45: Απόβλητα πολυουρεθάνης	16 02 16	MNH	-	G,GF	G,GF	GF
19	#46: Στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων	19 03 04*	MH	-	G, H	G	-
20	#47: Τέφρα Πυθμένα	19 01 11*	MH		GT,GF,G	G	GF
21	#48: Λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-9	19 02 05*	MH	-		-	-
22	#49: Αντιψυκτικά	16 01 14*	MH	-	-	-	-
23	#51: Ιπτάμενη τέφρα	10 01 04*	AH	-	-	-	G, GT
24	#53: Ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1	02 03 04	ANH	GF,GT,G	GF,GT,G	GF,G	GF,GT
25	#55: Ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI)	20 01 08	ANH	G, H	GF,G	GF,G	GF,G
26	#57: Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών	08 01 11*	MH	-	-	-	H
27	#58: Λάσπες μελανιών	08 03 14*	MH	-	-	-	-

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Αντιδρασιμότητα αποβλήτων:** Σε καμία δοκιμή δεν παρατηρήθηκε βίαιη αντίδραση και η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αμελητέα στις περισσότερες περιπτώσεις. Ωστόσο, σε κανένα απόβλητο δεν παρατηρήθηκε πολυμερισμός, αύξηση ιξώδους, γαλακτωματοποίηση, διόγκωση ή στερεοποίηση.
- Αντιδράσεις εξουδετέρωσης κατά την ανάμιξη αποβλήτων με HCl & CH₃COOH:** Οι περιπτώσεις που παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας με την προσθήκη των οξέων αφορούν σε απόβλητα πλούσια σε ανθρακικά (#23 & #25: λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας-4 & 6, #46: στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων και #20: λάσπες και απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο). Το εύρημα αυτό πιθανώς σχετίζεται με αντιδράσεις εξουδετέρωσης καθώς κατά την προσθήκη των οξέων παρατηρήθηκε αφρισμός και παραγωγή καπνού, φαινόμενα που σταματούσαν λίγα λεπτά αργότερα.
- Απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών-αντιδρασιμότητα:** Τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών αντέδρασαν με όλα τα αντιδραστήρια και ειδικά στην περίπτωση του διαλύματος NaOH η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 6 °C. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στα είδη διαλυτών που

χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία χρωμάτων. Δεδομένου ότι το συγκεκριμένο ρεύμα αντιδρά σε όλες τις συνθήκες, συστήνεται να λαμβάνεται μεγάλη προσοχή κατά την επεξεργασία του.

4. **Χρόνος έναρξης-λήξης αντίδρασης με H₂O στους 20 °C:** Στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου και στα ακατάλληλα τσιγάρα, ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης με νερό στους 20 °C είναι μεγαλύτερος από 120 h. Επιπλέον, ο χρόνος εκκίνησης της αντίδρασης των συγκεκριμένων αποβλήτων υπερβαίνει τις 7h. Συνεπώς, το πρωτόκολλο ταξινόμησης UN N.5 test υποεκτιμά την αντιδραστικότητα των συγκεκριμένων υλικών αν τηρηθούν επακριβώς οι οδηγίες. Κατά συνέπεια, για λόγους ασφάλειας κατά την επεξεργασία και αποθήκευση των αποβλήτων συστήνεται να εκτιμάται ο χρόνος έναρξης και λήξης της αντίδρασης.
5. **UN N.5 test:** Η συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των ουσιών και των αποβλήτων για λόγους μεταφοράς και ταξινόμησης, ωστόσο χρήζει αναθεώρησης. Ειδικά σε περιπτώσεις που τα αποτελέσματα του χρησιμοποιούνται από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, από εταιρίες logistics αλλά και από ναυτιλιακές που μεταφέρουν εν δυνάμει επικίνδυνα εμπορεύματα. Η δοκιμή δεν λαμβάνει υπόψη την επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας (συνθήκες που σχετίζονται κυρίως με ζητήματα αποθήκευσης και μεταφοράς) και τη συμβατότητα των υπό εξέταση κάθε φορά υλικών με άλλα υλικά (ζητήματα που προκύπτουν κυρίως κατά την επεξεργασία των αποβλήτων). Συνεπώς, συστήνεται οι παράγοντες αυτοί να εκτιμώνται και να αξιολογούνται από τον εκάστοτε ενδιαφερόμενο ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση.
6. **Ταξινόμηση αποβλήτου κατά HP3 & HP12, όταν το απόβλητο έρχεται σε επαφή με H₂O στους 20°C:** Όπως επιβεβαιώθηκε από τις πειραματικές μετρήσεις, η ανάμιξη των αποβλήτων με νερό μπορεί να οδηγήσει σε έκλυση τοξικών και εύφλεκτων αερίων, αποτελέσματα τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση των αποβλήτων. Στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 παράγονται εύφλεκτα αέρια αλλά με ρυθμό μικρότερο από 1 L/(kg·h), που σημαίνει ότι δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις ταξινόμησης ως προς HP3. Ωστόσο και τα τρία απόβλητα μπορούν να ταξινομηθούν ως επικίνδυνα με την HP12, δεδομένου ότι αφενός εκλύουν τοξικά αέρια και αφετέρου δεν υπάρχει οριακή τιμή ως προς το ρυθμό έκλυσης. Διαφορετική είναι η εικόνα για τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, όπου ο ρυθμός έκλυσης εύφλεκτων αερίων υπερβαίνει το 1 L/(kg·h) και άρα μπορεί να ταξινομηθεί ως επικίνδυνο με την HP3. Στην περίπτωση των ακατάλληλων τσιγάρων παρατηρείται ότι απόβλητο με EKA με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνων εμφανίζει ιδιότητες που σχετίζονται με τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12.
7. **Επίδραση θερμοκρασίας κατά την ανάμιξη των αποβλήτων με H₂O:** Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το είδος των εκλυόμενων αερίων. Ωστόσο, η θερμοκρασία επιδρά στο ρυθμό έκλυσης, καθώς και στο συνολικό όγκο του εκλυόμενου αερίου σε κάποια είδη αποβλήτων, γεγονός που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη μεταφορά, επεξεργασία και αποθήκευση αποβλήτων σε θερμότερα κλίματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2, όπου 7 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος εκλύθηκαν 9,3 L αερίου ανά kg αποβλήτου στους 35 °C, όταν ο αντίστοιχος όγκος στους 20 °C ανέρχεται στα 1,3 L αερίου.

8. **Επίδραση παρουσίας HCl στα απόβλητα:** Η παρουσία του HCl είχε ως αποτέλεσμα να επιταχυνθεί η έναρξη της αντίδρασης και να αυξήσει τον παραγόμενο όγκο των αερίων σε όλα τα απόβλητα, με εξαίρεση το συνολικό όγκο αερίου που εκλύθηκε για τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1. Επιπλέον, επίδρασε και στο είδος των εκλυόμενων αερίων, καθώς σε περισσότερα από 10 απόβλητα εκλύθηκε CO₂, πιθανή ένδειξη εξουδετέρωσης, ενώ σε περισσότερα από 7 απόβλητα εκλύθηκαν εύφλεκτα αέρια και στις δυο θερμοκρασίες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση του HCl στον εξαντλημένο καταλύτη-1 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς εκλύθηκαν > 29 L NH₃, H₂S και Cl₂ ανά kg αποβλήτου. Ωστόσο, η παρουσία του HCl δεν ευνοεί το σχηματισμό NH₃ στην περίπτωση των ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 &2, σε αντίθεση με την έκλυση της με το νερό. Τα απόβλητα που μπορούν να ταξινομηθούν ως επικίνδυνα με την HP12, κατά την ανάμιξή τους με HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι α) ο εξαντλημένος καταλύτης -1/ΕΚΑ:16 08 07*: NH₃, H₂S, Cl₂ β)τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1/ΕΚΑ:10 03 15*: CO, γ) η τέφρα πυθμένα/ΕΚΑ:19 01 11*:CO και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1/ΕΚΑ:02 03 04: CO
9. **Επίδραση θερμοκρασίας κατά την ανάμιξη των αποβλήτων με HCl:** Η επίδραση του διαλύματος HCl στους 35°C δεν επηρέασε σημαντικά τα περισσότερα απόβλητα ως προς το είδος και την ποσότητα των τελικών εκλυόμενων αερίων. Τη μεγαλύτερη επίδραση παρουσίασαν τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο και η ιπτάμενη τέφρα, στα οποία εκλύθηκαν H₂ και CO, σε αντίθεση με τη μη έκλυση αερίων στους 20°C. Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας εκλύθηκε CO στην τέφρα πυθμένα και στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-2, ενώ H₂S εκλύθηκε στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2. Η ποιοτική ανάλυση των υπολοίπων αποβλήτων παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου. Τα μοναδικά απόβλητα που δεν παρήγαγαν καθόλου αέριο κατά την ανάμιξη τους με HCl και στις δυο θερμοκρασίες είναι τα ιζήματα πυθμένα αποστακτήρα και κάδοι αντιδράσεων-1.
10. **Επίδραση παρουσίας CH₃COOH στα απόβλητα:** Παρουσία του CH₃COOH, το πλήθος των αποβλήτων που αντιδρούν είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με αυτά που αντιδρούν με το νερό, ωστόσο το HCl είναι δραστικότερο του CH₃COOH. Σε ό,τι αφορά το είδος των εκλυόμενων αερίων, παρατηρείται ότι παρουσία του CH₃COOH εκλύεται κυρίως CO₂. Έκλυση εύφλεκτων αερίων ταυτοποιήθηκε στη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 &2, στα απόβλητα πολουρεθάνης, στο ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων (FORBI) και στα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1. Έκλυση CO παρατηρήθηκε μονάχα στην περίπτωση των ξαφρισμάτων από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 &2. Υψηλός ήταν ο όγκος αερίου που εκλύθηκε στις λάσπες και τα απόβλητα γεώτρησης που περιέχουν πετρέλαιο καθώς και στα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων. Ωστόσο, στα εν λόγω απόβλητα ανιχνεύθηκε μονάχα CO₂, εύρημα που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των δοκιμών αντιδρασιμότητας.
11. **Επίδραση θερμοκρασίας κατά την ανάμιξη των αποβλήτων με CH₃COOH:** Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρέασε τα απόβλητα ως προς το είδος των εκλυόμενων αερίων, με εξαίρεση την τέφρα πυθμένα, όπου εκλύθηκε επιπρόσθετα H₂, και τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών, όπου ανιχνεύθηκε παρουσία % LEL. Η ποιοτική ανάλυση των υπολοίπων αποβλήτων παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου. Σε ό,τι αφορά στον όγκο των εκλυόμενων αερίων παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των αερίων. Η έκλυση αερίων ήταν εντονότερη στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2, τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων και την τέφρα

πυθμένα. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των αερίων πάνω από 120%.

