



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στη διαδικασία παραγωγής κλίνκερ
και η πτητικότητα τους**

ΞΥΝΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στη διαδικασία παραγωγής κλίνκερ
και η πτητικότητα τους

ΞΥΝΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

A.M.: 11205

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

κ. Μπακέας Ε., Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μπακέας Ευάγγελος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κουππάρης Μιχαήλ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Οικονόμου Αναστάσιος, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε η προσπάθεια ερμηνείας της συμπεριφοράς και πτητικότητας των βαρέων μετάλλων στην παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ.

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα στο εργοστάσιο Καμαρίου της TITAN A.E.. Ελήφθησαν δείγματα από τις πρώτες ύλες της φαρίνας, που είναι οι εξής: ασβεστόλιθος, αργιλόχωμα 1, αργιλόχωμα 2, υγρή ιπτάμενη τέφρα, αργιλόχωμα 3, αργιλόχωμα 4, πυριτική άμμος, σιδηρούχα πρώτη ύλη, βωξίτης. Στη συνέχεια πήραμε δείγμα φαρίνας παραγωγής από το μύλο χώματος (προερχόμενο από τις ανωτέρω πρώτες ύλες σε συγκεκριμένες αναλογίες), δείγμα φαρίνας τροφοδοσίας από τον κλίβανο, σκόνη πύργου ψύξης από τον κλίβανο, σκόνη σακοφίλτρου από τον κλίβανο, σκόνη από την τέταρτη βαθμίδα του προθερμαντή του κλιβάνου. Επιπλέον, πήραμε δείγματα από τα καύσιμα που τροφοδοτούνταν την ημέρα της δειγματοληψίας στο κλίβανο, που είναι πετ-κωκ, άνθρακας, λάστιχα και λάσπη διυλιστηρίων ανακατεμένη με πριονίδι (ASF). Τέλος, πήραμε δείγμα κλίνκερ από τον κλίβανο.

Σε όλα τα ανωτέρω δείγματα μετρήθηκαν τα εξής βαρέα μέταλλα: Hg, Cd, Tl, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Se και Zn με φασματόμετρο ακτίνων Χ.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Αναλυτική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: βαρέα μέταλλα, πτητικότητα, κλίνκερ

ABSTRACT

This MsC Thesis became the attempt to interpret the behavior and volatility of heavy metals in the process of clinker.

Sampling took place at Kamari plant, TITAN S.A.. Samples were taken from the raw materials of the raw meal, which are: limestone, clay 1, clay 2, wet fly ash, clay 3, clay4, silica sand, iron additive raw material, bauxite. Then we took a raw meal sample from production of raw mill (derived from the above raw materials at certain proportions), kiln feed sample from kiln, dust of conditioning tower from kiln, dust of bagfilter from kiln, dust from fourth stage of preheater kiln's. Moreover, we took samples from fuels which fed at the sampling day at the kiln, such as pet-coke, coal, tires and alternative solid fuel (ASF). At the end, we took sample of clinker from kiln.

In all the above samples were measured the following heavy metals: Hg, Cd, Tl, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Se and Zn with spectrometer X-rays.

SUBJECT AREA: Analytical Chemistry

KEYWORDS: heavy elements, volatility, clinker

Αφιερώνεται στην οικογένεια μου και στον Βασίλη,

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ερευνητική αυτή εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Ειδίκευσης Αναλυτικής Χημείας του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Επίκουρο Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας κ. Ευάγγελο Μπακέα για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής. Έλαβα πολύτιμες γνώσεις κατά τη συνεργασία μου μαζί του σε πολλά θέματα περιβαλλοντικής ανάλυσης και μου έδωσε τα κυριότερα εφόδια για την περαιτέρω σταδιοδρομία μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, κ. Κουτπάρη Μ. και κ. Οικονόμου Α., για το χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση της εργασίας και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, ηθική και υλική, που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	18
1.2 ΣΚΟΠΟΣ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΛΙΝΚΕΡ	21
2.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ	21
2.2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	22
2.3. ΚΑΥΣΙΜΑ	23
2.4. ΧΗΜΙΚΕΣ, ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΕΨΗΣΗΣ	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ	26
3.1 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	26
3.2 ΕΠΙΔΟΣΗ ΦΙΛΤΡΟΥ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	29
4.1 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΘΟΔΟΔΟΓΙΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	31
5.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	31
5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΟΡΓΑΝΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	31
5.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	33
6.1 ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	33
6.2 ΟΡΘΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	35
6.3 ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	36
6.4 ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	40

7.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	40
7.2 ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ - Hg.....	41
7.3 ΚΑΔΜΙΟ - Cd.....	43
7.4 ΘΑΛΛΙΟ - Tl.....	45
7.5 ΑΡΣΕΝΙΚΟ - As.....	47
7.6 ΚΟΒΑΛΤΙΟ - Co	49
7.7 ΧΡΩΜΙΟ - Cr	51
7.8 ΧΑΛΚΟΣ - Cu	53
7.9 ΜΑΓΓΑΝΙΟ - Mn	55
7.10 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni	57
7.11 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb.....	59
7.12 ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ - Sb.....	61
7.13 ΒΑΝΑΔΙΟ - V	63
7.14 ΣΕΛΗΝΙΟ - Se	65
7.15 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn	67
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΦΑΡΙΝΑΣ - ΚΛΙΝΚΕΡ.....	19
Εικόνα 2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΛΑΤΟΜΕΙΟ ΕΩΣ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.	21
Εικόνα 2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΣΕΙΡΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΨΗΣΗ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ	24
Εικόνα 2.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ ΣΤΟΝ ΚΛΙΒΑΝΟ.....	25
Εικόνα 3.1 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	26

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	22
Πίνακας 4.1 ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΩΝ ΡΥΠΩΝ	29
Πίνακας 6.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΡΓΙΛΟΧΩΜΑ 2.....	33
Πίνακας 6.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΡΓΙΛΟΧΩΜΑ 2.....	33
Πίνακας 6.1.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΡΓΙΛΟΧΩΜΑ 1.....	34
Πίνακας 6.1.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΡΓΙΛΟΧΩΜΑ 1.....	34
Πίνακας 6.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΕΙΓΜΑ.....	35
Πίνακας 6.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΕΙΓΜΑ.....	35
Πίνακας 6.3.1 ΤΑ ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΑ ΟΡΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ.....	36
Πίνακας 6.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	39
Πίνακας 7.2.1 ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ - Hg	41
Πίνακας 7.2.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Hg ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	42
Πίνακας 7.3.1 ΚΑΔΜΙΟ - Cd.....	43
Πίνακας 7.3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cd ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	44
Πίνακας 7.4.1 ΘΑΛΛΙΟ - TI.....	45

Πίνακας 7.4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΙ ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	46
Πίνακας 7.5.1 ΑΡΣΕΝΙΚΟ - As	47
Πίνακας 7.5.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ As ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	48
Πίνακας 7.6.1 ΚΟΒΑΛΤΙΟ - Co.....	49
Πίνακας 7.6.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Co ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	50
Πίνακας 7.7.1 ΧΡΩΜΙΟ - Cr	51
Πίνακας 7.7.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	52
Πίνακας 7.8.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu	53
Πίνακας 7.8.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cu ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	54
Πίνακας 7.9.1 ΜΑΓΓΑΝΙΟ - Mn	55
Πίνακας 7.9.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Mn ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	56
Πίνακας 7.10.1 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni.....	57
Πίνακας 7.10.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Ni ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	58
Πίνακας 7.11.1 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb.....	59
Πίνακας 7.11.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	60
Πίνακας 7.12.1 ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ - Sb.....	61
Πίνακας 7.12.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sb ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	62

Πίνακας 7.13.1 ΒΑΝΑΔΙΟ - V	63
Πίνακας 7.13.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ V ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	64
Πίνακας 7.14.1 ΣΕΛΗΝΙΟ - Se	65
Πίνακας 7.14.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Se ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	66
Πίνακας 7.15.1 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn.....	67
Πίνακας 7.15.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Zn ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 7.2.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Hg ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	42
Διάγραμμα 7.3.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cd ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	44
Διάγραμμα 7.4.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ TI ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ	46
Διάγραμμα 7.5.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ As ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	48
Διάγραμμα 7.6.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Co ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	50
Διάγραμμα 7.7.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	52
Διάγραμμα 7.8.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cu ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	54
Διάγραμμα 7.9.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Mn ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	56
Διάγραμμα 7.10.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Ni ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	58
Διάγραμμα 7.11.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	60
Διάγραμμα 7.12.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sb ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	62
Διάγραμμα 7.13.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ V ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	64

Διάγραμμα 7.14.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Se ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	66
Διάγραμμα 7.15.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Zn ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ, ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΥΛΙΚΑ.....	68

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$, είναι δηλαδή σχετικά πυκνά^[1] όπως το κάδμιο, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ενίοτε η έννοια επεκτείνεται και σε μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο. Έχουν προταθεί αρκετοί εξειδικευμένοι ορισμοί, ωστόσο κανείς δεν έχει λάβει ευρεία αποδοχή. Ορισμένα βαρέα μέταλλα έχουν εξειδικευμένες χρήσεις ή είναι ιδιαίτερα τοξικά και άλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Δεν υπάρχει συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων για τα βαρέα μέταλλα. Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται γενικώς για τον ορισμό συμπεριλαμβάνουν την πυκνότητα, το ατομικό βάρος, τον ατομικό αριθμό ή τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα^[2]. Όσον αφορά στο κριτήριο της πυκνότητας, κυμαίνεται από πάνω από $3,5 \text{ g/cm}^3$ έως 7 g/cm^3 περίπου. Ορισμοί που σχετίζονται με το ατομικό βάρος ξεκινούν με στοιχεία που έχουν βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του νατρίου (22,98) έως μεγαλύτερα του 40 ή ακόμα και του 200^[3]. Οι ατομικοί αριθμοί των βαρέων μετάλλων δίνονται γενικώς ως μεγαλύτεροι του 20 και ενίοτε προσαρμόζονται στο 92 (ουρανίου).

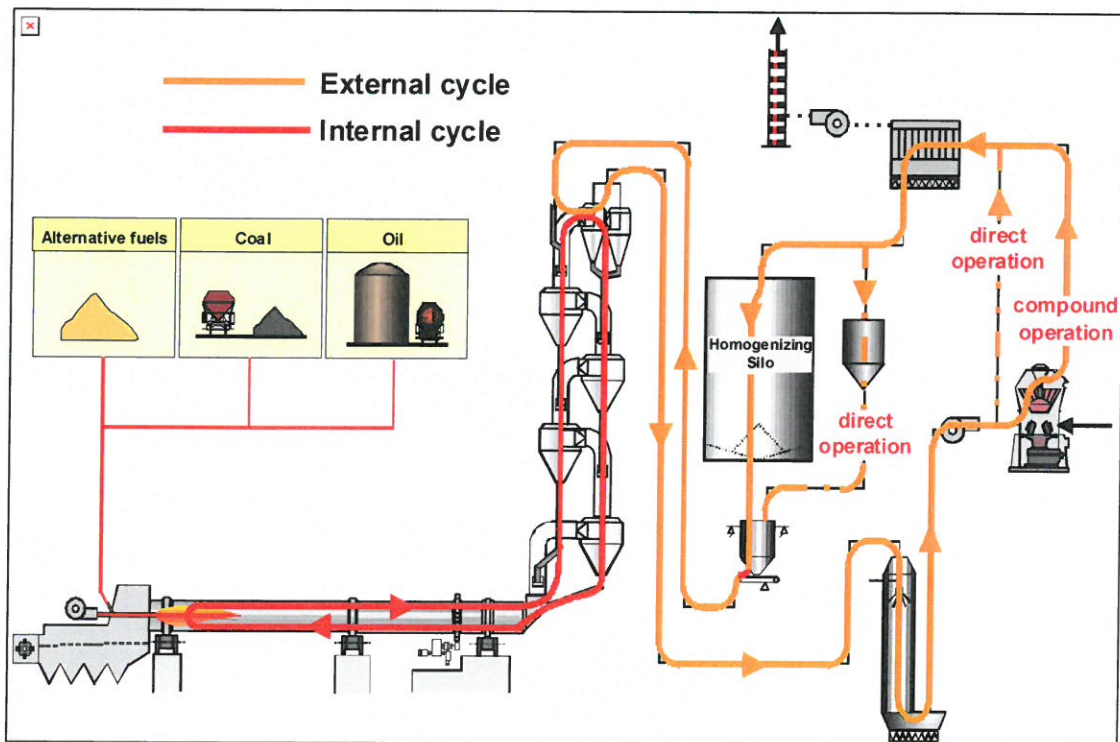
Ο Hawkes, γράφοντας το 1997, και στο πλαίσιο των πενήντα χρόνων εμπειρίας του με τον όρο, αναφέρει πως αφορά σε «μέταλλα με αδιάλυτα σουλφίδια και υδροξείδια, των οποίων τα άλατα παράγουν έγχρωμα διαλύματα σε νερό»^[4]. Αντίθετα, γράφοντας το 2002, ο Duffus κατέληξε στο συμπέρασμα ότι «κατά τη διάρκεια των 60 περίπου ετών στα οποία χρησιμοποιήθηκε στη χημεία ο όρος, έχει δοθεί ένα τέτοιο ευρύ νοηματικό φάσμα από διάφορους συγγραφείς που είναι ουσιαστικά χωρίς νόημα»^[2]. Παρά τις αντιφάσεις, οι αναφορές σε «βαρέα μέταλλα» εμφανίζονται τακτικά στην επιστημονική βιβλιογραφία. Σε μελέτη του 2010 διαπιστώθηκε ότι «η χρήση του όρου εξακολουθεί να είναι διαδεδομένη και η αύξηση της υποδεικνύει ότι έχει γίνει κοινός τόπος στην επιστήμη»^[5].

