

# **Η ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΑΚΡΙΒΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΕΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΣΤΗΝ ΚΕΡΑΜΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.**

Πρωτονοτάριος Βασίλειος

*Δρ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., MSc*

Θεοδωρόπουλος Κυπριανός – Χρήστος

*Υ.Δ. Μεταλλειολόγος Μηχανικός – Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.*

Μασαβέτας Ηλίας

*Υ.Δ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.*

Γκαλμπένης Χρήστος

*Υ.Δ. Μεταλλειολόγος Μηχανικός – Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.*

Μουτσάτσου Αγγελική

*Αν. Καθ. Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*

Λέξεις Κλειδιά: Μονάδες παραγωγής κεραμικών προϊόντων, TGA, XRD, ανθρακικά άλατα, εκπομπές αερίων θερμοκηπίου

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην εν θέματι εργασία εξετάζεται η εφαρμογή συγκεκριμένων μεθόδων ενόργανης ανάλυσης (TGA και XRD), σε συνδυασμό με την τυπική χημική ανάλυση, για τον προσδιορισμό ενώσεων του ασβεστίου οι οποίες συνεισφέρουν στις εκπομπές του CO<sub>2</sub>. Η αρχική φάση της έρευνας επικεντρώνεται στην κεραμουργική βιομηχανία και περιλαμβάνει τη συλλογή δειγμάτων κεραμικής μάζας (πρώτη ύλη αναμειγμένη με νερό πριν από οποιαδήποτε μηχανική ή θερμική κατεργασία) από υφιστάμενη βιομηχανική μονάδα και τη χημική, θερμική και ορυκτολογική ανάλυση αυτών. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν αφενός την παρουσία μόνο του ασβεστίου ως ανθρακικού άλατος αλλά και την συμμετοχή του CaCO<sub>3</sub> σε ποσοστό περί το 50% επί της μάζας του συνολικού ασβεστίου. Το γεγονός αυτό διαφοροποιεί κατά πολύ την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα σε σχέση με εκείνη που υπολογίζεται με

χρήση της συνολικής ποσότητας του ασβεστίου, η οποία προκύπτει από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης και μόνο.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με τη συνθήκη του Κιότο και τη Νέα Ευρωπαϊκή και Εθνική Νομοθεσία (Οδηγίες 2003/87/ΕΚ 2004/16/ΕΚ, 2007/589/ΕΚ και ΗΠ 54409/2632), οι βιομηχανικές μονάδες είναι υποχρεωμένες να προβαίνουν στην πλήρη παρακολούθηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και στην υποβολή αντίστοιχων εκθέσεων, σε ετήσια βάση. Ο προσδιορισμός της ποσότητας του CO<sub>2</sub> το οποίο και καταλήγει στη ατμόσφαιρα, βασίζεται κυρίως σε πρότυπες εξισώσεις και υπολογισμούς, οι παράμετροι των οποίων καθορίζονται επακριβώς από τις αντίστοιχες κατευθυντήριες γραμμές της Ε.Ε. και με βάση την Βέλτιστη Βιομηχανική Πρακτική. Κάθε βιομηχανική μονάδα είναι καταχωρημένη σε ένα Εθνικό Σχέδιο Κατανομής των Ρύπων (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ, 2005), με βάση το οποίο λαμβάνει χώρα αγορά (σε περίπτωση υπέρβασης του ορίου) ή πώληση τόνων διοξειδίου του άνθρακα μεταξύ των υπόχρεων εγκαταστάσεων.

Ένας από τους κλάδους οι οποίοι υπόκειται σε έλεγχο και παρακολούθηση αναφορικά με τις εκπομπές του CO<sub>2</sub> είναι και ο κλάδος της Κεραμοποιίας. Οι εκπομπές στον εν λόγω κλάδο σχετίζονται με δύο βασικές πηγές:

1. Τις εκπομπές καύσης από την κατανάλωση καυσίμων (κυρίως μαζούτ, υγραέριο και πετρελαϊκό κωκ) για την παραγωγή ενέργειας κατά τις διαδικασίες ξήρανσης και πύρωσης του προϊόντος
2. Τις εκπομπές διεργασίας που προκύπτουν από την αποσύνθεση ανθρακικών αλάτων, οργανικού άνθρακα και άλλων προσθέτων (π.χ. πετρελαϊκού κωκ, άλλων οργανικών προσθέτων) που περιέχονται στην αργιλική πρώτη ύλη

Η παρούσα ερευνητική προσπάθεια επικεντρώνεται στις εκπομπές διεργασίας και ειδικότερα στην διάσπαση του CaCO<sub>3</sub> που περιέχεται στην πρώτη ύλη. Η πρακτική των περισσότερων βιομηχανιών έχει να κάνει με την διεξαγωγή χημικής και μόνο ανάλυσης και προσδιορισμό των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (κυρίως ασβεστίου και μαγνησίου) που περιέχονται στην πρώτη ύλη. Ακολουθεί μετατροπή της συνολικής συγκέντρωσης των εν λόγω στοιχείων σε διοξείδιο του άνθρακα με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διάσπασης.

Στην παρούσα εργασία, καταδεικνύεται η χρησιμότητα της διεξαγωγής θερμικής και ορυκτολογικής ανάλυσης, σε συνδυασμό με την αντίστοιχη χημική, προκειμένου για τον ακριβή προσδιορισμό της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα, με δεδομένο ότι μέρος και μόνο της ποσότητας των αλκαλικών γαιών είναι παρόν ως ανθρακικό άλας.

## **ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ**

Τα προς εξέταση υλικά προέρχονται από υφιστάμενη μονάδα παραγωγής κεραμικών προϊόντων στην περιοχή της Τριπόλεως. Η πρώτη ύλη (χώμα αργιλικής σύστασης), από τροφοδοτικό μηχάνημα, μέσω μεταφορικής ταινίας, οδηγείται σε πρέσσα, τα δε παραγόμενα υγρά τούβλα πακετάρονται και μεταφέρονται με βαγόνια στο ξηραντήριο, προς ξήρανση στους  $100^{\circ}\text{C}$  και κατόπιν στο φούρνο όπου η μέγιστη θερμοκρασία φθάνει τους  $900^{\circ}\text{C}$ . Στην πρώτη ύλη προστίθεται και ποσότητα Petroleum – Coke, για την βελτίωση των συνθηκών καύσης. Τα προς εξέταση δείγματα (2 σειρές, S1 και S2, εκάστη από 5 δείγματα) αφορούν σε ποσότητα υλικού από την νωπή (πριν εισέλθει στο ξηραντήριο ή υποστεί οποιαδήποτε μηχανική ή θερμική κατεργασία) κεραμική μάζα.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα διακριτά στάδια:

- Διεξαγωγή χημικής ανάλυσης κατά ASTM E885-88 (reapproved 1996) και ASTM E886-94, για τον προσδιορισμό του συνολικού ασβεστίου, μαγνησίου. Οι συγκεντρώσεις μετρήθηκαν με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (AAS, Perkin Elmer 3300).
- Διεξαγωγή ορυκτολογικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό των ανθρακικών αλάτων με Περίθλαση Ακτίνων X (Siemens 500 D-500 Diffractionmeter).
- Διεξαγωγή Θερμικής Βαρυμετρικής Ανάλυσης (μέχρι τους  $1000^{\circ}\text{C}$ ) με χρήση του οργάνου Mettler TGA/STDA 851<sup>c</sup>

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Τα εξεταζόμενα δείγματα αναφέρονται ως S1 και S2.

	S1	S2	Μέση Τιμή
CaO (% κατά βάρος)	13,37	12,64	13,01
MgO (% κατά βάρος)	nd	nd	-

\*nd: non detectable

Παρατηρείται η απουσία του μαγνησίου από τα εξεταζόμενα δείγματα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ορυκτολογική ανάλυση που εκπονείται σε επόμενο στάδιο.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται μία σύνοψη των ενώσεων του ασβεστίου, οι οποίες ανιχνεύθηκαν με την περίθλαση ακτίνων X:

Πίνακας 2: Ενώσεις ασβεστίου που ανιχνεύονται με X-Ray Diffraction Analysis

Χημικός Τύπος	Ένωση
CaCO <sub>3</sub>	Καλσίτης
Ca(OH) <sub>2</sub>	Πορτλαντίτης

Δεν ανιχνεύθηκε κάποια ένωση του μαγνησίου ή άλλου ανθρακικού άλατος στα εξεταζόμενα δείγματα.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (ASTM E 1868-97, E 1953-98, E 1131-98, E 473-00, E 1142-97)

Πίνακας 3. Δεδομένα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δειγμάτων τούβλου

Δείγματα	Απώλεια μάζας (% κ.β.)				
	Θερμοκρασιακή περιοχή				
	25-100°C	100-330°C	330-450°C	600-1000°C	25-1000°C
% Απώλεια Βάρους S1	0,59	1,55	2,83	3,06	8,03
% Απώλεια Βάρους S2	0,69	1,58	2,72	2,85	7,83

Από την ερμηνεία των δεδομένων του Πίνακα 3, σημειώνονται οι ακόλουθες παρατηρήσεις (Carleer et al, 1998):

- Η απώλεια βάρους από 25 - 100°C (0,59 και 0,69%) αφορά στην περιεχόμενη στα δείγματα φυσική υγρασία
- Η απώλεια βάρους από 100 - 330°C (1,55 και 1,58%) αφορά στη απώλεια του χημικώς δεσμευμένου ύδατος που υφίσταται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά της κεραμικής μάζας
- Η απώλεια βάρους από 330 - 450°C (2,83 και 2,72%) αφορά στην διάσπαση του υδροξειδίου του ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση (1), με δεδομένο ότι από την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος δεν διαπιστώνεται η παρουσία  $Mg(OH)_2$  και από την αντίστοιχη χημική δεν διαπιστώνεται η παρουσία του στοιχείου Mg:



- Η απώλεια βάρους από 600 - 1000°C (3,06 και 2,85%) αφορά στην διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση

(2), με δεδομένο ότι από την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος δεν διαπιστώνεται η παρουσία  $MgCO_3$  και από την αντίστοιχη χημική δεν διαπιστώνεται η παρουσία του στοιχείου Mg:



Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει το συμπέρασμα ότι από την συνολική απώλεια βάρους των ενώσεων του ασβεστίου, μόνο το **3,06** και το **2,85%** (για S1 και S2 αντίστοιχα) οφείλεται στην διάσπαση του  $CaCO_3$  προς διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, η απώλεια αυτή αντιστοιχεί σε περιεκτικότητες σε ανθρακικό ασβέστιο **6,95%** για το S1 και **6,47%** για το S2 ( μέση τιμή 6,71%). Λαμβάνοντας υπ' όψη τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, μόνο το 51,6% του συνολικού ασβεστίου εμφανίζεται με τη μορφή ανθρακικού άλατος και συνεπώς, μόνο το εν λόγω ποσοστό συνεισφέρει στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου.

Το  $CO_2$  από τα ανθρακικά άλατα και από τον άνθρακα άλλων υλικών εισροής υπολογίζεται με τη χρήση μεθόδου υπολογισμού, η οποία βασίζεται στην ποσότητα ανόργανου και οργανικού άνθρακα των πρώτων υλών που υπέστη μετατροπή κατά τη διεργασία. Ο υπολογισμός βασίζεται στην εισροή άνθρακα (οργανικού και ανόργανου) μέσω κάθε σχετικής πρώτης ύλης. Τα δεδομένα δραστηριότητας, ο συντελεστής εκπομπών και ο συντελεστής μετατροπής αναφέρονται στην ίδια κατάσταση του υλικού, κατά προτίμηση την ξηρά.