12. **Επίδραση παρουσίας NaOH στα απόβλητα:** Η παρουσία του NaOH είχε ως αποτέλεσμα την έκλυση αερίων >1 L αερίου ανά kg αποβλήτου σε τουλάχιστον 5 απόβλητα και στους δυο πειραματικούς κύκλους. Επιπλέον, ως προς τον χρόνο της αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι παρουσία του διαλύματος NaOH, η παραγωγή αερίων ολοκληρώθηκε σε όλα τα είδη αποβλήτων εντός 120 h. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2, καθώς α) ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης επιταχύνθηκε περίπου 10 φορές σε σχέση με τον αντίστοιχο που απαιτήθηκε με το νερό, β) εκλύθηκε αμμωνία, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης με νερό και γ) ο ρυθμός παραγωγής αερίου την πρώτη ώρα της αντίδρασης και για τις δυο θερμοκρασίες ήταν πολύ υψηλός. Συγκεκριμένα, εκλύθηκαν 69,3 L/(kg·h) και 78 L/(kg·h) στους 20 °C και 58,7 L/(kg·h) και 75,3 L/(kg·h) στους 35 °C, για τα ξαφρίσματα-1 και 2. Αντίστοιχα χαρακτηριστικά παρουσίασε η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσης επιταχύνθηκε περίπου 4 φορές σε σχέση με το νερό και ο ρυθμός παραγωγής αερίου την πρώτη ώρα της αντίδρασης ήταν 15,5 L/(kg·h) στους 20 °C έναντι των 31 L/(kg·h) στους 35°C. Τα συγκεκριμένα ευρήματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά καθώς τα εν λόγω απόβλητα εκλύουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια, με συνέπεια η επεξεργασία τους να προκαλέσει θέματα ασφάλειας των εργαζόμενων της εγκατάστασης.
13. **Επίδραση θερμοκρασίας κατά την ανάμιξη των αποβλήτων με NaOH:** Η αύξηση της θερμοκρασίας και στην περίπτωση του NaOH δεν επίδρασε στο είδος των εκλυόμενων αερίων, με εξαίρεση την ιπτάμενη τέφρα, η οποία αντέδρασε παράγοντας CO και CO₂. Σε ό,τι αφορά στον όγκο των εκλυόμενων αερίων παρατηρήθηκε σχετικά μικρή μεταβολή με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα απόβλητα. Η έκλυση αερίων ήταν εντονότερη (> 37 %) στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1.
14. **Απόβλητα διυλιστηρίου και εξόρυξης πετρελαίου:** Τα σημαντικότερα ευρήματα των αποβλήτων του συγκεκριμένου κλάδου αφορούν στον εξαντλημένο καταλύτη-1 και τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο. Ο εξαντλημένος καταλύτης-1 αντέδρασε στους 20 °C και 35 °C παρουσία του διαλύματος HCl, εκλύοντας τοξικά και εύφλεκτα αέρια (NH₃, H₂S και Cl₂). Ο όγκος που εκλύθηκε στις δυο θερμοκρασίες είναι 29 L και 30,3 L αερίου ανά kg αποβλήτου, αντίστοιχα. Ο εξαντλημένος καταλύτης-1 μπορεί να ταξινομηθεί ως επικίνδυνο απόβλητο με την HP12 ακολουθώντας τις απαιτήσεις της δοκιμής, καθώς τοξικά αέρια (NH₃, H₂S & Cl₂) εκλύονται από την ανάμιξή του με HCl (1M) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε ό,τι αφορά στα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο, παράχθηκαν 1,3 L αερίου (τουλάχιστον H₂ και CO) ανά kg αποβλήτου, στους 35 °C από την αντίδραση με το HCl. Το συγκεκριμένο είδος αποβλήτου δεν ικανοποιεί τις απαιτήσεις της νομοθεσίας για ταξινόμησή του ως επικίνδυνο είτε με την HP3 είτε με την HP12, ωστόσο εκλύονται τοξικά και εύφλεκτα αέρια κατά την επαφή τους HCl στους 35 °C. Επιπλέον, η αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη και οι λάσπες & απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν απόβλητα αντέδρασαν με το HCl & CH₃COOH εκλύοντας CO₂. Τέλος, σε όλα τα απόβλητα του κλάδου η επίδραση του νερού και του διαλύματος NaOH ήταν αμελητέα.
15. **Απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου:** Τα απόβλητα του κλάδου που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον κατά την ανάμιξή τους με το νερό και τα διαλύματα HCl, CH₃COOH & NaOH 1M, αφορούν στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2 και στη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2. Παρουσία των διαλυμάτων HCl και NaOH 1M, τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου

παρουσίασαν το μεγαλύτερο όγκο εκλυόμενων αερίων. Τα σημαντικότερα ευρήματα παρατηρήθηκαν για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 & 2, όπου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρουσία δ/ματος HCl, ο ρυθμός έκλυσης αερίων ξεπέρασε τα 51 L/(kg·h) και 80 L/(kg·h), κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Αντίστοιχα ο ρυθμός έκλυσης αερίων κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης παρουσία του δ/τος NaOH ανέρχεται τα 69 L/(kg·h) και 78 L/(kg·h). Επιπλέον, ως προς το είδος των αερίων, στα εν λόγω απόβλητα εκλύθηκαν εύφλεκτα και τοξικά αέρια, με όλα τα αντιδραστήρια και στις δυο θερμοκρασίες. Ωστόσο, στα δυο απόβλητα παρουσιάστηκε έκλυση αμμωνίας μόνο κατά την ανάμειξη με νερό και διάλυμα NaOH. Επιπλέον, για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος έναρξης και λήξης της αντίδρασης με την προσθήκη του νερού ήταν σημαντικά μεγαλύτερος συγκριτικά με το χρόνο που απαιτήθηκε για τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Συγκεκριμένα, η έναρξη της αντίδρασης στους 20 °C ήταν στις 162 h και η λήξη στις 398 h, ενώ αντίστοιχα στους 35 °C η έναρξη συνέβη σε 13 h και ολοκληρώθηκε σε 230 h. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι με την πιστή τήρηση των οδηγιών του UN N.5 test υποεκτιμάται η αντιδραστικότητα των αποβλήτων και προβλήματα ασφάλειας μπορούν να προκληθούν κατά την αποθήκευση και επεξεργασία τους. Σε ό,τι αφορά τα ξαφρίσματα από την θερμική επεξεργασία αλουμινίου με EKA 10 03 15*, επιβεβαιώνεται η σύνδεσή τους με τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 & HP12, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν. Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 παρήγαγε εύφλεκτα αέρια με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και ο ρυθμός έκλυσης αερίου τις πρώτες 7h έφτασε τα 8,3 L/(kg·h) με το H₂O, τα 10 L/(kg·h) με το HCl, 2 L/(kg·h) με το CH₃COOH και τα 15,5 L/(kg·h) με το NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, η σκόνη επεξεργασίας αερίων με EKA 10 03 23*, συνδέεται με την HP3 για τις προαναφερόμενες συνθήκες. Τις απαιτήσεις της νομοθεσίας ως προς την HP3 ικανοποιεί η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 (GER ≥ 1 L/(kg·h), με H₂O στους 20 °C και παρουσία %LEL). Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 ικανοποιούν τις απαιτήσεις της νομοθεσίας ως προς την HP12, καθώς παρουσία διαλύματος HCl στους 20°C εκλύονται τοξικά αέρια.

16. **Απόβλητα από μονάδες κατεργασίας μετάλλων:** Τα ευρήματα του συγκεκριμένου κλάδου δεν είναι σημαντικά, καθώς η επίδραση του νερού και του διαλύματος NaOH είναι αμελητέα σε σχέση με τον όγκο του αποβλήτου. Ωστόσο, παρουσία του NaOH ανιχνεύθηκε εύφλεκτη ατμόσφαιρα για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7. Η προσθήκη διαλυμάτων HCl & CH₃COOH στη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7, είχε ως αποτέλεσμα την έκλυση CO₂ και στους δυο κύκλους πειραμάτων.
17. **Απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων:** Τα σημαντικότερα ευρήματα των αποβλήτων του συγκεκριμένου κλάδου αφορούν στα απόβλητα πολυουρεθάνης και την τέφρα πυθμένα. Τα απόβλητα πολυουρεθάνης και η τέφρα πυθμένα αντιδρούν με τα διαλύματα HCl, CH₃COOH & NaOH παράγοντας εύφλεκτα αέρια. Συνεπώς, για τα δυο απόβλητα επιβεβαιώνεται η σύνδεσή τους με την επικίνδυνη ιδιότητα HP3 για τις προαναφερθείσες συνθήκες, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της ταξινόμησης. Τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων αντιδρούν με τα διαλύματα οξέων, εκλύοντας περισσότερα από 43 L αερίου (ανιχνεύθηκε CO₂) ανά kg αποβλήτου.
18. **Απόβλητα από μονάδες παραγωγής ενέργειας:** Τα ευρήματα του συγκεκριμένου κλάδου δεν είναι σημαντικά, καθώς η επίδραση του νερού και του διαλύματος CH₃COOH είναι αμελητέα. Η προσθήκη διαλυμάτων HCl & NaOH επίδρασε στην ιπτάμενη τέφρα στο δεύτερο κύκλο του πειράματος, εκλύοντας H₂, CO₂, CO και CO₂, CO αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, η ιπτάμενη τέφρα συνδέεται με τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία.