Ορισμένα βαρέα μέταλλα, ειδικά το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος, είναι δυνητικά επικίνδυνα, λόγω της εγγενούς ή επιλεκτικής τοξικότητάς τους, ιδιαίτερα σε ότι αφορά στο περιβαλλοντικό πλαίσιο. Άλλα συνήθη τοξικά βαρέα μέταλλα είναι το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό,

το σελήνιο, ο άργυρος, το αντιμόνιο και το θάλλιο. Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται εξίσου ουσιώδη για την ανθρώπινη υγεία σε μικρές ποσότητες.

Θεμελιώδη σε ιχνοστοιχεία θεωρούνται το βανάδιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο, το στρόντιο και το μολυβδαίνιο. Η έλλειψη αυτών των βασικών στοιχείων μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία σε δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στη διαδικασία παραγωγής κλίνκερ και η πτητικότητα τους. Δείγματα πάρθηκαν από όλη την παραγωγική διαδικασία (Εικόνα 1.1) του κλιβάνου #1, και πιο συγκεκριμένα από τις πρώτες ύλες, την φαρίνα παραγωγής μύλου χώματος, την σκόνη από το σακόφιλτρο, την σκόνη από τον πύργο ψύξης, την φαρίνα τροφοδοσίας, την σκόνη από την τέταρτη βαθμίδα (κατώτερη) του προθερμαντή, τα καύσιμα και το κλίνκερ. Στα δείγματα αυτά, που πάρθηκαν στο εργοστάσιο Καμαρίου της TITAN A.E, μετρήθηκαν τα εξής βαρέα μέταλλα: Hg, Cd, Tl, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Se και Zn. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματομέτρο E5 του οίκου Panalytical τύπου EDS (Energy Dispersive Spectrometers).



Εικόνα 1.1, Σχηματική απεικόνιση παραγωγικής διαδικασίας φαρίνας - κλίνκερ

Η εργασία περιλαμβάνει δύο μέρη, το θεωρητικό (κεφάλαιο 1 - 4) και το πειραματικό μέρος (κεφάλαιο 5). Το κεφάλαιο 1 αποτελεί μια μικρή εισαγωγή στην εργασία και περιλαμβάνει το σκοπό της εκπόνησης αυτής. Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ, στο κεφάλαιο 3 αναλύεται η πτητικότητα των βαρέων μετάλλων κατά την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ και στο κεφάλαιο 4 αναφέρονται οι απαιτήσεις της νομοθεσίας.

Το πειραματικό μέρος παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 5 όπου αναφέρονται οι λειτουργικές παράμετροι που έλαβαν χώρα κατά την δειγματοληψία και στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και εξάγονται συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων.

1.2 Σκοπός

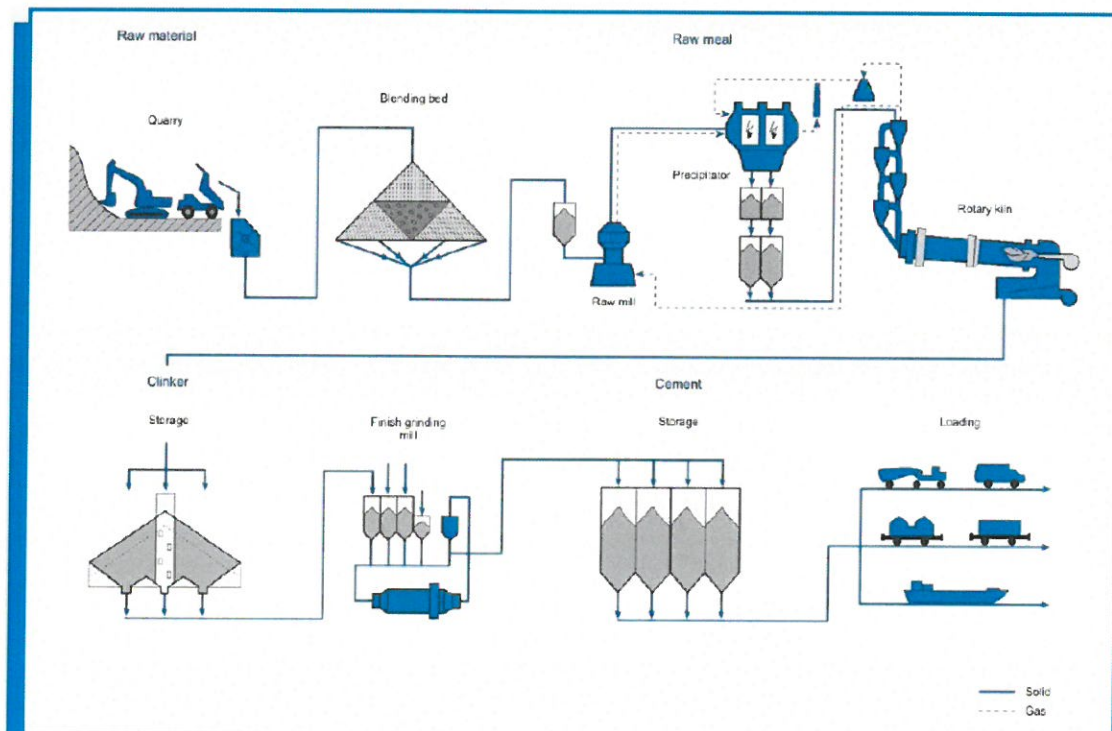
Στην τσιμεντοβιομηχανία η χημική σύσταση του τσιμέντου και των αέριων εκπομπών επηρεάζονται από σύσταση των εισαγόμενων πρώτων υλών από την μία μεριά και από την συμπεριφορά αυτών των πρώτων υλών μέσα στην παραγωγική διαδικασία από την άλλη. Παρουσιάζεται μία λεπτομερής αναφορά για τα βαρέα μέταλλα ιδιαίτερης περιβαλλοντικής σημασίας σχετικά με τις εισόδους τους στο σύστημα του κλιβάνου και την συμπεριφορά τους στο κλίνκερ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΛΙΝΚΕΡ

2.1 Τσιμέντο

Τα τσιμέντα ανήκουν στην κατηγορία των ανόργανων, υδραυλικών συνδετικών υλικών. Ένα συνδετικό υλικό, λέγεται υδραυλικό όταν είναι ικανό να πήξει και να σκληρύνεται σε συνεργασία με νερό, παράγοντας ένυδρα προϊόντα, αδιάλυτα στο νερό. Τέτοια συνδετικά υλικά, έχουν την ικανότητα να πήζουν και να σκληρύνονται μέσα στο νερό αντιστεκόμενα στην επίδραση του. Μερικά υλικά προκειμένου να εκδηλώσουν υδραυλικές ιδιότητες, πρέπει να διεγερθούν από κατάλληλους ενεργοποιητές ή πρέπει προηγουμένως να αντιδράσουν με άλλα, συνήθως αλκαλικά υλικά, π.χ. ασβέστιο. Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται οι σκωρίες υψικαμίνων και στη δεύτερη συνδετικά υλικά με προσμίξεις υδραυλικών προσθέτων. Τα τσιμέντα Portland και τα αλουμινούχα τσιμέντα δεν χρειάζονται ενεργοποιητές ή προσμίξεις, για αυτό ονομάζονται αμιγή ή κάθε αυτού υδραυλικά υλικά^[6].



Εικόνα 2.1, Σχηματική απεικόνιση παραγωγικής διαδικασίας από το λατομείο έως την μεταφορά και διάθεση τσιμέντου

2.2 Πρώτες ύλες

Για την παραγωγή τσιμέντου, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, είναι ο ασβεστόλιθος (φορέας CaO) και διάφορα αργιλικά πετρώματα και γαίες (φορείς SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃). Αυτά τα υλικά πρέπει να συνδυαστούν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και την επιθυμητή σύσταση του μείγματος. Για την ικανοποιητική εξέλιξη των διαφόρων αντιδράσεων κατά την έψηση, δεν παίζει ρόλο μόνο η συνολική χημική σύνθεση του μείγματος. Επειδή οι πρώτες ύλες πρέπει να αντιδράσουν πλήρως μεταξύ τους και σε θερμοκρασία κάτω της θερμοκρασίας τήξεως, πρέπει οι πρώτες ύλες να αλεστούν σε μεγάλο βαθμό και το λεπτόκοκκο υλικό να ομογενοποιηθεί, ώστε οι αντιδράσεις να είναι τέλειες και μέσα σε ανεκτά χρονικά και θερμικά πλαίσια. Επειδή κατά την έψηση έχουμε να κάνουμε με αντιδράσεις μέσω διηθήσεως, σε στερεά φάση, είναι ευκολονόητο ότι όσο λεπτότερος είναι ο καταμερισμός των διαφόρων υλικών, τόσο ευκολότερα θα γίνουν οι αντιδράσεις. Σε περιπτώσεις όπου από τη φύση υπάρχει ο καταμερισμός αυτός στις πρώτες ύλες, έχουμε και την καλύτερη συμπεριφορά κατά την έψηση. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε την περίπτωση μαργαϊκών ασβεστόλιθων, που είναι φυσικό μείγμα ασβεστολίθου και αργίλου. Σε ορισμένα λατομεία μαργαϊκών ασβεστολίθων η σύνθεση του πετρώματος είναι στα επιθυμητά για την παραγωγή τσιμέντου πλαίσια, και με αυτό τον τρόπο δεν είναι αναγκαία η χρήση δεύτερης πρώτης ύλης. Σε αυτές, τις ελάχιστες βέβαια, περιπτώσεις, μιλάμε για φυσικό τσιμέντο. Σε περιπτώσεις όπου οι δύο βασικές πρώτες ύλες δεν είναι δυνατό να μας δώσουν τη επιθυμητή σύνθεση για το τελικό προϊόν, χρησιμοποιούνται διορθωτικά υλικά όπως, ο πυρίτης, βωξίτης, σιδηρούχα ορυκτά, ιπτάμενη τέφρα, άμμος κ.ά.^[6]

Πίνακας 2.1, Χημική σύσταση διορθωτικών υλικών^[18]

%	Βωξίτης	Πυρίτης	Σιδηρ. Ορυκτά	Ιπτάμενη Τέφρα	Άμμος
Απώλεια Πύρωσης	15-20	10-11	5-12	0,5-2,0	
SiO ₂	16-22	7-8	20-25	44-50	95
Al ₂ O ₃	44-58	2-4	3-9	20-22	2.5
Fe ₂ O ₃	10-16	70-75	45-60	8-9	2,0
CaO	2-4	0,5-1,0	0.5-25	13-17	
MgO	0,2-1,0	0,3-0,6	1,5-7	1,5-2,5	

SO ₃		4-6	0,3-0,6	2-4	
Na ₂ O		0-0,5		1-1,5	
K ₂ O		0-1		0,3-0,8	

Οι α' ύλες, μερικές φορές, περιέχουν προσμίξεις, που έχουν αρνητικές επιδράσεις στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, ή δημιουργούν δυσκολίες στην έψηση. Θα αναφέρουμε εδώ, ενδεικτικά, ορισμένες από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις κι αργότερα θα εξετάσουμε λεπτομερώς τις επιδράσεις τους στην παραγωγική διαδικασία και στις ιδιότητες του προϊόντος. Σε όλες βέβαια, τις περιπτώσεις τα προβλήματα, δεν δημιουργούνται από την ύπαρξη και μόνο των προσμίξεων, αλλά από το ποσοστό στο οποίο υπάρχουν. Οι προσμίξεις είναι: οξείδιο του μαγνησίου, αλκάλια, χλωριούχες, φθοριούχες και φωσφορικές ενώσεις, οξείδιο μολύβδου και ψευδαργύρου.