Χρησιμοποιείται ο ακόλουθος τύπος υπολογισμού:

εκπομπές  $CO_2$  [ $tCO_2$ ] =  $\Sigma$  {δεδομένα δραστηριότητας \* συντελεστής εκπομπών \* συντελεστής μετατροπής}, όπου:

- Δεδομένα Δραστηριότητας: Η ποσότητα κάθε σχετικής πρώτης ύλης ή προσθέτου [t] που καταναλώθηκε κατά την περίοδο αναφοράς (1 έτος).
- Συντελεστής εκπομπών: Χρησιμοποιείται ο στοιχειομετρικός συντελεστής 0,440 [ $tCO_2/tCaCO_3$ ]
- Συντελεστής Μετατροπής: Η ποσότητα ανθρακικών αλάτων και λοιπών μορφών άνθρακα που εξέρχεται από τον κλίβανο ως συστατικό των προϊόντων θεωρείται μηδενική με συντηρητική παραδοχή, δηλ. παραδοχή πλήρους πύρωσης και οξείδωσης, η οποία εκφράζεται με συντελεστή μετατροπής ίσο με 1.

Σύμφωνα με τα δεδομένα παραγωγής της βιομηχανικής μονάδας, η συνολική ποσότητα πρώτης ύλης (κεραμικής μάζας) που καταναλώθηκε ανέρχεται σε 90.731 τόνους.

Με χρήση μόνο της χημικής ανάλυσης (πρακτική που εφαρμόζεται στην συντριπτική πλειοψηφία των βιομηχανικών μονάδων), οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> υπολογίζονται ως ακολούθως:

$$\text{εκπομπές CO}_2 [\text{tCO}_2] = 90.731 \times 0,1301 \times 0,440 \times 1 = 5193 \text{ tCO}_2$$

Με το συνδυασμό χημικής, ορυκτολογικής και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> υπολογίζονται ως ακολούθως:

$$\text{εκπομπές CO}_2 [\text{tCO}_2] = 90.731 \times 0,0671 \times 0,440 \times 1 = 2678 \text{ tCO}_2$$

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το συνδυασμό χημικής, ορυκτολογικής και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης σε δείγματα νωπής κεραμικής μάζας προερχόμενης από μονάδα παραγωγής κεραμικών προϊόντων, καταδεικνύεται ότι η παρουσία του ασβεστίου ως ανθρακικού άλατος κυμαίνεται σε ποσοστό 50 % περίπου του συνολικού ασβεστίου. Το γεγονός αυτό διαφοροποιεί κατά πολύ την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα σε σχέση με εκείνη που υπολογίζεται με χρήση της συνολικής ποσότητας του εν λόγω στοιχείου. Τα εν λόγω συμπεράσματα κρίνονται εξαιρετικά σημαντικά με δεδομένη την ανάγκη συμμόρφωσης των βιομηχανικών μονάδων αλλά και την διεξαγωγή αγοραπωλησίας των παραγόμενων τόνων CO<sub>2</sub>.

## **ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

Απόφαση 2007/589/EK περί θεσπίσεως κατευθυντηρίων γραμμών για την παρακολούθηση και την υποβολή εκθέσεων σχετικά με τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατ' εφαρμογή της οδηγίας 2003/87/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.

Απόφαση 2004/156/EK περί θεσπίσεως κατευθυντηρίων γραμμών για την παρακολούθηση και την υποβολή εκθέσεων σχετικά με τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατ' εφαρμογή της οδηγίας 2003/87/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου [*κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(2004) 130*]

ΗΠ 54409/2632 (ΦΕΚ 1931Β'/ 27-12-2004). Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπής Αερίων του Θερμοκηπίου σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2003/87/ΕΚ «σχετικά με τη θέσπιση συστήματος Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπής Αερίων του Θερμοκηπίου εντός της Κοινότητας και τροποποίηση της οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου» του Συμβουλίου της 13ης Οκτωβρίου 2003 και άλλες διατάξεις.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (2005). Εθνικό Σχέδιο Κατανομής Δικαιωμάτων Εκπομπών για την περίοδο 2005-2007. [www.minenv.gr](http://www.minenv.gr)

ASTM E 1868-97

ASTM E 1953-98

ASTM E 1131-98

ASTM E 473-00, E 1142-97

ASTM E886-94

ASTM E885-88 (reapproved 1996)

R. Carleer, G. Reggers, M. Ruysen and J. Mullens. 'TG-MS analysis as tool for the evaluation of clay mixtures', in *Thermochimica Acta*, Vol. 323, No 1-2 (1998), 169 – 178