19. **Απόβλητα από μονάδες παραγωγής χρωμάτων και υλικών συσκευασίας:** Τα ευρήματα του συγκεκριμένου κλάδου δεν είναι σημαντικά, καθώς η επίδραση του νερού και του διαλύματος NaOH είναι αμελητέα. Η προσθήκη διαλυμάτων HCl & CH₃COOH επέδρασε στα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών στο δεύτερο κύκλο του πειράματος, εκλύοντας αέρια που παρουσιάζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα. Κατά συνέπεια τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών συνδέονται με την επικίνδυνη ιδιότητα HP3, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία.
20. **Ζυμώσιμο απόβλητο αστικών αποβλήτων:** Τα απόβλητο αντέδρασε με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και στους δύο κύκλους πειραμάτων, εκλύοντας αέρια που παρουσιάζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα και CO₂. Ωστόσο, μόνο με την προσθήκη HCl ο ρυθμός έκλυσης αερίου υπερβαίνει το 1L αερίου ανά kg αποβλήτου την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Κατά συνέπεια το απόβλητο συνδέεται με την επικίνδυνη ιδιότητα HP3, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία.
21. **Απόβλητα από μονάδες παραγωγής τσιγάρων:** Τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 αντέδρασαν με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και στους δύο κύκλους πειραμάτων, εκλύοντας αέρια που παρουσιάζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα (παρουσία % LEL), CO και CO₂. Η προσθήκη νερού έδωσε συνολικά πάνω από 50 L αερίου ανά kg αποβλήτου και στις δυο θερμοκρασίες, αλλά η παραγωγή αερίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξεκίνησε μετά από 101 ώρες. Με όλα τα αντιδραστήρια εκτός του νερού, ο ρυθμός έκλυσης αερίου υπερβαίνει το 1 L αερίου ανά kg αποβλήτου την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, το απόβλητο συνδέεται με τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία.

Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής αναπτύχθηκε ένα πρωτόκολλο ελέγχου διαφορετικών βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, με έμφαση στις επικίνδυνες ιδιότητες HP3: Εύφλεκτα και HP12: Εκλύοντα αέρια οξείας τοξικότητας με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και του ανθρώπου κατά την επεξεργασία τους, τα οποία παρουσιάστηκαν διαγραμματικά στα Σχήματα 5.1 & 6.1. Το πειραματικό μέρος της διατριβής αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια, κάθε ένα από τα οποία κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό για την ολοκληρωμένη εκτίμηση και αξιολόγηση των αποβλήτων και των κινδύνων που αυτά παρουσιάζουν.

Αρχικά, συλλέχθηκαν βιβλιογραφικά στοιχεία σχετικά με τη διαδικασία παραγωγής του κάθε ξεχωριστού ΕΚΑ αποβλήτων, ώστε να αποτελέσουν βάση για την προέλευση των αποβλήτων και τις αναμενόμενες ουσίες που αυτά μπορεί να περιέχουν. Στη συνέχεια ακολούθησε ο βασικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων με σκοπό να ελεγχθούν συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά που κρίνονται απαραίτητα για την αξιοποίησή τους ως εναλλακτικά καύσιμα και εναλλακτικές πρώτες ύλες. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αυτοθέρμανσης των αποβλήτων, καθώς και μελέτη παραγόντων που επιδρούν σε αυτή, όπως η θερμοκρασία, η κοκκομετρία, η υγρασία και η προσθήκη αδρανών υλικών για τον περιορισμό της αυτοθέρμανσης. Τέλος, ελέγχθηκε η αντιδρασιμότητα των αποβλήτων κατά την επαφή τους με νερό και υδατικά διαλύματα HCl, CH₃COOH και NaOH συγκέντρωσης 1M. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού παραγόμενου όγκου αερίων.

Ακολουθούν συνοπτικά τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διατριβής

1. **Έλεγχος επικινδυνότητας ανεξαρτήτως τύπου καταχώρισης:** Τα ευρήματα από τις δυο σειρές πειραμάτων για τις επικίνδυνες ιδιότητες HP3 και HP12 εγείρουν ερωτήματα και προβληματισμό σχετικά με την ταξινόμηση αποβλήτων με την απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνων (ANH – Absolute non hazardous). Συγκεκριμένα, σε ό,τι αφορά στη δοκιμή της αυτοθέρμανσης για την ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού: #44 - ΕΚΑ 19 08 05 και τα ακατάλληλα τσιγάρα: #53 & #54 – ΕΚΑ 02 03 04, το αποτέλεσμα ήταν θετικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το RDF-1: #37 – ΕΚΑ 19 12 10 και το FORBI: #55 – ΕΚΑ 20 01 08, με ANH καταχώριση σημειώθηκε εξώθερμη αντίδραση χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται τα κριτήρια της ταξινόμησης. Ταυτόχρονα, κατά την ανάμειξη των ακατάλληλων τσιγάρων για κατανάλωση-1: #53 με το νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρήχθησαν τοξικά αέρια (CO). Την ίδια συμπεριφορά παρουσίασαν τα ακατάλληλα τσιγάρα σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν, με εξαίρεση την ανάμειξη με το διάλυμα CH₃COOH 1M, γεγονός που πρέπει να αξιολογείται κατά τη διαχείρισή του. Τα παραπάνω ευρήματα καθιστούν τα εν λόγω απόβλητα επικίνδυνα αφού αποδεδειγμένα εμφανίζουν τουλάχιστον μία από τις δεκαπέντε επικίνδυνες ιδιότητες που ορίζει η WFD, επηρεάζοντας τις υποχρεώσεις του κατόχου των αποβλήτων στο πλαίσιο της συνολικής διαχείρισης των αποβλήτων όπως τη σήμανση, τη μεταφορά αλλά και τους διαθέσιμους τρόπους επεξεργασίας. Συνεπώς, αν και η νομοθεσία επιτρέπει τη μη περαιτέρω αξιολόγηση των ANH καταχωρίσεων, για λόγους ασφάλειας, προτείνεται η τεκμηριωμένη χρήση των ANH καταχωρίσεων και η επαναξιολόγηση των τύπων καταχώρισης.
2. **Συχνότητα ελέγχου εισερχομένων αποβλήτων:** Αν και μέσω του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων ορίζονται γενικές κατηγορίες και κωδικοί αποβλήτων, μεγάλη δυσκολία κατά την επεξεργασία τους παραμένει η υψηλή τους ανομοιογένεια. Από τα πειράματα χαρακτηρισμού επιβεβαιώνεται ότι απόβλητα προερχόμενα από την ίδια πηγή προέλευσης και καταχωρισμένα με τον ίδιο ΕΚΑ,

παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αποβλήτων. Σε αυτή την δυσκολία έρχεται να προστεθεί και το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις οι πληροφορίες για τη διαδικασία προέλευσής τους δεν είναι εύκολα αντλήσιμες, μεταφέροντας το βάρος της ορθής διαχείρισης στους επεξεργαστές αποβλήτων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται το κόστος διαχείρισης των αποβλήτων, δεδομένου ότι η συχνότητα ελέγχου πρέπει να είναι μεγάλη. Η τάση αυτή επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα αυτοθέρμανσης, καθώς απόβλητα όπως οι λάσπες φυσικοχημικής επεξεργασίας -2, 3 και 4 έδωσαν θετικό αποτέλεσμα, σε αντίθεση με τις λάσπες-5 και 6. Αντίστοιχα ήταν τα αποτελέσματα της αυτοθέρμανσης για τα RDF, όπου στο απόβλητο #37 παρατηρήθηκε εξώθερμη αντίδραση ενώ στο #38, η διαφορά θερμοκρασίας ήταν μικρότερη από 10 °C.

3. **Μηχανισμός αντίδρασης αυτοθέρμανσης:** Τα ευρήματα των πειραμάτων αυτοθέρμανσης επιβεβαιώνουν ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός της αυτοθέρμανσης δεν είναι ένας και διαφοροποιείται ανάλογα με τη σύσταση και την προέλευση του αποβλήτου. Για τα απόβλητα του διυλιστηρίου: εξαντλημένοι καταλύτες, οξέα περιέχοντα πετρέλαιο και απόβλητα που περιέχουν θειούχες ενώσεις, επιβεβαιώθηκε η παρουσία αυτοθερμαινόμενων ενώσεων όπως FeS και NiS. Για τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου: λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας, απόβλητα φίλτρων, απόβλητα φίλτρων ψυχρής και θερμής έλασης, επιβεβαιώθηκε η παρουσία ενώσεων υψηλού σημείου ανάφλεξης και χαμηλής πτητικότητας όπως α) δεκαοκτανικό οκτύλιο, β) φωσφορικό τριοκτύλιο, γ) μυριστικό δεκατετράλιο, δ) δεκατριανάλη και ε) 1,2-εποξυδεκαεξάνιο. Σε ό,τι αφορά στην ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση, εκτιμάται ότι η αυτοθέρμανση είναι αποτέλεσμα βιολογικών και χημικών δραστηριοτήτων, χωρίς ωστόσο να έχει επιβεβαιωθεί το ακριβές αίτιο.
4. **Παράγοντες που επιδρούν στην αυτοθέρμανση:** Από τη μελέτη των παραγόντων που εξετάστηκαν προέκυψε ότι η αυτοθέρμανση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το μέγεθος των σωματιδίων. Η θερμοκρασία όπως είναι αναμενόμενο επηρεάζει το ρυθμό εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης, εμφανίζοντας το μέγιστο ρυθμό σε όλα τα απόβλητα στους 140 °C. Σε ό,τι αφορά στην κοκκομετρία, από τα πειράματα επιβεβαιώθηκε ότι η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το ρυθμό αυτοθέρμανσης. Ο χρόνος εκδήλωσης της αυτοθέρμανσης για τα τεμαχισμένα-λειοτριβημένα απόβλητα ήταν μικρότερος και για τα τρία απόβλητα που εξετάστηκαν, συγκριτικά με το χρόνο που απαιτήθηκε για την αυτοθέρμανση των αποβλήτων στη μορφή που παραλήφθηκαν.
5. **Καταστολή αυτοθέρμανσης:** Από τα πειράματα περιορισμού της αυτοθέρμανσης η προσθήκη αδρανούς υλικού παρουσίασε ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς το πρόβλημα της αυτοθέρμανσης καταστάλθηκε. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι επηρεάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αποβλήτων και κατ' επέκταση η μετέπειτα αξιοποίησή τους. Από την άλλη, η προσθήκη νερού αποδείχθηκε ότι έχει ανασταλτική δράση, επηρεάζοντας το χρόνο εμφάνισης του φαινομένου. Συνεπώς, οι παραπάνω «τεχνικές» περιορισμού του φαινομένου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για θέματα αποθήκευσης αυτοθερμαινόμενων αποβλήτων, καθώς με τη διαβροχή δεν επιτυγχάνεται η πλήρης καταστολή του φαινομένου, ενώ με την προσθήκη αδρανούς υλικού αλλάζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου.
6. **UN N.5 test:** Τα ευρήματα των πειραματικών κύκλων που πραγματοποιήθηκαν αποδεικνύουν ότι το πρωτόκολλο ταξινόμησης UN N.5 test υποεκτιμά την αντιδρασιμότητα ορισμένων αποβλήτων αν

τηρηθούν επακριβώς οι οδηγίες. Παράμετροι όπως η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας (συνθήκες που σχετίζονται κυρίως με ζητήματα αποθήκευσης και μεταφοράς) και η συμβατότητα των εκάστοτε υπό εξέταση αποβλήτων με άλλα υλικά (ζητήματα που προκύπτουν κυρίως κατά την επεξεργασία των αποβλήτων) δεν λαμβάνονται υπόψη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου και τα ακατάλληλα τσιγάρα, καθώς ο χρόνος έναρξης της αντίδρασης υπερβαίνει τις 7 h που προβλέπει η δοκιμή. Οι συγκεκριμένες παράμετροι είναι σημαντικές, σε περιπτώσεις που τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, από εταιρίες logistics αλλά και από ναυτιλιακές που μεταφέρουν εν δυνάμει επικίνδυνα εμπορεύματα. Συνεπώς, συστήνεται οι παράγοντες αυτοί να εκτιμώνται και να αξιολογούνται από τον εκάστοτε ενδιαφερόμενο ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση.