2.3 Καύσιμα

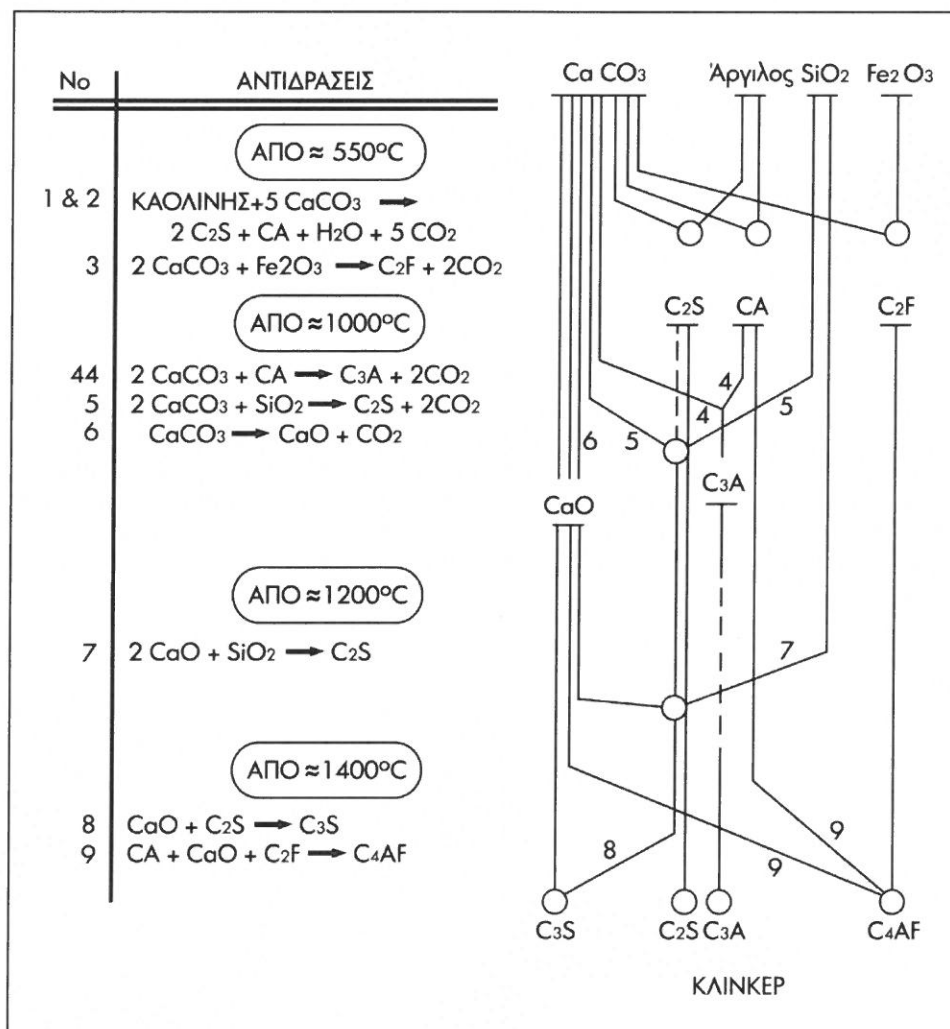
Στον κλίβανο της τσιμεντοβιομηχανίας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν όλων των τύπων καύσιμα δηλαδή στερεά, υγρά ή αέρια. Η επιλογή γίνεται ανάλογα με το κόστος αγοράς των καυσίμων. Πολλά εργοστάσια διατηρούν όλες ή τουλάχιστον δύο δυνατότητες άμεσης χρησιμοποίησης διαφορετικών καυσίμων π.χ. στερεών και υγρών.

Τα τελευταία 30 χρόνια, στην αρχή βέβαια σε πολύ περιορισμένη κλίμακα, σήμερα όμως αποτελεί σοβαρό πλέον στόχο πολλών εταιριών, άρχισε η χρήση εναλλακτικών καυσίμων. Στην κατηγορία αυτή των καυσίμων ανήκουν διάφορα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, διαλύτες, χρώματα χρησιμοποιημένα λάδια κ.ά. Στην κατηγορία των στερεών προσμετρούνται τα χρησιμοποιημένα λάστιχα αυτοκινήτων, το RDF που προκύπτει από την διαλογή των οικιακών απορριμμάτων, η ιλύς βιολογικών καθαρισμών και γενικά κάθε στερεό απορριπτόμενο που έχει θερμιδικό περιεχόμενο. Για την χρήση, δηλ. την καταστροφή των εναλλακτικών καυσίμων, η τσιμεντοβιομηχανία αποζημιώνεται ή στην χειρότερη των περιπτώσεων πληρώνει κάποιο μικρό τίμημα. Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων οδήγησε σε σοβαρή μείωση του κόστους του καυσίμου σε ορισμένες δε περιπτώσεις σε αρνητικό κόστος καυσίμου.

2.4 Χημικές, κρυσταλλογραφικές και φυσικές διεργασίες κατά την φάση της έψησης

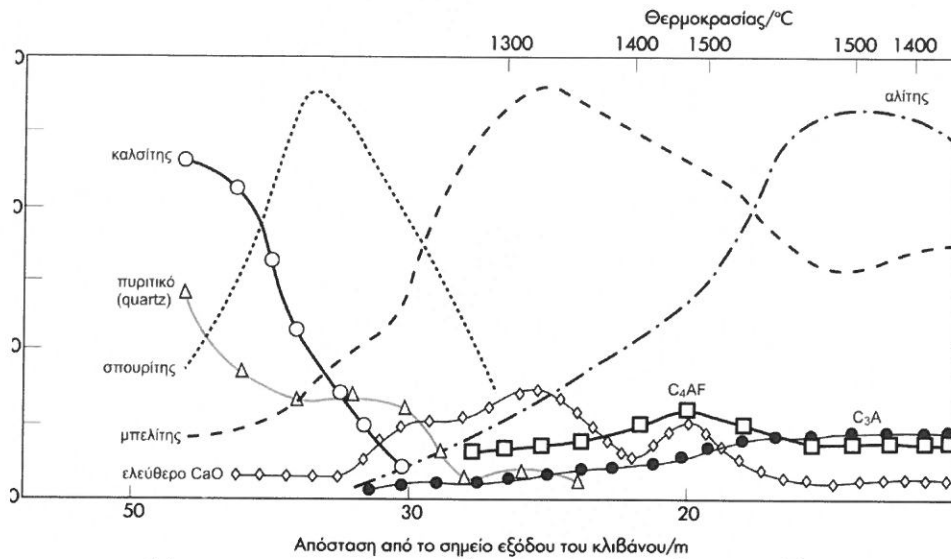
Για την παραγωγή κλίνκερ η φαρίνα πρέπει να θερμανθεί μέχρι τους 1450°C (θερμοκρασία τήξης). Κατά την έψηση, η ατμόσφαιρα του κλιβάνου, πρέπει να

είναι οξειδωτική. Σε ενάντια περίπτωση το χρώμα του κλίνκερ είναι καφέ αντί για γκριζόμαυρο, οι αντοχές του τσιμέντου μειώνονται και ο χρόνος πήξης μεταβάλλεται. Κατά τη διάρκεια της έψησης λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις (Εικόνες 2.2 και 2.3) και οι οποίες δεν εξαρτώνται μόνο από τη χημική σύνθεση των α' υλών, αλλά και από την ορυκτολογική τους σύνθεση, καθώς και από τις φυσικές ιδιότητες, όπως την λεπτότητα και την ομοιογένεια της φαρίνας.



Εικόνα 2.2, Σχηματική και απλοποιημένη σειρά αντιδράσεων κατά την έψηση του κλίνκερ

W. A. GUTTERIDGE AND C. D. POMEROY



Διάγραμμα του σχηματισμού των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ στον κλίβανο

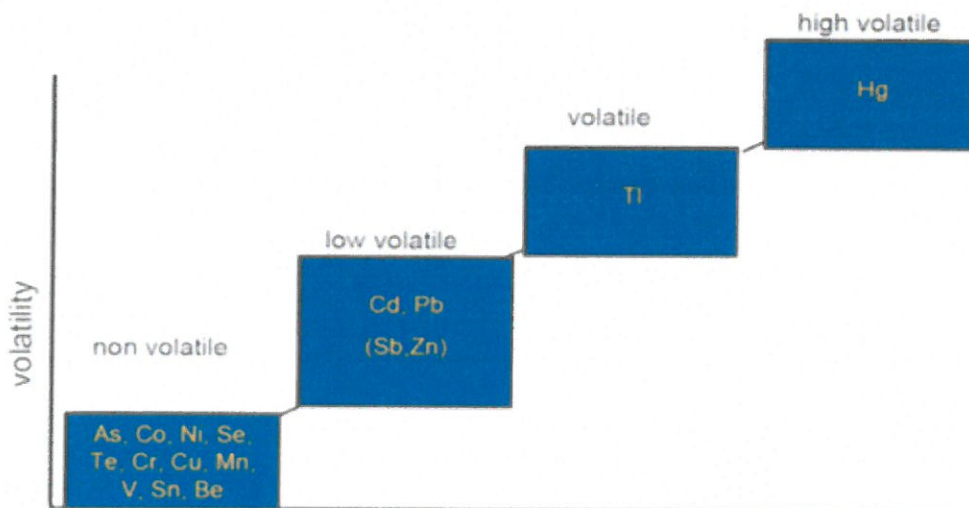
Εικόνα 2.3, Διάγραμμα σχηματισμού ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ στον κλίβανο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ

3.1 Πτητικότητα βαρέων μετάλλων

Όπως είναι γνωστό ότι τα συνήθη πτητικά στοιχεία προκαλούν προβλήματα λειτουργίας στους κλιβάνους (χλώριο, θείο και αλκάλια) έτσι και ορισμένα μέταλλα παρουσιάζουν επίσης πτητικότητα. Κάποιες μεταλλικές ενώσεις όταν φτάσουν σε θερμότερες ζώνες εξατμίζονται και ακολουθούν την πορεία των καυσαερίων. Στην πορεία συμπυκνώνονται στη ψυχρή σκόνη που κυκλοφορεί στον κλίβανο και η εξάτμιση συμβαίνει πάλι σχηματίζοντας έτσι ένα κύκλο εμπλουτισμού. Ανάλογα με το ποσοστό πτητικότητας του μετάλλου το σημείο συμπύκνωσης μπορεί να διαφέρει σημαντικά και μπορεί να γίνεται είτε μέσα στον προθερμαντή ή έξω από αυτόν (δηλαδή ή στον πύργο ψύξης, ή στο μύλο χώματος, ή στο κυρίως φίλτρο). Στην πρώτη περίπτωση το στοιχείο σχηματίζει έναν εσωτερικό κύκλο, για αυτό και δεν επηρεάζει το περιβάλλον. Στη δεύτερη περίπτωση όταν γίνει η συμπύκνωση έξω από τον προθερμαντή σχηματίζεται ένας εξωτερικός κύκλος ανακυκλοφορίας και τότε είναι πιθανόν να υπάρξει επιδείνωση των εκπομπών στη καμινάδα [8].



Εικόνα 3.1, Πτητικότητα βαρέων μετάλλων

Τα υψηλά πτητικά (Hg), πτητικά (Tl) και χαμηλά πτητικά (Cd, Pb, Sb, Se & Zn) μέταλλα είναι τα πιο κρίσιμα για το περιβάλλον. Το ποσοστό ενσωμάτωσης αυτών των στοιχείων είναι χαμηλότερο από 100%, που πρακτικά σημαίνει ότι οτιδήποτε εισέρχεται δεν μπορεί να βγει απόλυτα στο κλίνκερ.

Ο Hg και το Tl είναι στοιχεία γνωστά για τον σχηματισμό εξωτερικών κύκλων εμπλουτισμού για αυτό και η πιθανότητα εκπομπών είναι υψηλή. Μεταξύ αυτών μόνο το Tl μπορεί να βρεθεί στο κλίνκερ καθώς η πτητικότητα του δεν είναι τόσο υψηλή ώστε να βγει με τα αέρια της καμινάδας αλλά με τη σκόνη. Από την άλλη, ο Hg εκπέμπεται αποκλειστικά από τα αέρια της καμινάδας (πρωταρχικά) και από τη σκόνη (δευτερογενώς) και δεν μπορεί να εμφανιστεί στο κλίνκερ. Λόγω της υψηλής πτητικότητας αυτών των στοιχείων και της έλλειψης κατάλληλων και κοστολογικά αποτελεσματικών τεχνολογιών ελέγχου ρύπανσης, το κύριο αντίμετρο είναι η ελαχιστοποίηση της εισαγωγής του στο σύστημα (ειδικά για τον Hg).

Τα χαμηλής πτητικότητας στοιχεία συνήθως εξέρχονται με το κλίνκερ σε πολύ μεγάλο βαθμό, αλλά τα ποσοστά ενσωμάτωσης τους στο κλίνκερ εξαρτώνται από τις ιδιότητες και τη σύνθεση των καυσαερίων, από την τεχνολογία του κλιβάνου, το θερμοκρασιακό προφίλ και συνολική είσοδο των στοιχείων. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των χαμηλής πτητικότητας βαρέων μετάλλων είναι ότι τυπικά σχηματίζουν εσωτερικούς κύκλους (ανάμεσα στον προθερμαντή και στον κλίβανο) και ως εκ τούτου δεν είναι σύνηθες να δημιουργούνται σοβαρές επιπτώσεις στις εκπομπές καμινάδας κάτω από τυπικές συνθήκες λειτουργίας και καυσαερίων. Παρ' όλα αυτά, υψηλά επίπεδα εισόδου αυτών των μετάλλων πρέπει γενικώς να αποφεύγονται εφόσον η εξωτερική ανακυκλοφορία δεν μπορεί να αποτραπεί ειδικά σε περιπτώσεις αυξημένης πτητικότητας και μειωμένης απόδοσης συλλογής σκόνης των κυκλώνων του προθερμαντή.

Τα δύστηκτα μέταλλα (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Te & V) συνήθως ενσωματώνονται σχεδόν αποκλειστικά μέσα στο κλίνκερ (επίπεδο ενσωμάτωσης κοντά στο 100%) και ως εκ τούτου η συγκέντρωσή τους παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέσα στο σύστημα του κλιβάνου (φαρίνα παραγωγής, φαρίνα τροφοδοσίας). Σε περίπτωση αυξημένης πτητικότητας μόνο στην εσωτερική ανακυκλοφορία μπορεί να παρατηρηθεί αλλά χωρίς να επηρεάσει τις εκπομπές στη καμινάδα. Πρακτικά, η παρουσία σε υψηλά ποσοστά είναι πιο πιθανόν να επηρεάσει την ποιότητα του κλίνκερ ή να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα πριν οι εκπομπές στην καμινάδα επιδεινωθούν και φτάσουν τα όρια.