7. **Ταξινόμηση αποβλήτου κατά HP3 & HP12, όταν το απόβλητο έρχεται σε επαφή με H₂O στους 20°C:**

Όπως επιβεβαιώθηκε από τις πειραματικές μετρήσεις, η ανάμιξη των αποβλήτων με νερό μπορεί να οδηγήσει σε έκλυση τοξικών και εύφλεκτων αερίων, αποτελέσματα τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση των αποβλήτων. Στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2 και τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 παράγονται εύφλεκτα αέρια αλλά με ρυθμό μικρότερο από 1 L/(kg·h), που σημαίνει ότι δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις ταξινόμησης ως προς HP3. Ωστόσο και τα τρία απόβλητα μπορούν να ταξινομηθούν ως επικίνδυνα με την HP12, δεδομένου ότι αφενός εκλύουν τοξικά αέρια και αφετέρου δεν υπάρχει οριακή τιμή ως προς το ρυθμό έκλυσης. Διαφορετική είναι η εικόνα για τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, όπου ο ρυθμός έκλυσης εύφλεκτων αερίων υπερβαίνει το 1 L/(kg·h) και άρα μπορεί να ταξινομηθεί ως επικίνδυνο με την HP3. Στην περίπτωση των ακατάλληλων τσιγάρων παρατηρείται ότι EKA με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνων εμφανίζει ιδιότητες που σχετίζονται με τις ιδιότητες επικινδυνότητας HP3 και HP12.

8. **Αντιδρασιμότητα αποβλήτων:** Σε καμία από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν κατά το screening test δεν παρατηρήθηκε βίαιη αντίδραση και η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αμελητέα στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι περιπτώσεις που παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας (≥ 2 °C) με την προσθήκη των HCl & CH₃COOH αφορούν σε απόβλητα πλούσια σε ανθρακικά, το εύρημα αυτό πιθανώς σχετίζεται με αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Εξάιρεση αποτελούν τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών, τα οποία αντέδρασαν με όλα τα αντιδραστήρια και ειδικά στην περίπτωση του διαλύματος NaOH η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 6 °C. Για αυτά συστήνεται να λαμβάνεται μεγάλη προσοχή κατά την επεξεργασία τους. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι σε κανένα απόβλητο δεν παρατηρήθηκε πολυμερισμός, αύξηση ιξώδους, γαλακτωματοποίηση, διόγκωση ή στερεοποίηση. Ωστόσο, από τον ποιοτικό προσδιορισμό των εκλυόμενων αερίων και τα πειράματα του screening test σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα, που επέτρεψαν τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα χρησιμεύσει σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Σε απόβλητα όπως τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου, η σκόνη επεξεργασίας αερίων, τα απόβλητα πολυουρεθάνης, η τέφρα πυθμένα και τα ακατάλληλα τσιγάρα ανιχνεύθηκαν εύφλεκτα ή/και τοξικά αέρια σχεδόν σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν. Ευρήματα αυτού του είδους πρέπει να συνεκτιμώνται κατά την επεξεργασία των αποβλήτων, καθώς μπορεί να προκύψουν προβλήματα ασφάλειας των εργαζομένων και της εγκατάστασης επεξεργασίας.

9. **Επίδραση θερμοκρασίας κατά την ανάμιξη των αποβλήτων με H₂O, HCl, CH₃COOH και NaOH 1M :** Τα ευρήματα των πειραματικών αποτελεσμάτων αποδεικνύουν ότι το είδος των εκλυόμενων αερίων δεν

επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία επιδρά στο ρυθμό έκλυσης καθώς και στο συνολικό όγκο του εκλυόμενου αερίου σε κάποια είδη αποβλήτων, γεγονός που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη μεταφορά, την επεξεργασία και την αποθήκευση αποβλήτων σε θερμότερα κλίματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-2, για τα οποία 7 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος εκλύθηκαν 9,3 L αερίου ανά kg αποβλήτου στους 35 °C, όταν ο αντίστοιχος όγκος στους 20 °C ανέρχεται στα 1,3 L αερίου κατά την επαφή τους με νερό. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσία CH₃COOH αυξήθηκε ο συνολικός παραγόμενος όγκος αερίων από τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου και τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-7.

10. **Επίδραση παρουσίας HCl, CH₃COOH και NaOH στα απόβλητα:** Παρουσία του CH₃COOH, το πλήθος των αποβλήτων που αντιδρούν είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με αυτά που αντιδρούν με το νερό, ωστόσο το HCl είναι δραστικότερο του CH₃COOH. Σε ό,τι αφορά στο είδος των εκλυόμενων αερίων παρατηρείται ότι παρουσία του CH₃COOH εκλύεται κυρίως CO₂. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση του HCl στον εξαντλημένο καταλύτη-1 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς εκλύθηκαν τοξικά αέρια με χαμηλό TWA, συγκεκριμένα 25 ppm για την NH₃, 0,5 ppm για το Cl₂ και 1 ppm για το H₂S. Ωστόσο, η παρουσία του HCl δεν ευνοεί το σχηματισμό NH₃ στην περίπτωση των ξαφρισμάτων από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2, σε αντίθεση με την έκλυσή της σε επαφή με το νερό και το NaOH. Η επίδραση του NaOH είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου και τη σκόνη επεξεργασίας αερίων. Συγκεκριμένα, τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 & 2 καθώς α) ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης επιταχύνθηκε περίπου 10 φορές σε σχέση με τον αντίστοιχο που χρειάστηκε με το νερό, β) εκλύθηκε αμμωνία, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης με νερό και γ) ο ρυθμός παραγωγής αερίου την πρώτη ώρα της αντίδρασης και για τις δυο θερμοκρασίες ήταν πολύ υψηλός. Συγκεκριμένα, εκλύθηκαν 69,3 L/(kg·h) και 78 L/(kg·h) στους 20°C και 58,7 L/(kg·h) και 75,3 L/(kg·h) στους 35 °C, για τα ξαφρίσματα-1 και 2. Αντίστοιχα χαρακτηριστικά παρουσίασε η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσης επιταχύνθηκε περίπου 4 φορές σε σχέση με το νερό και ο ρυθμός παραγωγής αερίου την πρώτη ώρα της αντίδρασης ήταν 15,5 L/(kg·h) στους 20 °C έναντι των 31 L/(kg·h) στους 35 °C. Τα συγκεκριμένα ευρήματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά καθώς τα εν λόγω απόβλητα εκλύουν εύφλεκτα και τοξικά αέρια και κατά συνέπεια η επεξεργασία τους μπορεί να προκαλέσει θέματα ασφάλειας των εργαζόμενων και της εγκατάστασης.
11. **Απόβλητα διυλιστηρίου:** Θετικό ήταν το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης για 11 απόβλητα με απόλυτη και κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου, γεγονός που αποδεικνύει ότι ορθώς διακινούνται ως επικίνδυνα. Στα απόβλητα που ήταν τεχνικά εφικτός ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με XRD, αποδείχθηκε ότι η αυτοθέρμανση οφείλεται στη χημική οξειδωση των θειούχων ενώσεων και συνδέεται με την παρουσία ουσιών όπως ο τροϊλίτης, ο πυροτίτης, το σουλφίδιο του νικελίου, καθώς και μεταβατικών μετάλλων όπως το νικέλιο. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε θείο επηρεάζει το χρόνο οξειδωσης, δηλαδή τα απόβλητα με υψηλό ποσοστό θείου οξειδώνονται γρηγορότερα. Σε ό,τι αφορά στα εκλύοντα αέρια, τα σημαντικότερα ευρήματα των αποβλήτων του συγκεκριμένου κλάδου αφορούν τον εξαντλημένο καταλύτη-1 και τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο. Ο εξαντλημένος καταλύτης-1 αντέδρασε στους 20 °C και στους 35 °C παρουσία του διαλύματος HCl εκλύοντας τοξικά και εύφλεκτα αέρια. Ο εξαντλημένος καταλύτης-1 μπορεί να ταξινομηθεί ως επικίνδυνο απόβλητο με την HP12 ακολουθώντας τις απαιτήσεις της δοκιμής, καθώς NH₃, H₂S & Cl₂

εκλύονται από την ανάμιξή του με HCl (1 M) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε ό,τι αφορά τα οξέα περιέχοντα πετρέλαιο παράχθηκαν 1,3 L τοξικών και εύφλεκτων αερίων ανά kg αποβλήτου, στους 35 °C από την αντίδραση με το HCl. Ωστόσο, το συγκεκριμένο είδος αποβλήτου δεν ικανοποιεί τις απαιτήσεις της νομοθεσίας για την ταξινόμησή του ως επικίνδυνο είτε με την HP3 είτε με την HP12. Επιπλέον, η αφυδατωμένη πετρελαιοειδής λάσπη και οι λάσπες & τα απόβλητα γέωτρησης που περιέχουν απόβλητα αντέδρασαν με το HCl και με το CH₃COOH εκλύοντας CO₂. Τέλος, σε όλα τα απόβλητα του κλάδου η επίδραση του νερού και του διαλύματος NaOH ήταν αμελητέα.