3.2 Επίδοση φίλτρου

Η επίδοση του φίλτρου παίζει σημαντικό ρόλο στις εκπομπές των μετάλλων. Η σκόνη των φίλτρων περιέχει παρόμοιες συγκεντρώσεις με τη φαρίνα τροφοδοσίας μη πτητικών μετάλλων και πολύ περισσότερο ποσοστό πτητικών από την φαρίνα τροφοδοσίας. Για αυτό όσο περισσότερο σκόνη εκπέμπεται τόσο περισσότερες εκπομπές μετάλλων θα γίνονται. Επιπροσθέτως, η διάχυτη σκόνη είναι η κύρια έξοδος από την καμινάδα των χαμηλής πτητικότητας μετάλλων, εφόσον οι ενώσεις χαμηλής πίεσης ατμών σε τυπικές θερμοκρασίες καμινάδας αποκλείουν ουσιαστικά την παρουσία τους στη αέρια φάση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

4.1 Απαιτήσεις Νομοθεσίας

Η αρχική οδηγία IPPC (Οδηγία 96/61/ΕΚ) έχει τροποποιηθεί τέσσερις φορές από την έναρξη ισχύος της και σε μία από αυτές η European Pollutant Release & Transfer Register (E-PRTR) εγκρίθηκε. Η οδηγία IPPC έχει κωδικοποιηθεί (Οδηγία 2008/1/ΕΚ) και καταργήθηκε από τις 7/01/2014 από την οδηγία 2010/75/ΕΕ για τις βιομηχανικές εκπομπές (IED). Ο κανονισμός E-PRTR περιλαμβάνει συγκεκριμένες πληροφορίες για τις εκλύσεις των ρύπων στον αέρα, το νερό και το έδαφος και εκτός των εγκαταστάσεων που μεταφέρουν απόβλητα και ρύπους σε λύματα.

Πίνακας 4.1, Μέγιστες τιμές ρύπων

Βαρύ Μέταλλο	Οδηγία 2000/76/ΕΚ	Οδηγία 2010/75/ΕΚ	ΕΡΤΡ οριακές τιμές
	mg/Nm ³	mg/Nm ³	kg/y
Hg	0,05	0,05	10
Cd	0,05	0,05	10
Pb			
As	0,5	0,5	20
Co			
Cr			100
Cu			100
Mn			
Ni			50
Pb			200
Sb			
V			
Zn			

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

5.1 Μεθοδολογία και μελετώμενα βαρέα μέταλλα

Οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας βασίστηκαν στη μέτρηση με φασματόμετρο ακτίνων Χ του οίκου Panalytical τύπου EDS.

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: α) στη δειγματοληψία και β) στην ανάλυση στο εργαστήριο. Ο χρόνος δειγματοληψίας είναι 24 ωρών. Τα δείγματα μεταφέρονται στο εργαστήριο για περαιτέρω ανάλυση.

Αρχικά, ξηραίνονται στους 40°C για 24 ώρες, τρίβονται την επόμενη ημέρα και τελικά μετρούνται στο φασματόμετρο ακτίνων Χ.

5.2 Αρχή λειτουργίας οργάνου μέτρησης

Η αρχή λειτουργίας του είναι η εξής: η ακτινοβολία δεν μονοχρωματίζεται πριν προσπέσει στον ανιχνευτή (ημιαγωγός Si(Li)), αλλά ο διαχωρισμός των σημάτων από κάθε στοιχείο γίνεται με ψηφιακή επεξεργασία του σήματος του ανιχνευτή. Συνεπώς, επειδή ο διαχωρισμός δεν απαιτεί ξεχωριστό φυσικό μέσο για κάθε στοιχείο, αλλά μόνο κατάλληλο λογισμικό, με τους φασματογράφους EDS μπορούν να ανιχνευθούν όλα τα στοιχεία από το νάτριο μέχρι το ουράνιο. Επιπρόσθετα, δεδομένου ότι ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται στους φασματογράφους αυτού του είδους έχει πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα, η ευαισθησία του οργάνου είναι πολύ υψηλή.

Ειδικότερα στο Epsilon 5, η ευαισθησία αυξάνεται ακόμα περισσότερο γιατί ελαχιστοποιείται ο θόρυβος. Για να επιτευχθεί το συγκεκριμένο αποτέλεσμα, η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται για τη διέγερση του δείγματος μονοχρωματίζεται (ή πολώνεται) πριν προσπέσει στο δείγμα, προσπίπτοντας σε στόχο από κατάλληλο υλικό που λειτουργεί ως δευτερεύουσα πηγή. Η ακτινοβολία της δευτερεύουσας πηγής διεγείρει το δείγμα και η δευτερογενής ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Επομένως, η δευτερογενής ακτινοβολία είναι πολύ πιο φτωχή, γιατί διεγείρονται λίγα μόνο στοιχεία του δείγματος (αφού η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι πια λευκή, αλλά περιλαμβάνει ορισμένα μήκη κύματος μόνο). Επίσης ο ανιχνευτής δεν είναι στο ίδιο επίπεδο με την πηγή των ακτίνων Χ (την κύρια-όχι τη δευτερεύουσα) με συνέπεια πρακτικά να μηδενίζεται το ποσοστό λευκής ακτινοβολίας που καταλήγει σ' αυτόν.

5.3 Μέθοδος δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία του ασβεστόλιθου γίνεται με αυτόματο δειγματολήπτη SALA, ο οποίος λαμβάνει κάθε 3min δείγμα, το οποίο αφού σπάσει και υποβαθμίσει σε μέγεθος, συλλέγει σε ειδικό δοχείο. Το δείγμα μεταφέρεται στο εργαστήριο για προετοιμασία ανάλυσης.

Η δειγματοληψία των αργιλοχωμάτων, της υγρής ιπτάμενης τέφρας, της πυριτικής άμμου, του βωξίτη και της σιδηρούχας πρώτης ύλης γίνεται με αυτόματο δειγματολήπτη, ο οποίος παίρνει δείγμα κάθε 5min, το οποίο και αποθηκεύει σε ειδικό δοχείο κάτω από την ταινία τροφοδοσίας του σωρού. Τα δείγματα μεταφέρονται στο εργαστήριο για προετοιμασία ανάλυσης.

Η δειγματοληψία της φαρίνας παραγωγής του μύλου χώματος γίνεται με την βοήθεια αυτομάτων δειγματοληπτών. Το μέσο δείγμα της ωριαίας παραγωγής του κάθε μύλου χώματος μπαίνει αυτόματα σε βολίδα και μεταφέρεται με σωληνωτό ταχυδρομείο πνευματικής μεταφοράς στο εργαστήριο. Από τα μέσα ωριαία δείγματα φτιάχνεται το μέσο ημερήσιο δείγμα φαρίνας.

Η δειγματοληψία της φαρίνας τροφοδοσίας, της σκόνης του πύργου ψύξης, της σκόνης του σακοφίλτρου, της σκόνης της τέταρτης βαθμίδας του προθερμαντή γίνεται με στιγμιαίο δείγμα σε ειδικά διαμορφωμένα σημεία στο χώρο του εργοστασίου.

Η δειγματοληψία των καυσίμων γίνεται με αυτόματο δειγματολήπτη κάθε δύο ώρες. Τα δίωρα δείγματα συγκεντρώνονται και φτιάχνεται το μέσο ημερήσιο δείγμα ημέρας για κάθε καύσιμο.

Η δειγματοληψία του κλίνκερ γίνεται κάθε δύο ώρες με στιγμιαίο δείγμα, στην ανατολική ή δυτική αλυσίδα μεταφοράς κλίνκερ, με αυτόματο δειγματολήπτη. Τα δίωρα δείγματα συγκεντρώνονται και φτιάχνεται το μέσο ημερήσιο δείγμα ημέρας κλίνκερ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

6.1 Αναπαραγωγιμότητα μετρήσεων

Όλες οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν στην καμπύλη μέτρησης με χαρακτηριστικό όνομα "AF pressed" του οργάνου E5. Για την εκτίμηση της αναπαραγωγιμότητας επιλέχθηκαν δύο υλικά, το αργιλόχωμα 1 και το αργιλόχωμα 2. Το κάθε ένα μετρήθηκε από έξι φορές και παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτών στους κατωτέρω πίνακες:

Πίνακας 6.1.1, Αποτελέσματα δοκιμών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε Αργιλόχωμα 2

	V mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg
Αργιλόχωμα 2	116	406	61	225	77	123	16
	116	405	60	223	75	125	15
	118	401	61	225	74	125	14
	115	407	62	221	71	125	15
	114	405	59	227	72	126	13
	116	404	59	225	77	124	14
\bar{x}	116	405	60	224	74	125	14
SD	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0

Πίνακας 6.1.2, Αποτελέσματα δοκιμών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε Αργιλόχωμα 2

	Se mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Tl mg/kg	Pb mg/kg	Mn mg/kg
Αργιλόχωμα 2	4	1	2	6	32	697
	3	1	2	5	35	697
	3	1	3	5	31	697
	3	1	3	6	33	620
	4	2	3	7	31	620
	3	1	2	4	35	697
\bar{x}	3	1	3	6	33	671
SD	0,0	0,0	1,0	1,0	2,0	40

Πίνακας 6.1.3, Αποτελέσματα δοκιμών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε Αργιλόχωμα 1

	V mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg
Αργιλόχωμα 1	83	318	48	162	68	86	9
	85	317	44	165	70	85	8
	81	312	41	164	71	84	9
	82	319	47	163	69	87	9
	85	311	48	162	68	88	8
	83	315	47	162	67	83	9
\bar{x}	83	315	46	163	69	86	9
SD	2,0	3,0	3,0	1,0	1,0	2,0	1,0

Πίνακας 6.1.4, Αποτελέσματα δοκιμών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε Αργιλόχωμα 1

	Se mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Tl mg/kg	Pb mg/kg	Mn mg/kg
Αργιλόχωμα 1	6	0	2	2	18	496
	5	0	3	2	17	488
	4	0	2	2	19	488
	6	0	3	2	16	504
	6	1	3	1	17	496
	6	0	2	2	17	496
\bar{x}	5	0	3	2	17	494
SD	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	6,0

6.2 Ορθότητα μετρήσεων

Στην ίδια καμπύλη μέτρησης, που μετρήθηκαν τα ανωτέρω δείγματα, μετρήθηκε και το πρότυπο δείγμα FLX έξι φορές. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον κατωτέρω πίνακα:

Πίνακας 6.2.1, Αποτελέσματα βαρέων μετάλλων σε πρότυπο δείγμα

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
FLX	3345	3688	1414	3526	4724	8573	2524
	3369	3689	1431	3593	4791	8713	2567
	3329	3635	1423	3571	4787	8693	2557
	3311	3658	1421	3544	4755	8606	2564
	3244	3556	1408	3555	4725	8577	2562
	3299	3627	1387	3495	4713	8535	2530
\bar{x}	3316	3642	1414	3547	4749	8616	2551
SD	43	49	15	34	34	71	19

Πίνακας 6.2.2, Αποτελέσματα βαρέων μετάλλων σε πρότυπο δείγμα

	Se	Cd	Sb	Tl	Pb	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
FLX	404	3037	1117	1	11253	2146
	409	3025	1119	1	11267	2154
	405	3024	1112	1	11238	2138
	407	3043	1120	1	11186	2138
	404	2994	1105	1	11173	2123
	407	2984	1097	1	11067	2115
\bar{x}	406	3018	1112	1	11197	2135
SD	2,0	24	9,0	0,0	74	14

6.3 Όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Το πρότυπο με τη μικρότερη συγκέντρωση από τα όλα τα πρότυπα της καμπύλης μέτρησης που παρασκευάστηκαν για την εξαγωγή της καμπύλης αναφοράς μετράται έξι φορές. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των συγκεντρώσεων βρίσκουμε την τυπική απόκλιση SD των έξι τιμών για κάθε βαρύ μέταλλο. Η τυπική απόκλιση s πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίνει το όριο ανίχνευσης (LOD, Limit of Detection), ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίνει το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ, Limit of Quantitation).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα LOD και LOQ του οργάνου:

Πίνακας 6.3.1, Τα όρια ανίχνευσης και τα όρια ποσοτικοποίησης του οργάνου

Βαρύ Μέταλλο	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
V	2	5
Cr	2	5
Co	2	5
Ni	2	5
Cu	1	4
Zn	2	5
As	2	6
Se	0	1
Cd	0	0
Sb	1	4
Tl	0	0
Pb	2	5
Mn	16	49

6.4 Αβεβαιότητα μετρήσεων

Σε κάθε ανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων Χ (XRF) υπεισέρχονται οι παρακάτω αβεβαιότητες: α) αβεβαιότητα της προετοιμασίας (ομογενοποίησης και διαμερισμού) του δείγματος, β) αβεβαιότητα της παρασκευής της ταμπλέτας, γ) αβεβαιότητα της μέτρησης του XRF.

Η ολική αβεβαιότητα της ανάλυσης (χωρίς να ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα της δειγματοληψίας) μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις τυπικές αποκλίσεις της κάθε διεργασίας. Στην περίπτωση αυτή, η απόλυτη αβεβαιότητα κάθε επιμέρους σταδίου δίνεται από τη σχέση:

$$u_{abs} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

όπου S η τυπική απόκλιση και n το πλήθος των δειγμάτων.

Η σχετική αβεβαιότητα (ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής) δίνεται από τη σχέση:

$$u_{rel} = \frac{u}{x} \cdot 100 \quad (\%)$$

όπου \bar{x} η μέση τιμή των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του S.

Η ολική αβεβαιότητα υπολογίζεται με βάση τις επιμέρους από τον παρακάτω τύπο, όπου u_i οι σχετικές αβεβαιότητες της προετοιμασίας (pr), της παρασκευής της ταμπλέτας (tab) και της μέτρησης του XRF (Xr):

$$u_{AN}^2 = u_{pr}^2 + u_{tab}^2 + u_{Xr}^2 \Rightarrow u_{AN} = \sqrt{u_{pr}^2 + u_{tab}^2 + u_{Xr}^2}$$

Η διευρυμένη αβεβαιότητα δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$U = t \cdot u_{AN}$$

Ο παράγοντας t ισούται με 2,57, αν θεωρήσουμε ότι για κάθε στάδιο χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματα 6 μετρήσεων που ακολουθούν κατανομή Student με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Η επιλογή της κατανομής Student έναντι της κανονικής κατανομής που συνήθως χρησιμοποιείται, έγινε εξαιτίας του μικρού αριθμού δεδομένων.

Ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

A) Παρασκευή δείγματος

Για τον σκοπό αυτό επεξεργαστήκαμε ένα δείγμα αργιλοχώματος 10kg. Το δείγμα υποβαθμίστηκε στο μισό της αρχικής του ποσότητας με τη διαδικασία της ομογενοποίησης μέσω διαχωριστή. Από το τελικό δείγμα δημιουργήσαμε έξι δείγματα των 500gr.

B) Μετρήσεις

1) Από κάθε δείγμα των 500gr μετρήθηκε ένα δείγμα με την κατασκευή ταμπλέτας. Με τον τρόπο αυτόν υπολογίζεται η αβεβαιότητα της προετοιμασίας (ομογενοποίησης και διαμερισμού) δείγματος.

2) Από ένα δείγμα των 500gr μετρήθηκαν έξι δείγματα για να υπολογίσουμε την αβεβαιότητα της κατασκευής ταμπλέτας.

3) Και τέλος μία ταμπλέτα από τις έξι που φτιάχτηκαν στο προηγούμενο στάδιο μετρήθηκε έξι φορές στο XRF ώστε να υπολογιστεί η αβεβαιότητα της μέτρησης στο XRF.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται ότι η συνολική αβεβαιότητα του προσδιορισμού όλων των βαρέων μετάλλων . Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζονται χαμηλές και δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τα αποτελέσματα.

Πίνακας 6.4.1, Αποτελέσματα αβεβαιότητας μετρήσεων

Αβεβαιότητα ομογενοποίησης και διαμερισμού													
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Tl	Pb	Mn
Τυπική απόκλιση-S	1,5	2,4	1,0	3,4	1,3	0,5	0,8	0,4	0,0	0,5	0,5	1,0	0,8
Απόλυτη αβεβαιότητα-u _{abs}	0,6	1,0	0,4	1,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,0	0,2	0,2	0,4	0,3
Μέση τιμή- X	115,3	403,8	62,3	224,7	72,0	125,3	14,3	3,2	1,0	3,5	5,3	29,7	14,3
Σχετική αβεβαιότητα	0,5	0,2	0,7	0,6	0,7	0,2	2,3	5,3	0,0	6,4	4,0	1,4	2,3
Αβεβαιότητα παρασκευής της ταμπλέτας													
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Tl	Pb	Mn
Τυπική απόκλιση-S	1,9	2,6	1,8	2,6	2,3	3,9	1,2	0,8	0,4	0,8	0,8	2,2	1,2
Απόλυτη αβεβαιότητα-u _{abs}	0,8	1,1	0,7	1,1	0,9	1,6	0,5	0,3	0,2	0,3	0,3	0,9	0,5
Μέση τιμή- X	116,5	404,3	63,7	224,2	72,7	130,8	13,8	3,3	1,2	4,2	4,8	29,7	13,8
Σχετική αβεβαιότητα	0,7	0,3	1,1	0,5	1,3	1,2	3,5	10,0	14,3	7,4	6,4	3,0	3,5
Αβεβαιότητα μέτρησης της XRF													
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Tl	Pb	Mn
Τυπική απόκλιση-S	1,9	2,5	2,0	3,1	1,5	3,0	0,9	0,4	0,5	1,0	0,8	1,5	0,9
Απόλυτη αβεβαιότητα-u _{abs}	0,8	1,0	0,8	1,2	0,6	1,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3	0,6	0,4
Μέση τιμή- X	116,8	411,0	65,2	225,8	72,8	133,3	13,0	2,8	1,3	4,2	4,7	28,8	13,0
Σχετική αβεβαιότητα	0,7	0,3	1,3	0,6	0,8	0,9	2,8	5,9	15,8	9,6	7,1	2,1	2,8
Ολική αβεβαιότητα													
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Tl	Pb	Mn
Ολική αβεβαιότητα	1,1	0,4	1,8	1,0	1,7	1,5	5,0	12,7	21,3	13,7	10,3	3,9	5,0
Ολική αβεβαιότητα για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (%)	2,8	1,1	4,7	2,5	4,3	3,9	12,9	32,7	54,8	35,2	26,6	10,0	12,9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

7.1 Λειτουργικές Παράμετροι

Οι συνθήκες λειτουργίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν ακόλουθες;

- Συμμετοχή Πρώτων Υλών:

Ασβεστόλιθος: 73,9% (μ.ό.)

Αργιλόχωμα 1: 14,4% (μ.ό.)

Αργιλόχωμα 2: 1,9% (μ.ό.)

Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα: 3,2% (μ.ό.)

Αργιλόχωμα 3: 1,3% (μ.ό.)

Αργιλόχωμα 4: 1,9% (μ.ό.)

Πυριτική Άμμος: 1,7% (μ.ό.)

Σιδηρούχα πρώτη ύλη: 1,4% (μ.ό.)

Βωξίτης: 0,3% (μ.ό.).

- Η τροφοδοσία της φαρίνας ήταν 192 tn/h (μ.ό.) και η παραγωγή του κλίνκερ ήταν 104 tn/h (μ.ό.)

- Συμμετοχή Καυσίμων:

PC: 12,5 tn/h (μ.ό.)

Coal: 1,9 tn/h (μ.ό.)

Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι: 1,5 tn/h (μ.ό.)

Λάστιχα: 0,9 tn/h (μ.ό.)

7.2. Υδράργυρος – Hg

Πίνακας 7.2.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση	
	(μg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	19	22,2
Αργιλόχωμα 1	180	41,1
Αργιλόχωμα 2	174	5,2
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	345	17,5
Αργιλόχωμα 3	55	1,1
Αργιλόχωμα 4	56	1,7
Πυριτική Άμμος	11	0,3
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	20	0,4
Βωξίτης	110	0,5
Σύνολο		90
Καύσιμα	Συγκέντρωση	
	(μg/kg)	%
PC	25	2,6
Coal	150	2,4
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι	400	5,0
Λάστιχα	2	0,0
Σύνολο		10

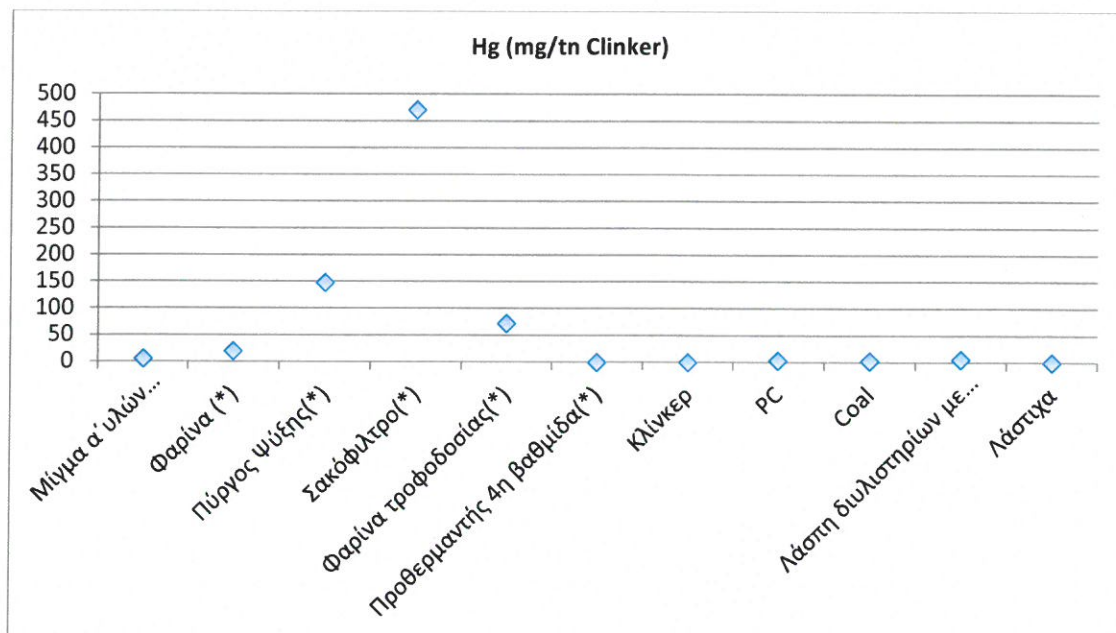
Οι περισσότερες ορυκτές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στο εργοστάσιο Καμαρίου είναι χαμηλής συγκέντρωσης σε περιεκτικότητα Hg όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα με εξαίρεση να αποτελεί η υγρή ιπτάμενη τέφρα. Η κύρια είσοδος όμως του Hg φαίνεται να είναι από τα καύσιμα και πιο συγκεκριμένα τα εναλλακτικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται εις βάρος του ορυκτού καυσίμου PC, το οποίο περιέχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση Hg.

Ο Hg όντας το πιο πτητικά βαρύ μέταλλο σχηματίζει βαρείς εξωτερικούς κύκλους στα ψυχρότερα μέρη του συστήματος του κλιβάνου (μύλος χώματος, πύργος ψύξης, σακόφιλτρο). Πρακτικά δεν μπορεί να βρεθεί στον προθερμαντή και ως εκ τούτου δεν εμφανίζεται και στο κλίνκερ. Στις περισσότερες περιπτώσεις η ποσότητα που εισέρχεται εκπέμπεται μέσω των αερίων και της διάχυτης σκόνης του φίλτρου. Αυτή η περίπτωση επικρατεί και στο εργοστάσιο Καμαρίου, όπως αποδεικνύεται από τον εμπλουτισμό εισάγοντας στο σύστημα μίγμα πρώτων υλών χαμηλής συγκέντρωσης Hg και φτάνοντας σε μεγάλες τιμές, με τον πιο εμφανή εμπλουτισμό στο συγκρότημα του μύλου άνθρακα (το αλεσμένο PC ή Coal εμπλουτίζεται 2 ή 3 φορές σε σύγκριση με το ωμό PC ή Coal).

Πίνακας 7.2.2 Συγκέντρωση Hg σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Hg (mg/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών (*) ^[15]	15 - 769
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) (*)	6
Φαρίνα (*)	20
Πύργος Ψύξης(*)	148
Σακόφιλτρο(*)	471
Φαρίνα τροφοδοσίας(*)	72
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα(*)	<1
Κλίνκερ	<1
PC	3
Coal	3
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	6
Λάστιχα	<1

(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.2.1 Συγκέντρωση Hg σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.3 Κάδμιο – Cd

Πίνακας 7.3.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	75,7
Αργιλόχωμα 1	<1	0,0
Αργιλόχωμα 2	<1	1,9
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	<1	3,3
Αργιλόχωμα 3	<1	1,3
Αργιλόχωμα 4	2	3,9
Πυριτική Άμμος	<1	0,0
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	8	11,5
Βωξίτης	2	0,6
Σύνολο		98
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	<1	0,0
Coal	<1	0,0
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1	0,8
Λάστιχα	2	1,0
Σύνολο		2

Οι ορυκτές και εναλλακτικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλής συγκέντρωσης σε περιεκτικότητα Cd όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα. Το ίδιο ισχύει και για τα ορυκτά και εναλλακτικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στο εργοστάσιο Καμαρίου.