12. **Απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου:** Το αποτέλεσμα της δοκιμής αυτοθέρμανσης ήταν θετικό για έξι απόβλητα από τη βιομηχανία έλασης και επεξεργασίας αλουμινίου με κατοπτρική καταχώριση επικινδύνου, επιβεβαιώνοντας την ταξινόμησή τους. Το κοινό χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι η παρουσία λιπαντικών που χρησιμοποιούνται κατά την έλαση και το φινιρίσμα φύλλων αλουμινίου. Συγκεκριμένα, για τη λάσπη φυσικοχημικής επεξεργασίας-4/#23, τα απόβλητα φίλτρων-1/ #26 και τα απόβλητα φίλτρων ψυχρής έλασης/#28 εκτιμάται ότι η αυτοθέρμανση οφείλεται στην οξείδωση υδρογονανθράκων χαμηλής πτητικότητας και υψηλού σημείου ανάφλεξης. Τα απόβλητα του κλάδου που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον κατά την ανάμιξή τους με το νερό και τα διαλύματα HCl, CH₃COOH & NaOH 1M, αφορούν στα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1&2 και τη σκόνη επεξεργασίας αερίων-2. Παρουσία των διαλυμάτων HCl και NaOH 1M, τα απόβλητα από τη βιομηχανία αλουμινίου απελευθέρωσαν το μεγαλύτερο όγκο αερίων. Τα σημαντικότερα ευρήματα παρατηρήθηκαν για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 & 2, από τα οποία εκλύθηκαν εύφλεκτα και τοξικά αέρια, με όλα τα αντιδραστήρια και στις δυο θερμοκρασίες. Στα δυο απόβλητα παρουσιάστηκε έκλυση αμμωνίας μόνο κατά την ανάμιξη με νερό και διάλυμα NaOH. Επιπλέον, για τα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου-1 παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος έναρξης και λήξης της αντίδρασης με την προσθήκη του νερού ήταν σημαντικά μεγαλύτερος συγκριτικά με το χρόνο που απαιτήθηκε για τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Συγκεκριμένα, η έναρξη της αντίδρασης στους 20 °C ήταν στις 162 h και η λήξη στις 398 h, ενώ αντίστοιχα στους 35 °C η έναρξη συνέβη σε 13 h και ολοκληρώθηκε στις 230 h. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι με την πιστή τήρηση των οδηγιών του UN N.5 test υποεκτιμάται η αντιδρασιμότητα των αποβλήτων και προβλήματα ασφάλειας μπορούν να προκληθούν κατά την αποθήκευση και την επεξεργασία τους. Σε ό,τι αφορά στα ξαφρίσματα από τη θερμική επεξεργασία αλουμινίου με EKA 10 03 15*, επιβεβαιώνεται η ορθή καταχώρισή τους με τις ιδιότητες επικινδυνότητας HP3 & HP12, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν. Η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 παρήγαγε εύφλεκτα αέρια με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και ο ρυθμός έκλυσης αερίου τις πρώτες 7 h έφτασε τα 8,3 L/(kg·h) με το H₂O, τα 10 L/(kg·h) με το HCl, 2 L/(kg·h) με το CH₃COOH και τα 15,5 L/(kg·h) με το NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, η σκόνη επεξεργασίας αερίων με EKA 10 03 23*, συνδέεται με την HP3 για τις προαναφερόμενες συνθήκες. Τις απαιτήσεις της νομοθεσίας ως προς την HP3 ικανοποιεί η σκόνη επεξεργασίας αερίων-2 (GER ≥ 1L/(kg·h), με H₂O στους 20 °C και παρουσία %LEL). Τα ξαφρίσματα από τη θερμική παραγωγή αλουμινίου-1 ικανοποιούν τις απαιτήσεις της νομοθεσίας ως προς την HP12, καθώς παρουσία διαλύματος HCl στους 20 °C εκλύονται τοξικά αέρια.

13. **Απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων:** Τα σημαντικότερα ευρήματα των αποβλήτων του συγκεκριμένου κλάδου ως προς την αυτοθέρμανση αφορούν στην ξηρή λάσπη βιολογικού καθαρισμού, της οποίας το αποτέλεσμα ήταν θετικό και το Refuse Derived Fuel-1 στο οποίο παρατηρήθηκε έντονη

εξώθερμη αντίδραση. Αναφορικά με το RDF-1 η έκλυση θερμοκρασίας ήταν τόσο έντονη που αύξησε και τη θερμοκρασία του φούρνου. Σχετικά με τα εκλύοντα αέρια, τα απόβλητα που χρήζουν σχολιασμού αφορούν στα απόβλητα πολυουρεθάνης και την τέφρα πυθμένα. Τα απόβλητα πολυουρεθάνης και η τέφρα πυθμένα αντιδρούν με τα διαλύματα HCl, CH₃COOH & NaOH παράγοντας εύφλεκτα αέρια. Συνεπώς, για τα δυο απόβλητα επιβεβαιώνεται η ορθότητα της καταχώρισής τους με την ιδιότητα HP3 για τις προαναφερθείσες συνθήκες, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της ταξινόμησης. Τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία αερίων αντιδρούν με τα διαλύματα οξέων, εκλύοντας περισσότερα από 43 L αερίου (ανιχνεύθηκε CO₂) ανά kg αποβλήτου. Το νερό δεν επιδρά θετικά ως προς το είδος των εκλυόμενων αερίων που ταυτοποιούνται στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας.

14. **Απόβλητα από μονάδες παραγωγής τσιγάρων:** Τα ευρήματα των αποτελεσμάτων των ακατάλληλων τσιγάρων είναι πολύ σημαντικά καθώς αποδείχθηκε ότι συνδέονται και με τις δυο επικινδυνότητες. Το αποτέλεσμα της αυτοθέρμανσης ήταν θετικό και για τα δύο ακατάλληλα τσιγάρα που εξετάστηκαν. Επιπλέον, τα ακατάλληλα τσιγάρα για κατανάλωση-1 αντέδρασαν με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και στους δύο κύκλους πειραμάτων, εκλύοντας αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα (παρουσία % LEL), CO και CO₂. Η προσθήκη νερού έδωσε συνολικά πάνω από 50 L αερίου ανά kg αποβλήτου και στις δυο θερμοκρασίες, αλλά η παραγωγή αερίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξεκίνησε μετά από 101 ώρες. Με όλα τα αντιδραστήρια εκτός του νερού, ο ρυθμός έκλυσης αερίου υπερβαίνει το 1 L αερίου ανά kg αποβλήτου την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Κατά συνέπεια το απόβλητο ορθά καταχωρείται ως HP3- λόγω αυτοθέρμανσης και HP12.
15. **Απόβλητα από υπόλοιπες βιομηχανίες:** Τα ευρήματα των αποβλήτων των υπολοίπων κλάδων δεν αξιολογούνται ως σημαντικά στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Εξαιρέση αποτελούν τα αποτελέσματα της ιπτάμενης τέφρας, καθώς με την προσθήκη διαλυμάτων HCl & NaOH εκλύθηκαν τοξικά και εύφλεκτα αέρια. Ως εκ τούτου, η ιπτάμενη τέφρα συνδέεται με τις ιδιότητες HP3 και HP12 χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία. Σχετικά με το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων, παρατηρήθηκε ότι κατά τη δοκιμή της αυτοθέρμανσης παρουσιάστηκε συσσώρευση θερμότητας, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται τα κριτήρια ταξινόμησης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το απόβλητο αντέδρασε με την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων και στους δύο κύκλους πειραμάτων, εκλύοντας αέρια που παρουσιάζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα και CO₂. Ωστόσο, μόνο με την προσθήκη HCl ο ρυθμός έκλυσης αερίου υπερβαίνει το 1 L αερίου ανά kg αποβλήτου την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Κατά συνέπεια το FORBI συνδέεται με την ιδιότητα HP3, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία. Τέλος, η προσθήκη διαλυμάτων HCl & CH₃COOH επίδρασε στα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών στο δεύτερο κύκλο του πειράματος, εκλύοντας αέρια που σχηματίζουν εύφλεκτη ατμόσφαιρα. Κατά συνέπεια τα απόβλητα χρωμάτων και βερνικιών συνδέονται με την ιδιότητα HP3, χωρίς ωστόσο να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ταξινόμησης με βάση τη νομοθεσία.

Κεφάλαιο 8. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στο παρόν κεφάλαιο, διατυπώνονται προτάσεις μελλοντικής έρευνας για την αξιοποίηση των συμπερασμάτων της παρούσας διατριβής καθώς και για την περαιτέρω ανάπτυξη της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε. Ειδικότερα προτείνονται:

- Εφαρμογή της μεθοδολογίας ελέγχου επικινδυνότητας σε πολλαπλά δείγματα αποβλήτων της ίδιας προέλευσης και του ίδιου ΕΚΑ, ώστε να παραχθούν περισσότερα αποτελέσματα και να υποβληθούν σε στατιστική επεξεργασία, με σκοπό την πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση της επικινδυνότητας του κάθε εξαψήφιου κωδικού ΕΚΑ. Σκοπός αυτής της μελέτης θα μπορούσε να είναι η ανάπτυξη κάποιου μοντέλου που θα προβλέπει τη συμπεριφορά των αποβλήτων ανάλογα με τη σύστασή τους, λαμβάνοντας κρίσιμους δείκτες π.χ. περιεκτικότητα θείου και ύπαρξη σουλφιδίων του σιδήρου.
- Εφαρμογή της προτεινόμενης μεθοδολογίας ελέγχου επικινδυνότητας σε όλα τα απόβλητα του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων που έχουν καταχωριστεί με απόλυτη καταχώριση μη επικινδύνου, με σκοπό να επιβεβαιωθεί πειραματικά η ορθότητα της ταξινόμησης των συγκεκριμένων ρευμάτων αποβλήτων.
- Μελέτη παραγόντων που πιθανώς ενεργοποιούν το μηχανισμό αυτοθέρμανσης, όπως η ύπαρξη μικροβιακού φορτίου σε απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε βιομάζα όπως τα ακατάλληλα για κατανάλωση τσιγάρα, το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών αποβλήτων και το refuse derived fuel, καθώς μπορεί να περιέχει υπολείμματα τροφίμων. Επιπλέον, σημαντική κρίνεται η περαιτέρω μελέτη των συνθηκών αποθήκευσης των αυτοθερμαινόμενων αποβλήτων, με σκοπό να αποτραπούν φαινόμενα αυτανάφλεξης.
- Αναφορικά με την αντιδραστικότητα, επόμενο βήμα θα μπορούσε να είναι ο έλεγχος συμβατότητας μεταξύ διαφορετικών ρευμάτων αποβλήτων, προσομοιάζοντας τις πραγματικές συνθήκες που αυτά μπορεί να βρεθούν.