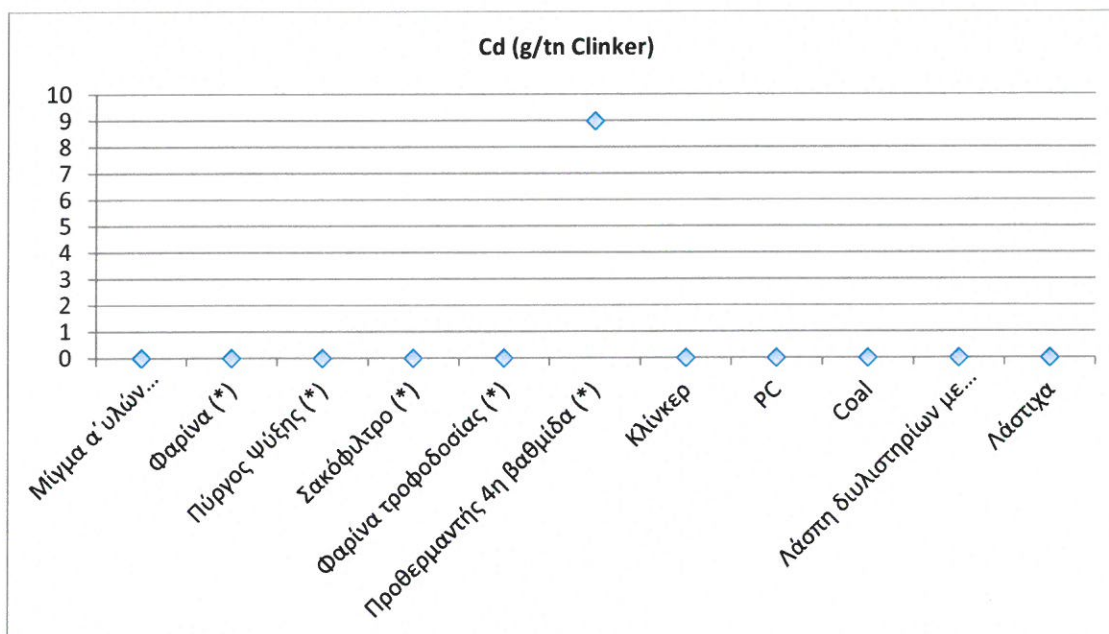
Το Cd είναι χαμηλής πτητικότητας μέταλλο και παρουσιάζει μερικό εμπλουτισμό μέσα στο σύστημα του κλιβάνου ακόμα και με τη χαμηλή συγκέντρωσή του στη είσοδο σχηματίζοντας και εσωτερικούς (αρχικά) και εξωτερικούς κύκλους με την υψηλή τιμή στη θερμότερη βαθμίδα (τέταρτη στο εργοστάσιο Καμαρίου) του προθερμαντή.

Παρόλα αυτά η συμπύκνωση των πτητικών ενώσεων του Cd γίνεται κατά προτίμηση στο λεπτό κλάσμα της σκόνης που διαφεύγει στην χαμηλότερη βαθμίδα του προθερμαντή, η κυρίως ανακυκλοφορία του Cd μένει μέσα στο σύστημα του κλιβάνου.

Πίνακας 7.3.2 Συγκέντρωση Cd σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Cd (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	0.1 - 2
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	<1
Φαρίνα ^(*)	<1
Πύργος Ψύξης ^(*)	<1
Σακόφιλτρο ^(*)	<1
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	<1
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	9
Κλίνκερ	<1
PC	<1
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάσπιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.3.1 Συγκέντρωση Cd σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.4 Θάλλιο – Tl

Πίνακας 7.4.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	28,0
Αργιλόχωμα 1	3	16,4
Αργιλόχωμα 2	5	3,6
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	2	2,4
Αργιλόχωμα 3	<1	0,5
Αργιλόχωμα 4	7	5,0
Πυριτική Άμμος	<1	0,6
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	64	34,0
Βωξίτης	18	2,0
Σύνολο		93
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	2	4,9
Coal	2	0,8
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	5	1,5
Λάστιχα	<1	0,2
Σύνολο		7

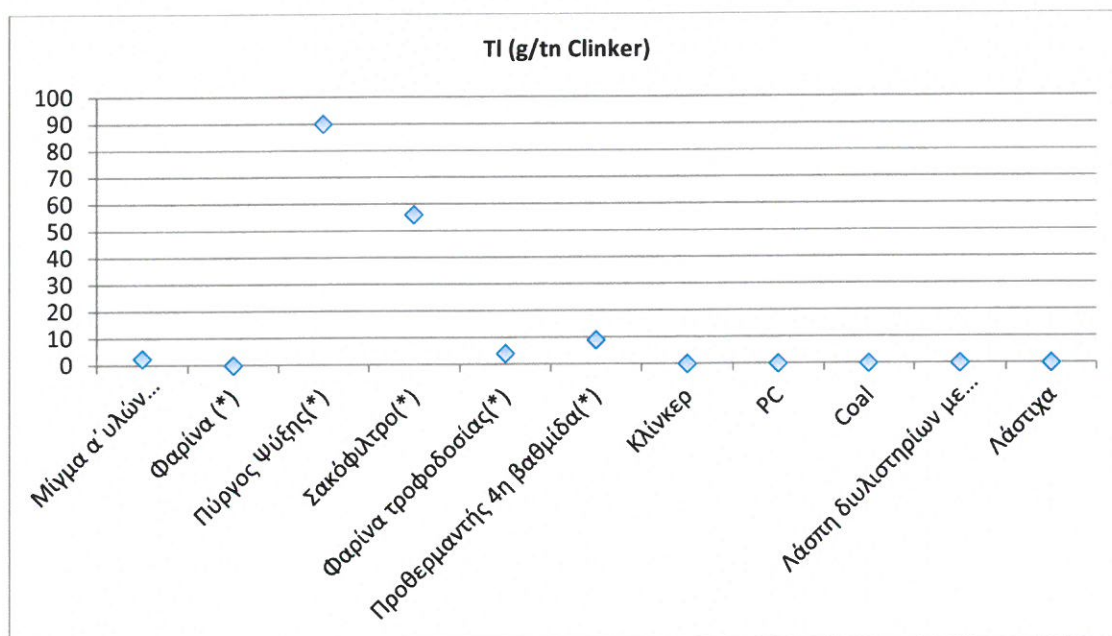
Οι ορυκτές πρώτες ύλες εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε Tl και η κύρια είσοδος Tl να είναι οι σιδηρούχες πρώτες ύλες. Σημειώνεται ότι δεν είναι ασυνήθιστο για τα σιδηρούχα πρόσθετα παραπροϊόντα (π.χ. χαλυβουργίας) να έχουν υψηλές τιμές Tl. Η περιεκτικότητα Tl δε στα καύσιμα είναι εξαιρετικά χαμηλή.

Το Tl είναι πτητικό βαρύ μέταλλο και μπορεί να εκπέμπεται σε σημαντικό βαθμό από την καμινάδα του κλιβάνου, κυρίως μέσω της σκόνης για τυπικές θερμοκρασίες αερίων καμινάδας (περίπου 100-150°C). Το Tl και οι ενώσεις του συνήθως συμπυκνώνονται στη μέση ή ανώτερη βαθμίδα του προθερμαντή και σαν συνέπεια, εκτός από τον εσωτερικό κύκλο, ένας εξωτερικός κύκλος μπορεί να σχηματιστεί (ανάμεσα προθερμαντή, μύλο χώματος, πύργο ψύξης και κυρίως φίλτρου). Η εσωτερική ανακυκλοφορία είναι εμφανής στο κλίβανο του εργοστασίου Καμαρίου, έχοντας υψηλές τιμές Tl σε ψυχρότερες περιοχές, που αποδεικνύει την αυξημένη πτητικότητα του Tl. Για αυτό το λόγο το μίγμα σκόνης – αερίων, που εξέρχεται από τον προθερμαντή, είναι εντελώς εμπλουτισμένο και στον εξωτερικό κύκλο είναι πιο έντονο από ότι συνήθως.

Πίνακας 7.4.2 Συγκέντρωση TI σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	TI (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	0.2 - 4.6
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	2
Φαρίνα ^(*)	<1
Πύργος Ψύξης ^(*)	90
Σακόφιλτρο ^(*)	56
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	4
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	9
Κλίνκερ	<1
PC	<1
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάσπιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.4.1 Συγκέντρωση TI σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.5 Αρσενικό – As

Πίνακας 7.5.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση	
	(mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	0,0
Αργιλόχωμα 1	11	8,3
Αργιλόχωμα 2	14	1,4
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	21	3,5
Αργιλόχωμα 3	37	2,5
Αργιλόχωμα 4	165	16,4
Πυριτική Άμμος	<1	0,0
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	894	65,3
Βωξίτης	128	2,0
Σύνολο		99
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	<1	0,0
Coal	<1	0,0
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	5	0,2
Λάστιχα	17	0,4
Σύνολο		1

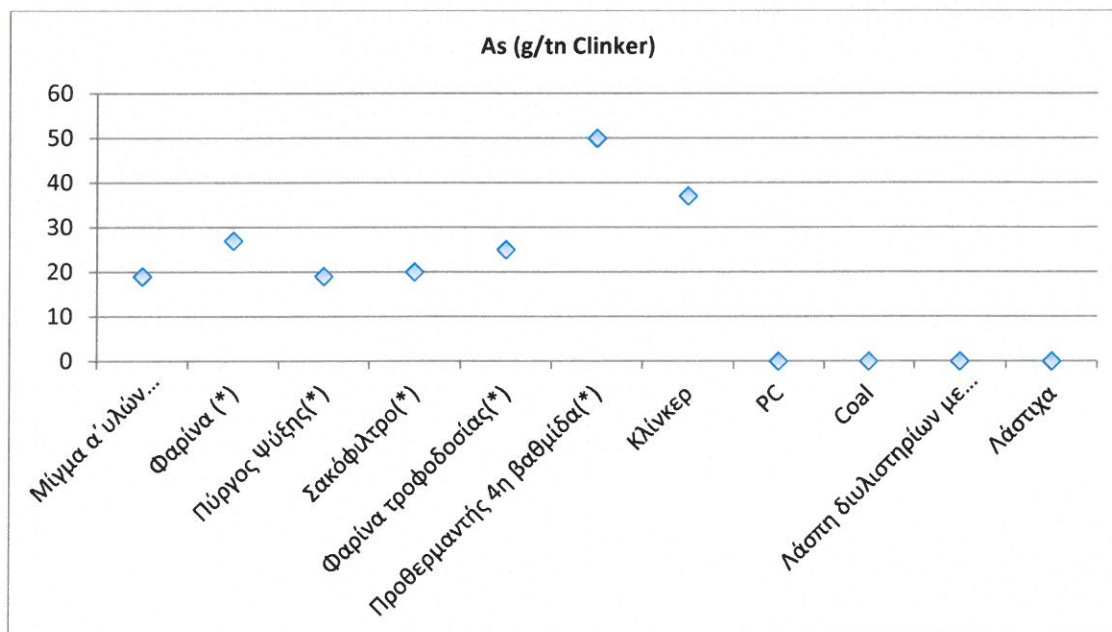
Ο ασβεστόλιθος εμφανίζει χαμηλή συγκέντρωση As, οι υπόλοιπες ορυκτές και εναλλακτικές πρώτες ύλες εμφανίζουν μέτριες συγκεντρώσεις As με εξαίρεση τη σιδηρούχα πρώτη ύλη, που εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή As και αποτελεί την κύρια πηγή. Τα καύσιμα ακολούθως έχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση As.

Όντας δύστηκτο μέταλλο το As ενσωματώνεται κυρίως στο κλίνκερ. Παρά τη μη πτητική φύση του στην εσωτερική ανακυκλοφορία παρατηρείται στη θερμότερη βαθμίδα του προθερμαντή εμφανίζοντας υψηλή τιμή στην κατώτερη βαθμίδα. Ο εμπλουτισμός του λεπτού κλάσματος της σκόνης είναι κυρίως εμφανής στην κατώτερη βαθμίδα του προθερμαντή. Εφόσον παρουσιάζεται μη εμπλουτισμός έξω από τον προθερμαντή δεν υπάρχει πραγματικός κίνδυνος για αύξηση των εκπομπών της καμινάδας.