Βιβλιογραφία

- [1] European Commission, “Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives,” 2008, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098>.
- [2] European Commission, “Commission Regulation (EU) No 1357/2014 of 18 December 2014 replacing Annex III to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on waste and repealing certain Directives,” *Off. J. Eur. Union*, vol. 2014, no. 1357, 2014, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R1357&from=EL>.
- [3] European Commission, “Council Regulation (EU) 2017/997 of 8 June 2017 amending Annex III to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council as regards the hazardous property HP 14 ‘Ecotoxic,’” vol. 10, no. December 2016, pp. 1–21, 2017, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0997>.
- [4] European Commission, “2014/955/EU-Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council,” *Off. J. Eur. Union*, vol. 7, no. 440, pp. 44–86, 2014, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32014D0955>.
- [5] European Commission, “2018/C 124/01 Commission notice on technical on the classification of waste,” 2018, [Online]. Available: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409\(01\)&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409(01)&from=EN).
- [6] European Commission, “The role of waste-to-energy in the circular economy,” pp. 9–15, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0034&from=EL>.
- [7] S. Goel, “Advances in Solid and Hazardous Waste Management, Solid and Hazardous Waste Management: An Introduction, Chapter 1.” [Online]. Available: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-57076-1>.
- [8] Department for Environment Food and Rural Affairs, “Applying the Waste Hierarchy: evidence summary,” [Online]. Available: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69404/pb13529-waste-hierarchy-summary.pdf.
- [9] S. Sadala, S. Dutta, R. Raghava, T. S. Jyothsna, B. Chakradhar, and S. K. Ghosh, “Resource recovery as alternative fuel and raw material from hazardous waste,” *Waste Manag. Res.*, vol. 37, no. 11, pp. 1063–1076, 2019, doi: 10.1177/0734242X19854124.
- [10] M. Loizidou, “(VI) Επικίνδυνα Απόβλητα – Σχήματα Διαχείρισης,” no. Vi, pp. 1–43, [Online]. Available: http://environ.survey.ntua.gr/files/epikindina_apoblita.pdf.
- [11] P. R. Rout, P. Bhunia, A. Ramakrishnan, R. Y. Surampalli, T. C. Zhang, and R. D. Tyagi, “Sustainable Solid Waste Management, Sustainable hazardous waste management/Treatment: Framework and Adjustments to Meet Grand Challenges, Chapter 12.” pp. 319–364, 2016, [Online]. Available: <https://ascelibrary.org/doi/book/10.1061/9780784414101>.
- [12] European Commission, “Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste,” [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=EL>.
- [13] “Basel Convention on the Control of Transboundary Movements on Hazardous Wastes and Their Disposal,” *Basel Conv. Tech. Guidel. Inciner. L.*, no. 4, pp. 1–20, 1997, [Online]. Available: [http://www.basel.int/Portals/4/Basel Convention/docs/meetings/sbc/workdoc/old docs/tech-d10.pdf](http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/meetings/sbc/workdoc/old%20docs/tech-d10.pdf).
- [14] European Commission, “Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste,” [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0076&from=EL>.
- [15] D. Ziegler, W. Schimpf, B. Dubach, J. DEGRÉ, and D. Mutz, “Guidelines on Co-processing Waste Materials in

- Cement Production.” pp. 1–135, 2006, [Online]. Available: https://www.geocycle.com/sites/geocycle/files/atoms/files/co-processing_supporting_document_giz-holcim_guidelines.pdf.
- [16] J. Cihlar *et al.*, “Status and prospects of co- processing of waste in EU cement plants - Executive Summary,” no. April. p. 13, 2017, [Online]. Available: https://cembureau.eu/media/2lte1jte/11603-ecofys-executive-summary_cembureau-2017-04-26.pdf.
- [17] Σ.Τσίμας και Σ. Τσιβιλής, “Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου.” [Online]. Available: <http://press.ntua.gr/documents/documents/prvtoselida.pdf>.
- [18] Cembureau, “Sustainable cement production: Co-processing of alternative fuels and raw materials in the european cement industry,” 2009, [Online]. Available: https://www.holcim.ch/sites/switzerland/files/atoms/files/sustainable_cement_production_2009.pdf.
- [19] World Business Council for Sustainable Development(WBCSD) - Cement Sustainability Initiative (CSI), “Guidelines for Co-processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing.” 2014, [Online]. Available: <https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/Resources/Guidelines-for-Co-Processing-Fuels-and-Raw-Materials-in-Cement-Manufacturing>.
- [20] W. D. Q. Lamas, J. C. F. Palau, and J. R. De Camargo, “Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, pp. 200–207, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.015.
- [21] “Eurostat waste statistics,” vol. 2018, pp. 7–8, 2018, [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Total_waste_generation.
- [22] ΥΠΕΚΑ, “Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (Εοδεα),” p. 133, 2016, [Online]. Available: https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/GEOL105/ΣΧΕΤΙΚΗ_BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ/ΕΣΔΕΑ .pdf.
- [23] E. Mihailidou, K. Antoniadis, and M. Assael, “The 319 major industrial accidents since 1917,” *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 529–540, 2012, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/237073055_The_319_Major_Industrial_Accidents_since_1917.
- [24] G. Koteswara Reddy and K. Yarrakula, “Analysis of accidents in chemical process industries in the period 1998-2015,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 177–191, 2016.
- [25] S. ur Rehman *et al.*, “Ammonium nitrate is a risk for environment: A case study of Beirut (Lebanon) chemical explosion and the effects on environment,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 210, no. January, p. 111834, 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111834.
- [26] J. Beyer, H. C. Trannum, T. Bakke, P. V. Hodson, and T. K. Collier, “Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 110, no. 1, pp. 28–51, 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.027.
- [27] Ministry of the environmet energy and the sea, “Overview of accident statistics on waste management facilities,” no. October. 2016, [Online]. Available: <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/uploads/2017/06/2016-10-11-SY-AccidentologieDechetsVersionSimplifiee-PA-EN-Vfin.pdf>.
- [28] Environment Agency, “Review of Incidents at Hazardous Waste Management Facilities Waste Review of Incidents at Hazardous (Version Management,” 2013, [Online]. Available: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/288603/LI_T_6837_0ab98f.pdf.
- [29] Enviroment Agency/Health and Safety Executive Joint Guidance on Compatibility, “Compatibility Testing Guidance for Bulking Operations in the Waste Treatment Industry,” no. November, 2011.
- [30] Marine Accident Investigation Branch, “Report on the investigation of the explosion of gas released from a cargo of unprocessed incinerator bottom ash on,” 2017, [Online]. Available: https://assets.publishing.service.gov.uk/media/5a268bac40f0b659d1fca8d3/MAIBInvReport26_2017.pdf.
- [31] European Commission, “Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures-CLP,” *Off. J. Eur. Union*, vol. L 353/1, p. 1355, 2008, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272&from=EL>.

- [32] United Nations, "ADR-European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road," vol. I, no. January. pp. 94–95, 2019, [Online]. Available: https://unece.org/DAM/trans/publications/ADR_2019_vol1_1818953_E.pdf.
- [33] United Nations, "UN,2009, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria." 2009, [Online]. Available: <https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/manual/Rev5/English/ST-SG-AC10-11-Rev5-EN.pdf>.
- [34] European Chemicals Agency, "Guidance on the Application of the CLP Criteria," no. 1272. pp. 1–647, 2017, [Online]. Available: https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/clp_en.pdf/58b5dc6d-ac2a-4910-9702-e9e1f5051cc5.
- [35] F. Fei and D. Liang, "Research progress and comparison of methods for testing self ignition materials," *Procedia Eng.*, vol. 11, pp. 91–99, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.632.
- [36] F. Restuccia, O. Mašek, R. M. Hadden, and G. Rein, "Quantifying self-heating ignition of biochar as a function of feedstock and the pyrolysis reactor temperature," *Fuel*, vol. 236, no. January 2018, pp. 201–213, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.141.
- [37] P. Blomqvist and B. Persson, "Spontaneous Ignition of Biofuels - A Literature Survey of Theoretical and Experimental Methods," *SP Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut*, vol. 18, pp. 1–33, 2003, [Online]. Available: <https://rib.msb.se/Filer/pdf/26254.pdf>.
- [38] J. M. Ashman, J. M. Jones, and A. Williams, "Some characteristics of the self-heating of the large scale storage of biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 174, no. February, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.02.004.
- [39] European Standard, "EN 15188:2007, Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations." .
- [40] Á. Ramírez, J. García-Torrent, and A. Tascón, "Experimental determination of self-heating and self-ignition risks associated with the dusts of agricultural materials commonly stored in silos," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, pp. 920–927, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.096.
- [41] J. Zhang, T. Ren, Y. Liang, and Z. Wang, "A review on numerical solutions to self-heating of coal stockpile: Mechanism, theoretical basis, and variable study," *Fuel*, vol. 182, pp. 80–109, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.087.
- [42] J. N. Carras and B. C. Young, "Self-heating of coal and related materials: Models, application and test methods," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–15, 1994, doi: 10.1016/0360-1285(94)90004-3.
- [43] M. Zerlottin, D. Refosco, M. Della Zassa, A. Biasin, and P. Canu, "Self-heating of dried wastewater sludge," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 1, pp. 129–137, 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2012.08.014.
- [44] M. Della Zassa, A. Ronda, G. Gianfelice, M. Zerlottin, and P. Canu, "Scale effects and mechanisms ruling the onset of wastewater sludges self-heating," *Fuel*, vol. 256, no. May, p. 115876, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115876.
- [45] X. R. Li, W. S. Lim, Y. Iwata, and H. Koseki, "Thermal behavior of sewage sludge derived fuels," *Therm. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 137–148, 2008, doi: 10.2298/TSCI0802137L.
- [46] Á. Ramírez, J. García-Torrent, and P. J. Aguado, "Determination of parameters used to prevent ignition of stored materials and to protect against explosions in food industries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, pp. 115–120, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.013.
- [47] W. Hogland and M. Marques, "Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 40, no. 1, pp. 53–69, 2003, doi: 10.1016/S0921-3449(03)00025-9.
- [48] Z.-M. Fu, X.-R. Li, and H. Koseki, "Heat generation of refuse derived fuel with water," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 18, no. 1, pp. 27–33, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jlpi.2004.09.001.
- [49] A. Yasuhara, Y. Amano, and T. Shibamoto, "Investigation of the self-heating and spontaneous ignition of refuse-derived fuel (RDF) during storage," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1161–1164, 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2009.11.003.
- [50] Z.-M. Fu, H. Koseki, and Y. Iwata, "Investigation on spontaneous ignition of two kinds of organic material with

- water," *Thermochim. Acta*, vol. 440, no. 1, pp. 68–74, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.tca.2005.10.010.
- [51] R. Bertani *et al.*, "Self-heating of dried industrial tannery wastewater sludge induced by pyrophoric iron sulfides formation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 305, pp. 105–114, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.038.
- [52] H. A. Nasr-El-Din and A. Y. Al-Humaidan, "Iron sulfide scale: Formation, removal and prevention," *Soc. Pet. Eng. - Int. Symp. Oilf. Scale 2001*, 2001, doi: 10.2523/68315-ms.
- [53] R. Walker, A. D. Steele, and T. D. B. Morgan, "Pyrophoric oxidation of iron sulphide," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 163–175, 1988, doi: 10.1016/0257-8972(88)90078-3.
- [54] R. Walker, A. D. Steele, and T. D. B. Morgan, "The formation of pyrophoric iron sulphide from rust," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 183–197, 1987, doi: 10.1016/0257-8972(87)90071-5.
- [55] European Commission, "Council Regulation (EC) No 440/2008 of 30 May 2008 laying down test methods pursuant to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)," 2008, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008R0440>.
- [56] K. Kunath, P. Lüth, and S. Uhlig, "Short Report Interlaboratory test on the method UN Test N . 5 / EC A. 12 ' Substances which , in contact with water , emit flammable gases .'" 2011, [Online]. Available: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25094>.
- [57] M. Rosenberg, H. Michael-Schulz, K. D. Wehrstedt, and M. Malow, "Validation of the UN test method N.5," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 30, no. 1, pp. 282–286, 2014, doi: 10.1016/j.jlp.2014.03.008.
- [58] A. Janès, G. Marlair, D. Carson, and J. Chaineaux, "Towards the improvement of UN N.5 test method for the characterization of substances which in contact with water emit flammable gases," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 25, no. 3, pp. 524–534, 2012, doi: 10.1016/j.jlp.2011.12.008.
- [59] Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, "Criteria for water-reactivity - HM-14 Project status report." 2013, [Online]. Available: <https://unece.org/DAM/trans/doc/2013/dgac10c3/UN-SCETDG-43-INF39e.pdf>.
- [60] A. Janès, G. Marlair, and D. Carson, "Testing of gas flow measurement methods to characterize substances which emit flammable or toxic gases in contact with water," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 100, pp. 232–241, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.01.016.
- [61] P. Hennebert, I. Samaali, and P. Molina, "A proposal for a test method for assessment of hazard property HP 12 ('Release of an acute toxic gas') in hazardous waste classification – Experience from 49 waste," *Waste Manag.*, vol. 58, pp. 25–33, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.022.
- [62] Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU*. 2015.
- [63] European Catalyst Manufacturers Association, "Catalyst Handling Best Practice Guide," 2018, [Online]. Available: https://www.catalystseurope.org/images/Documents/ECMA1004q_-_Catalyst_handling_best_practice_guide.pdf.
- [64] T. Chiranjeevi, R. Pragya, S. Gupta, D. T. Gokak, and S. Bhargava, "Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 35, pp. 610–617, 2016, doi: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
- [65] E. Furimsky, "Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization," *Catal. Today*, vol. 30, no. 4, pp. 223–286, 1996, doi: 10.1016/0920-5861(96)00094-6.
- [66] European Catalyst Manufacturers Association, "Spent catalyst management," [Online]. Available: https://www.catalystseurope.org/images/Documents/Industry_guidance_-_Spent_catalyst_management_-_nv.pdf.
- [67] Alexandros Chrysalidis and George Z. Kyzas, "Applied Cleaning Methods of Oil Residues from Industrial Tanks," *Process. 2020*, 2020, [Online]. Available: https://pdfs.semanticscholar.org/2259/98b7cc30be0daaee9e26d23da2ae6394a5ae.pdf?_ga=2.146657277.874997598.1645370549-1518695930.1645370549.
- [68] X. Cai, X. Zhao, and H. Yao, "Spontaneous combustion tendency of iron sulfide corrosion: Oxidation

- characterization and thermostability," *Procedia Eng.*, vol. 84, pp. 356–362, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.10.444.
- [69] B. Oztisk, "Chemical cleaning and degassing refinery equipment," [Online]. Available: http://www.eptq.com/articles/kurita_28012008132918.pdf.
- [70] K. Hui, J. Tang, H. Lu, B. Xi, C. Qu, and J. Li, "Status and prospect of oil recovery from oily sludge:A review," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 6523–6543, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.06.009.
- [71] G. Hu, J. Li, and G. Zeng, "Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 470–490, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069.
- [72] L. Yu, M. Han, and F. He, "A review of treating oily wastewater," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S1913–S1922, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.07.020.
- [73] IPIECA-International Petroleum Industry Environmental Conservation Association, "Petroleum refining water / wastewater use and management," *IPIECA Oper. Best Pract. Ser.*, p. 60, 2010, [Online]. Available: <https://www.ipieca.org/resources/good-practice/petroleum-refining-water-wastewater-use-and-management/>.
- [74] H. S. Al Dhamri, S. A. Abdul-Wahab, C. Velis, and L. Black, "Oil-based mud cutting as an additional raw material in clinker production," *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, no. July 2019, p. 121022, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121022.
- [75] European Aluminium Association, "Aluminium Recycling in Europe," [Online]. Available: https://recycling.world-aluminium.org/fileadmin/_migrated/content_uploads/fl0000217_04.pdf.
- [76] P. K.T.Oldring and U.Nehring, "Packing Materials - 7. Metal Packing for Foodstuffs," *Int. Life Sci. Inst.*, p. 44, 2007, [Online]. Available: https://ilsi.eu/wp-content/uploads/sites/3/2016/06/R2007Pac_Mat.pdf.
- [77] Metal Packaging Manufacturers Association, "How a two-piece drawn and wall-ironed food can is made," vol. 44, no. 0, [Online]. Available: <https://www.mpma.org.uk/wp-content/uploads/2-Piece-Drinks-Cans.pdf>.
- [78] A. Chateauminois, "ASM Handbook: Surface Engineering (Vol 5)," *Tribol. Int.*, vol. 33, no. 1, p. 67, 2000, doi: 10.1016/s0301-679x(00)00006-2.
- [79] European Commission, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)." p. 1233, 2017, [Online]. Available: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2020-01/JRC107041_NFM_bref2017.pdf.
- [80] Dr. Dimitrios Pnias and Ioanna P. Giannopoulou, "Σύγχρονες τάσεις αποτελεσματικής διαχείρισης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στον ελληνικό χώρο." [Online]. Available: <https://docplayer.gr/3875159-Syghrones-taiseis-apotelesmatikis-iaheirisis-ygron-viomihanikon-apovliton-ston-elliniko-horo.html>.
- [81] P. Malleshham and V. V. R. Babu, "Cold Rolling Mill for Aluminium Sheet," no. 2, pp. 16–20, 2016, [Online]. Available: https://www.ijeeas.org/download_data/IJEAS0302005.pdf.
- [82] B. E. Brownlee, "Coolant management in aluminium flat rolled product manufacturing." [Online]. Available: <https://www.crs-reprocessing.com/wp-content/uploads/2015/11/FRP-article-Alum-Intl-Today-Sept-2014.pdf>.
- [83] P. Christoforou, "A review of cooling technologies for flat rolled aluminium products," *Mater. Sci. Forum*, vol. 765, pp. 373–377, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.765.373.
- [84] I. Mangas, M. A. Sogorb, and E. Vilanova, "Lubricating Oils," *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, vol. 3. Elsevier, pp. 670–676, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00525-X.
- [85] "Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων, για την τροποποίηση της απόφασης έγκρισης περιβαλλοντικών όρων της μονάδας παραγωγής προϊόντων έλασης αλουμινίου της εταιρίας ΕΛΒΑΛ Α.Ε," 2017, [Online]. Available: <https://www.eib.org/attachments/registers/77343318.pdf>.
- [86] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, and M. N. Ahmad, "The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth," *J. Environ. Manage.*, vol. 69, no. 3, pp. 229–238, 2003, doi: 10.1016/j.jenvman.2003.09.005.
- [87] G. Wypych, "Handbook of Fillers, Fillers – Origin, Chemical Composition, Properties, and Morphology." pp. 13–

266, 2016, doi: 10.1016/b978-1-895198-91-1.50004-x.

- [88] D. Brough and H. Jouhara, "The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery," *Int. J. Thermofluids*, vol. 1–2, 2020, doi: 10.1016/j.ijft.2019.100007.
- [89] H. Shen, B. Liu, C. Ekberg, and S. Zhang, "Science of the Total Environment Harmless disposal and resource utilization for secondary aluminum dross : A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 760, p. 143968, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143968.
- [90] N. H. Jafari, T. D. Stark, and R. Roper, "Classification and Reactivity of Secondary Aluminum Production Waste," *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste*, vol. 18, no. 4, p. 04014018, 2014, doi: 10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000223.
- [91] P. E. Tsakiridis, "Aluminium salt slag characterization and utilization - A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 217–218, pp. 1–10, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052.
- [92] E. David and J. Kopac, "Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 316–324, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.042.
- [93] M. Mahinroosta and A. Allahverdi, "Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review," *J. Environ. Manage.*, vol. 223, no. June, pp. 452–468, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.068.
- [94] P. E. Tsakiridis, P. Oustadakis, K. Moustakas, and S. L. Agatzini, "Cyclones and fabric filters dusts from secondary aluminium flue gases: a characterization and leaching study," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 7, pp. 1793–1802, 2016, doi: 10.1007/s13762-016-1014-3.
- [95] M. Kara, "Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 68, pp. 21–28, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.011.
- [96] Y. H. Chang, W. C. Chen, and N. Bin Chang, "Comparative evaluation of RDF and MSW incineration," *J. Hazard. Mater.*, vol. 58, no. 1–3, pp. 33–45, 1998, doi: 10.1016/S0304-3894(97)00118-0.
- [97] British Geological Survey, "Cement raw materials," no. November, 2005, [Online]. Available: https://www.cemnet.com/public/courses/srm0111/story_content/external_files/Cement Raw Materials.pdf.
- [98] Work Safe Western Australia Commission, "Safe use of Chemical in the Woodworking Industry," [Online]. Available: https://www.commerce.wa.gov.au/sites/default/files/atoms/files/guide_chemicals_wood.pdf.
- [99] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, "Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης των παραπροϊόντων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων," 2005, [Online]. Available: <https://docplayer.gr/5586694-Enallaktikoi-tropoi-iaheiriston-paraproionton-apo-egkatastaseis-epexergasias-lymaton.html>.
- [100] M. M. A. Nikje, A. B. Garmarudi, and A. B. Idris, "Polyurethane waste reduction and recycling: From bench to pilot scales," *Des. Monomers Polym.*, vol. 14, no. 5, pp. 395–421, 2011, doi: 10.1163/138577211X587618.
- [101] European Commission, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)." [Online]. Available: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC113018_WT_Bref.pdf.
- [102] E. Gidaracos, M. Petrantonaki, K. Anastasiadou, and K. W. Schramm, "Characterization and hazard evaluation of bottom ash produced from incinerated hospital waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 935–942, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.080.
- [103] M. E. L. Bakkali *et al.*, "Characterization of bottom ash from two hospital waste incinerators in Rabat, Morocco," *Waste Manag. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1228–1236, 2013, doi: 10.1177/0734242X13507308.
- [104] Colorado Department of Public Health & Environment, "Compliance Bulletin Hazardous Waste Used Antifreeze," no. August, pp. 1–2, 2002, [Online]. Available: https://www.colorado.gov/pacific/sites/default/files/HM_hw-antifreeze.pdf.
- [105] European Commission, "Treating old railway sleepers as hazardous waste," no. 115, p. 2008, 2008, [Online]. Available: <http://www.woodguide.org/files/2014/07/EU-railway-sleepers.pdf>.
- [106] K. Karla, A. Jasso, K. Folliard, R. Ferron, M. Juenger, and T. Drimalas, "Characterizing Fly Ash," vol. 7. p. 172,