Πίνακας 7.5.2 Συγκέντρωση As σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	As (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	2 - 31
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	19
Φαρίνα ^(*)	27
Πύργος Ψύξης ^(*)	19
Σακόφιλτρο ^(*)	20
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	25
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	50
Κλίνκερ	37
PC	<1
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάστιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.5.1 Συγκέντρωση As σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.6 Κοβάλτιο – Co

Πίνακας 7.6.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	3,5
Αργιλόχωμα 1	53	36,6
Αργιλόχωμα 2	59	5,4
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	48	7,4
Αργιλόχωμα 3	34	2,1
Αργιλόχωμα 4	42	3,8
Πυριτική Άμμος	84	6,8
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	85	5,7
Βωξίτης	168	2,4
Σύνολο		74
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	62	19,3
Coal	23	1,1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	5	0,2
Λάστιχα	249	5,6
Σύνολο		26

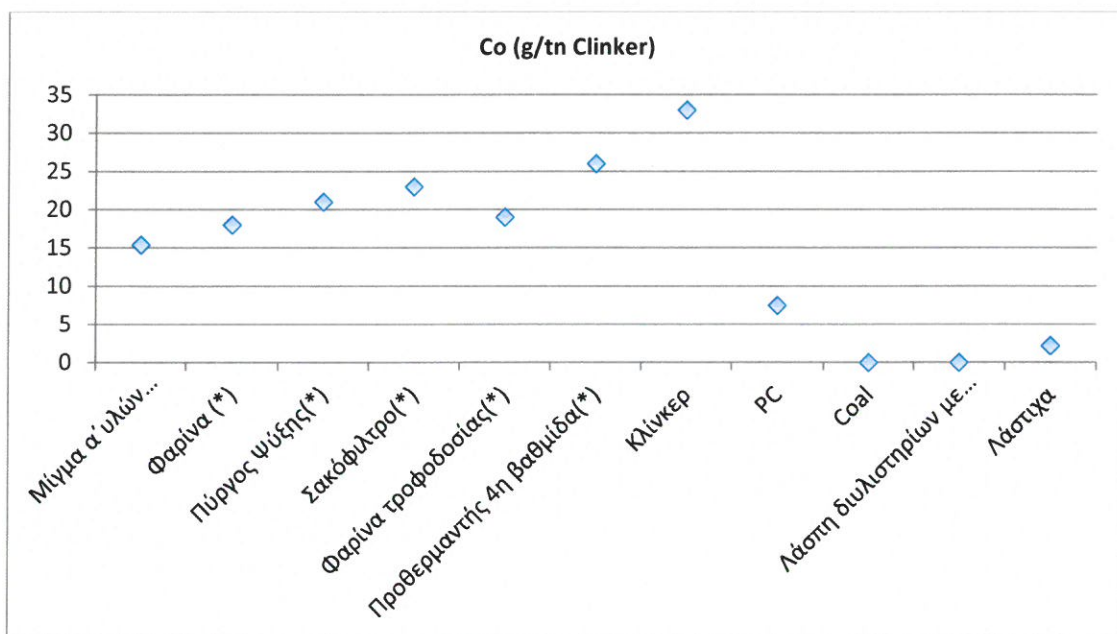
Το Co στις ορυκτές πρώτες ύλες είναι χαμηλό έως μέτριο, με την κύρια πηγή Co στην φαρίνα να είναι το φυσικό σιδηρούχο υλικό (βωξίτης) που τυπικά εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις. Από τα καύσιμα μόνο τα λάστιχα εμφανίζουν σημαντική συγκέντρωση Co, όπως αναμενόταν. Συνολικά, λοιπόν το μείγμα πρώτων υλών θεωρείται χαμηλών – μέτριων επιπέδων όσον αφορά το περιεχόμενο Co.

Το Co ενσωματώνεται όλο στο κλίνκερ μη επηρεάζοντας την ποιότητα του. Δεν υπάρχει κύκλος μέσα στο σύστημα του κλιβάνου και οι συγκεντρώσεις είναι σχεδόν αμετάβλητες σε όλο το σύστημα του κλιβάνου. Επιπλέον, δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφοροποίηση στη συγκέντρωση μεταξύ του μεγέθους των κλασμάτων, που αποτελεί τυπικό χαρακτηριστικό των στοιχείων με μη πτητική συμπεριφορά.

Πίνακας 7.6.2 Συγκέντρωση Co σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Co (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	5 - 15
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	15
Φαρίνα ^(*)	18
Πύργος Ψύξης ^(*)	21
Σακόφιλτρο ^(*)	23
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	19
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	26
Κλίνκερ	33
PC	7
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάστιχα	2

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.6.1 Συγκέντρωση Co σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.7 Χρώμιο – Cr

Πίνακας 7.7.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	21	16,4
Αργιλόχωμα 1	323	49,2
Αργιλόχωμα 2	375	7,5
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	152	5,1
Αργιλόχωμα 3	221	3,0
Αργιλόχωμα 4	189	3,8
Πυριτική Άμμος	19	0,3
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	141	2,1
Βωξίτης	664	2,1
Σύνολο		90
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	86	5,9
Coal	67	0,7
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	396	3,3
Λάστιχα	88	0,4
Σύνολο		10

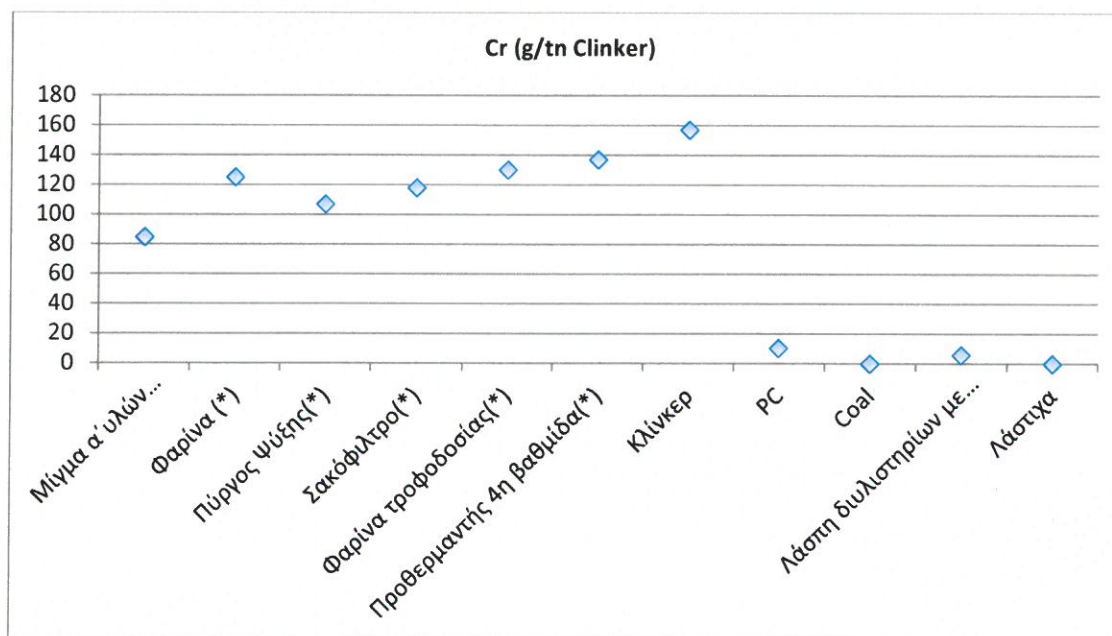
Όλα τα υλικά εμφανίζουν μέτριες συγκεντρώσεις Cr, με τα σιδηρούχα υλικά να έχουν πιο αυξημένες συγκεντρώσεις. Από τα καύσιμα αξιοσημείωτη συγκέντρωση έχει η λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι. Οι πρώτες ύλες αποτελούν λοιπόν κύρια πηγή εισόδου Cr στο σύστημα του κλιβάνου.

Το Cr σε μεγάλο βαθμό ενσωματώνεται στο κλίνκερ. Δεν υπάρχει εμπλουτισμός λόγω της δύστηκτης φύσης του Cr. Το φαινόμενο του Cr συνδέεται πλήρως με την ποιότητα του κλίνκερ, επικεντρώνεται στο περιεχόμενο του κλίνκερ σε εξασθενές Cr και στο κόστος που σχετίζεται με τα αναγωγικά που θα χρησιμοποιηθούν ώστε να παραχθεί τσιμέντο χαμηλής περιεκτικότητας σε εξασθενές Cr.

Πίνακας 7.7.2 Συγκέντρωση Cr σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Cr (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	15 -62
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	85
Φαρίνα ^(*)	125
Πύργος Ψύξης ^(*)	107
Σακόφιλτρο ^(*)	118
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	130
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	137
Κλίνκερ	157
PC	10
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	6
Λάστιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.7.1 Συγκέντρωση Cr σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.8 Χαλκός – Cu

Πίνακας 7.8.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	40	9,0
Αργιλόχωμα 1	61	2,7
Αργιλόχωμα 2	82	0,5
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	107	1,0
Αργιλόχωμα 3	49	0,2
Αργιλόχωμα 4	471	2,7
Πυριτική Άμμος	22	0,1
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	18838	80,7
Βωξίτης	494	0,5
Σύνολο		97
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	20	0,4
Coal	23	0,1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	485	1,2
Λάστιχα	657	0,9
Σύνολο		3

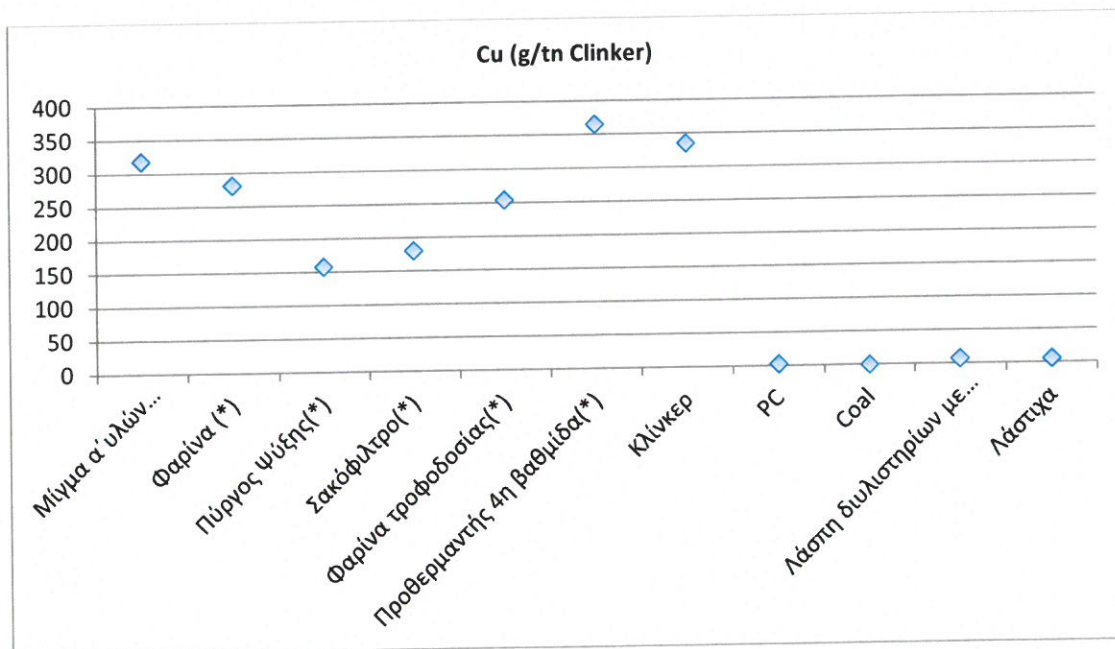
Οι συγκεντρώσεις του Cu στις ορυκτές πρώτες ύλες είναι σε χαμηλά επίπεδα σε αντίθεση με το σιδηρούχο πρόσθετο υλικό που η συγκέντρωση σε Cu είναι ιδιαίτερα υψηλή. Από τα καύσιμα η συγκέντρωση σε Cu μόνο στα λάστιχα είναι σε μέτρια επίπεδα, στα άλλα χαμηλή. Ο Cu ενσωματώνεται στο κλίνκερ. Δεν υπάρχει εμπλουτισμός στο σύστημα του κλιβάνου.

Ελαφρώς χαμηλότερες τιμές παρουσιάστηκαν στον πύργο ψύξης (λεπτής κοκκομετρίας υλικό) και στο σακόφιλτρο (λεπτής κοκκομετρίας υλικό) που πιθανόν οφείλεται στη διαφοροποίηση της κοκκομετρίας (το χοντρό κλάσμα είναι εμπλουτισμένο σε Cu, λόγω των δυσάλεστων σιδηρούχων προσθέτων υλικών).

Πίνακας 7.8.2 Συγκέντρωση Cu σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Cu (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών (*) ^[15]	9 -92
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) (*)	319
Φαρίνα (*)	281
Πύργος Ψύξης(*)	158
Σακόφιλτρο(*)	180
Φαρίνα τροφοδοσίας(*)	254
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα(*)	365
Κλίνκερ	335
PC	2
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	7
Λάστιχα	6

(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.8.1 Συγκέντρωση Cu σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.9 Μαγγάνιο – Mn

Πίνακας 7.9.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

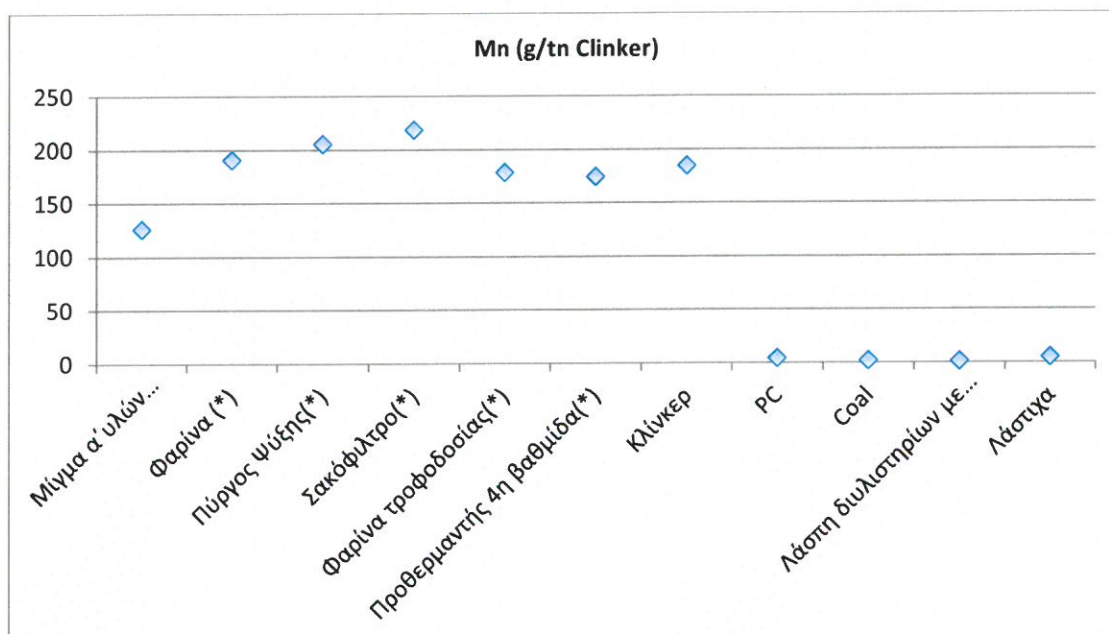
Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	23	13,0
Αργιλόχωμα 1	514	56,7
Αργιλόχωμα 2	669	9,7
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	274	6,7
Αργιλόχωμα 3	345	3,4
Αργιλόχωμα 4	431	6,3
Πυριτική Άμμος	39	0,5
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	<1	0,0
Βωξίτης	248	0,6
Σύνολο		97
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	<1	0,0
Coal	<1	0,0
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	112	0,7
Λάστιχα	636	2,3
Σύνολο		3

Τόσο οι ορυκτές και εναλλακτικές πρώτες ύλες όσο και τα ορυκτά και εναλλακτικά καύσιμα εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις Mn. Το Mn ενσωματώνεται στο κλίνκερ και δεν υπάρχει εμπλουτισμός στο σύστημα του κλιβάνου.