- 2012, [Online]. Available: https://texashistory.unt.edu/ark:/67531/metaph653979/m2/1/high_res_d/UNT-0034-0045.pdf.
- [107] M. Ghassemi, P. K. Andersen, A. Ghassemi, and R. R. Chianelli, "Hazardous Waste from Fossil Fuels," *Encyclopedia of Energy*, vol. 3. pp. 119–131, 2004, doi: 10.1016/b0-12-176480-x/00395-8.
- [108] M. A. T. and M. A. T. T. M. El-Sokkary, M.E.I. Saraya, "Hydration characteristics of boiler calcium carbonate scales blended cement pastes," no. January, 2011, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/270307322_HYDRATION_CHARACTERISTICS_OF_BOILER_CALCIIUM_CARBONATE_SCALES_BLENDED_CEMENT_PASTES.
- [109] EPA, "Final Engineering Report : Tobacco Products Processing Detailed Study," 2018, [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/tobacco-products-processing-study_2006.pdf.
- [110] T. E. Novotny and F. Zhao, "Consumption and production waste: Another externality of tobacco use," *Tob. Control*, vol. 8, no. 1, pp. 75–80, 1999, doi: 10.1136/tc.8.1.75.
- [111] K. Katō, J. Nakano, and N. Migita, "Studies on tobacco lignin: Part I. Some characteristics of tobacco milled wood lignin," *Agric. Biol. Chem.*, vol. 31, no. 9, pp. 1010–1015, 1967, doi: 10.1080/00021369.1967.10858927.
- [112] World Health Organization, "Tobacco and its environmental impact: an overview." p. 72, 2017, [Online]. Available: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/255574/9789241512497-eng.pdf;jsessionid=0A0E73BD259494E2899A2FFD46679A21?sequence=1>.
- [113] I. Fotinopoulou, "Use of secondary fuels in the cement manufacturing: A case study," *4th Int. Conf. Sustain. Solid Waste Manag. CYPRUS*, 2016, [Online]. Available: http://uest.ntua.gr/cyprus2016/proceedings/presentation/5_c_tsiligianhs_et_al_cyprus_2016.pdf.
- [114] Food and Agriculture Organization of the United Nations, "Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention. Rome." [Online]. Available: <https://www.fao.org/3/i2697e/i2697e.pdf>.
- [115] European Commission, "Preparatory Study on Food Waste Across Eu 27." [Online]. Available: http://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/bio_foodwaste_report.pdf.
- [116] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 142–161, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.10.049.
- [117] K. et al Papanikola, "Food residue biomass product as an alternative fuel for the cement industry," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 35, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05318-4.
- [118] Z. Du, S. Wen, J. Wang, C. Yin, D. Yu, and J. Luo, "The Review of Powder Coatings," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 04, no. 03, pp. 54–59, 2016, doi: 10.4236/msce.2016.43007.
- [119] ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., "Εκτίμηση και πρόληψη του επαγγελματικού κινδύνου στη βιομηχία παραγωγής χρωμάτων." 2007, [Online]. Available: https://www.elinyae.gr/sites/default/files/2019-07/BiompaparagXromaton_teliko_teliko.qxt.1191575074605.pdf.
- [120] R. A. Udeajah and N. G. Christian, "Ecological Impact of Paper Production: A Case for the Abolition of Print Media," *Acad. J. Interdiscip. Stud.*, vol. 2, no. 13, pp. 139–149, 2013, doi: 10.5901/ajis.2013.v2n13p139.
- [121] J. Sutter, V. Dudler, and R. Meuwly, "Packaging Materials: 8. Printing Inks for Food Packaging Composition and Properties of Printing Inks," *ILSI Europe Report Series*. p. , 2011, [Online]. Available: <https://www.pac.gr/bcm/uploads/8-printing-inks-for-food-packaging.pdf>.
- [122] V. Siracusa, "Packaging Material in the Food Industry," *Antimicrobial Food Packaging*. Elsevier Inc., pp. 95–106, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-800723-5.00007-3.
- [123] B. V. R. and G. R. G. Mahesh Kumar, A. Irshad, "Waste Management in Food Packaging Industry," 2016, doi: 10.1007/978-3-319-27228-3.
- [124] American Petroleum Institute, "ASTM D95-13, Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation."
- [125] European Standard, "EN 15934:2012, Sludge, treated biowaste, soil and waste - Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content."
- [126] EPA, "Method 9056A, Determination of inorganic anions by ion chromatography," 2007, [Online]. Available:

<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9056a-determination-inorganic-anions-ion-chromatography>.

- [127] British Standard, "BS EN 13137:2001, Characterization of waste — Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments."
- [128] European Standard, "EN 15408 : 2011, Solid recovered fuels - Method for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content."
- [129] European Standard, "EN 15403 : 2011, Solid recovered fuels - Determination of ash content."
- [130] Technical Specification, "CEN/TS 16023:2013, Characterization of waste - Determination of gross calorific value and calculation of net calorific value."
- [131] British Standard, "Methods of testing cement-Part 2: Chemical analysis of cement," 2003.
- [132] Confederation of Indian Industry, "Case Study Manual on Alternative Fuels & Raw Materials Utilization Indian Cement Industry," 2011, [Online]. Available: https://shaktifoundation.in/wp-content/uploads/2017/09/AFR_Utilisation-in-Cement-Industry.pdf.
- [133] European Standard, "EN 14899 : 2005, Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan."
- [134] European Standard, "EN 15002:2015, Characterization of waste - Preparation of test portions from the laboratory sample."
- [135] Environment Agency, "Waste Classification - Guidance on the Classification and Assessment of Waste," *Tech. Guid. WM3*, 2015, [Online]. Available: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1021051/Waste_classification_technical_guidance_WM3.pdf.
- [136] ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., *Οριακές τιμές έκθεσης χημικών παραγόντων & δείκτες βιολογικής έκθεσης σε χημικούς παράγοντες 2019*. .
- [137] A. Dunster, "Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies – Integrated Waste Management for the Production of Construction Material," *Ind. Sect. Study*, vol. 1, no. 10, pp. 1–19, 2007.
- [138] G. Busca, "Silica-alumina catalytic materials: A critical review," *Catal. Today*, vol. 357, no. May 2019, pp. 621–629, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.011.
- [139] S. T. Wagland *et al.*, "Comparison of coal/solid recovered fuel (SRF) with coal/refuse derived fuel (RDF) in a fluidised bed reactor," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 6, pp. 1176–1183, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.01.001.
- [140] A. Sever Akdağ, A. Atımtay, and F. D. Sanin, "Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples," *Waste Manag.*, vol. 47, pp. 217–224, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.08.037.
- [141] A. Xenidis, E. Mylona, and I. Paspaliaris, "Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes," *Waste Manag.*, vol. 22, no. 6, pp. 631–641, 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(01)00053-8.
- [142] E. F. M. Marafi, A. Stanislaus, *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*. 2013.
- [143] S. Somot and J. A. Finch, "Possible role of hydrogen sulphide gas in self-heating of pyrrhotite-rich materials," *Miner. Eng.*, vol. 23, no. 2, pp. 104–110, 2010, doi: 10.1016/j.mineng.2009.10.011.
- [144] B. Ngabe, J. Edwin Van Der Spuy, and J. A. Finch, "Estimating activation energy from a sulfide self-heating test," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 15, pp. 1645–1650, 2011, doi: 10.1016/j.mineng.2011.08.019.
- [145] F. Rosenblum and J. Nasset, "Evaluation and control of self-heating in sulphide concentrates," *Cim.Org*, vol. 94, no. March, 2019, [Online]. Available: http://www.cim.org/push_file.cfm?fn=E-Bulletin%5Cfiles%5Ctechpapers%5C1056tp_rosenblum.pdf.
- [146] J. P. Stensaas, "An Experimental Study of the Self-ignition Tendency of Different Wood Coating Oil Products," no. 7465. p. 30, 2000, [Online]. Available: <https://risefr.com/media/publikasjoner/upload/nbl-a05145-rev1.pdf>.
- [147] K. Papanikola, T. Nisotakis, M. Sofra, and G. Lyberatos, "Characterization, classification and stabilization of industrial wastes for hazard property HP3: Flammable self-heating; assessment and evaluation of 50 industrial wastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123665.

- [148] F. Restuccia, N. Fernandez-Anez, and G. Rein, "Experimental measurement of particle size effects on the self-heating ignition of biomass piles: Homogeneous samples of dust and pellets," *Fuel*, vol. 256, no. August, p. 115838, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115838.
- [149] M. Van Blijderveen, E. M. Gucho, E. A. Bramer, and G. Brem, "Spontaneous ignition of wood, char and RDF in a lab scale packed bed," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2393–2404, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.01.021.
- [150] EPA, "A Method for Determining the Compatibility of Hazardous Wastes." [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-03/documents/compat-haz-waste.pdf>.