Πίνακας 7.9.2 Συγκέντρωση Mn σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Mn (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών (*) ^[15]	154 -554
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) (*)	127
Φαρίνα (*)	191
Πύργος Ψύξης(*)	206
Σακόφιλτρο(*)	219
Φαρίνα τροφοδοσίας(*)	179
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα(*)	175
Κλίνκερ	185
PC	5
Coal	2
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	2
Λάσπιχα	6

(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.9.1 Συγκέντρωση Mn σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.10 Νικέλιο – Ni

Πίνακας 7.10.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

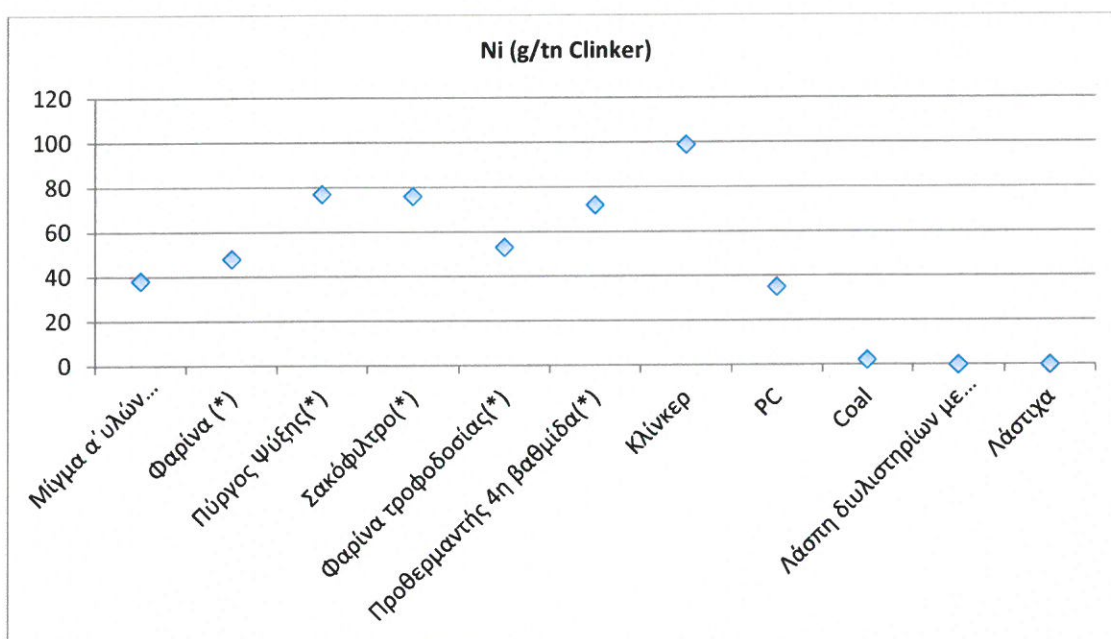
Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	0,0
Αργιλόχωμα 1	172	41,9
Αργιλόχωμα 2	214	6,9
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	99	5,4
Αργιλόχωμα 3	102	2,2
Αργιλόχωμα 4	122	3,9
Πυριτική Άμμος	5	0,1
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	37	0,9
Βωξίτης	633	3,2
Σύνολο		65
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	291	32,1
Coal	119	2,0
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	71	0,9
Λάστιχα	47	0,4
Σύνολο		35

Όλες οι ορυκτές πρώτες ύλες εμφανίζουν χαμηλές με μέτριες συγκεντρώσεις Ni, με εξαίρεση τον βωξίτη που έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni. Το Ni ενσωματώνεται στο κλίνκερ και δεν υπάρχει εμπλουτισμός στο σύστημα του κλιβάνου.

Πίνακας 7.10.2 Συγκέντρωση Ni σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Ni (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	15 - 54
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	38
Φαρίνα ^(*)	48
Πύργος Ψύξης ^(*)	77
Σακόφιλτρο ^(*)	76
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	53
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	72
Κλίνκερ	99
PC	35
Coal	2
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάσπιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.10.1 Συγκέντρωση Ni σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.11 Μόλυβδος – Pb

Πίνακας 7.11.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση.

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	6	6,8
Αργιλόχωμα 1	21	4,6
Αργιλόχωμα 2	28	0,8
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	54	2,6
Αργιλόχωμα 3	28	0,6
Αργιλόχωμα 4	2175	63,1
Πυριτική Άμμος	4	0,1
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	823	17,6
Βωξίτης	127	0,6
Σύνολο		97
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	14	1,4
Coal	15	0,2
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	105	1,3
Λάστιχα	44	0,3
Σύνολο		3

Οι ορυκτές πρώτες ύλες εμφανίζουν χαμηλή συγκέντρωση σε Pb. Η σιδηρούχα πρώτη ύλη και το αργιλόχωμα 4 αποτελούν κύρια πηγή Pb. Η είσοδος του Pb στο σύστημα του κλιβάνου είναι σχετικά χαμηλή.

Ο Pb είναι χαμηλής πτητικότητας βαρύ μέταλλο και εκπέμπεται μέσω της καμινάδας του κλιβάνου σε ποικίλο βαθμό, κυρίως εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής που επηρεάζουν την πτητικότητα, την αποτελεσματικότητα των κυκλώνων του προθερμαντή που συλλέγουν τη σκόνη και τα επίπεδα της διάχυτης σκόνης.

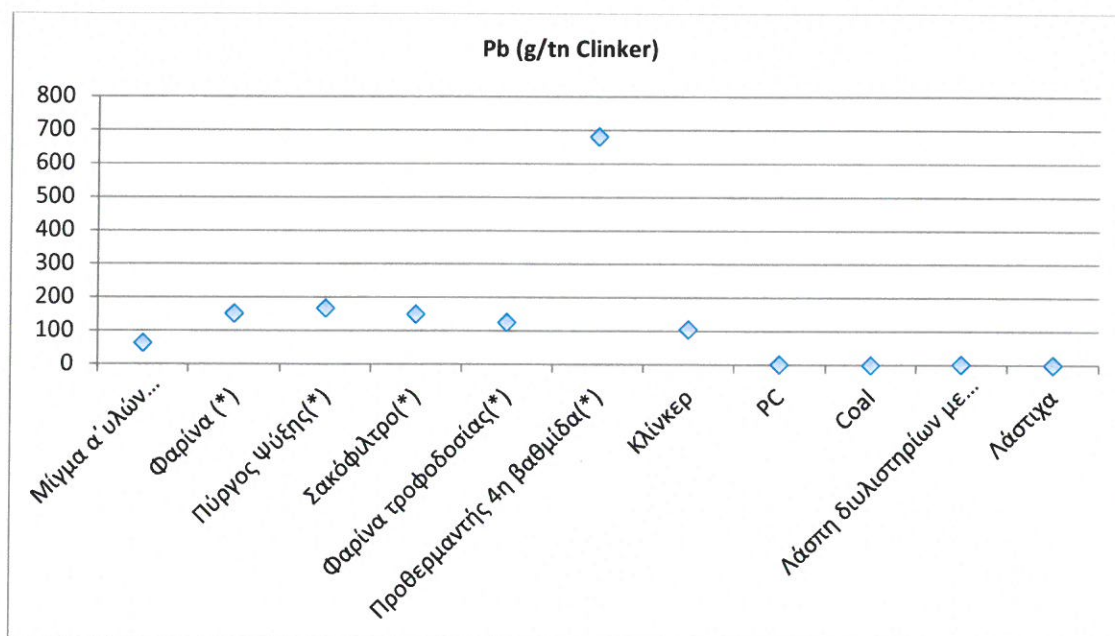
Ο εσωτερικός κύκλος είναι εμφανής με την υψηλή περιεκτικότητα του Pb να εμφανίζεται στην κατώτερη βαθμίδα του προθερμαντή.

Δεν εμφανίζεται εμπλουτισμός έξω από τον προθερμαντή άρα δεν υπάρχει πραγματικός κίνδυνος για αύξηση εκπομπών καμινάδας.

Πίνακας 7.11.2 Συγκέντρωση Pb σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Pb (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	6 - 38
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	63
Φαρίνα ^(*)	152
Πύργος Ψύξης ^(*)	167
Σακόφιλτρο ^(*)	150
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	126
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	681
Κλίνκερ	105
PC	2
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	2
Λάστιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.11.1 Συγκέντρωση Pb σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.12 Αντιμόνιο – Sb

Πίνακας 7.12.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	<1	0,0
Αργιλόχωμα 1	2	6,2
Αργιλόχωμα 2	2	0,8
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	2	1,4
Αργιλόχωμα 3	2	0,6
Αργιλόχωμα 4	50	20,5
Πυριτική Άμμος	<1	0,4
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	202	61,1
Βωξίτης	23	1,5
Σύνολο		92
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	<1	1,4
Coal	<1	0,2
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	25	4,2
Λάστιχα	17	1,7
Σύνολο		8

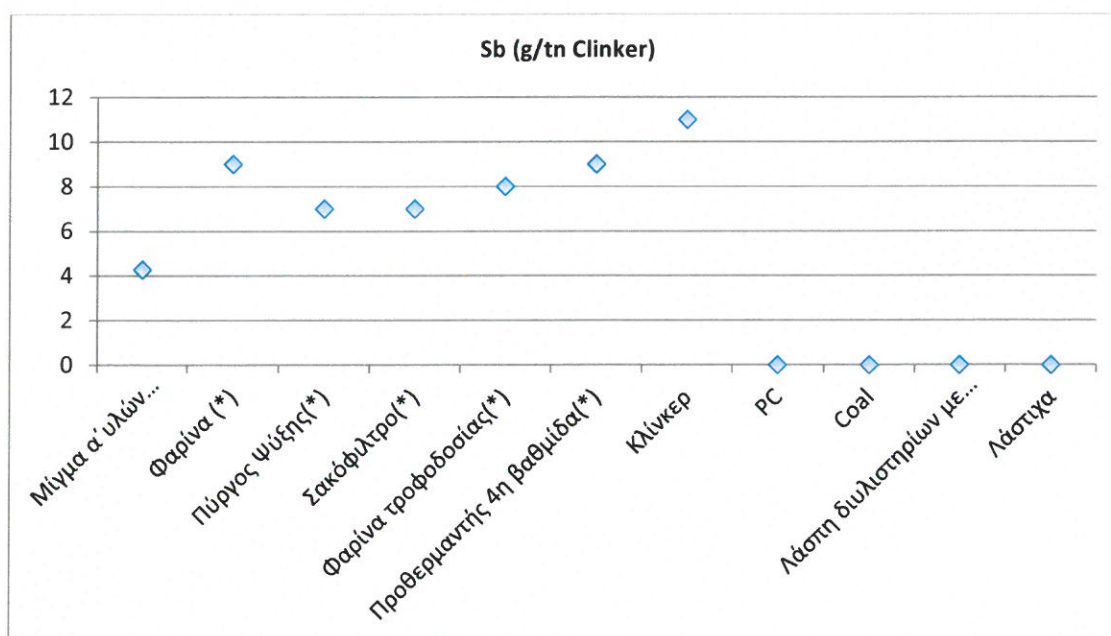
Η είσοδος του Sb οφείλεται κυρίως στο σιδηρούχο πρόσθετο υλικό. Όλες οι υπόλοιπες πρώτες ύλες εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις Sb.

Δεν υπάρχει εμφανής εμπλουτισμός Sb στο σύστημα του κλιβάνου. Όλη η ποσότητα ενσωματώνεται στο κλίνκερ.

Πίνακας 7.12.2 Συγκέντρωση Sb σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Sb (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών (*) ^[15]	< 5
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) (*)	4
Φαρίνα (*)	9
Πύργος Ψύξης(*)	7
Σακόφιλτρο(*)	7
Φαρίνα τροφοδοσίας(*)	8
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα(*)	9
Κλίνκερ	11
PC	<1
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάστιχα	<1

(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.12.1 Συγκέντρωση Sb σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.13 Βανάδιο – V

Πίνακας 7.13.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση

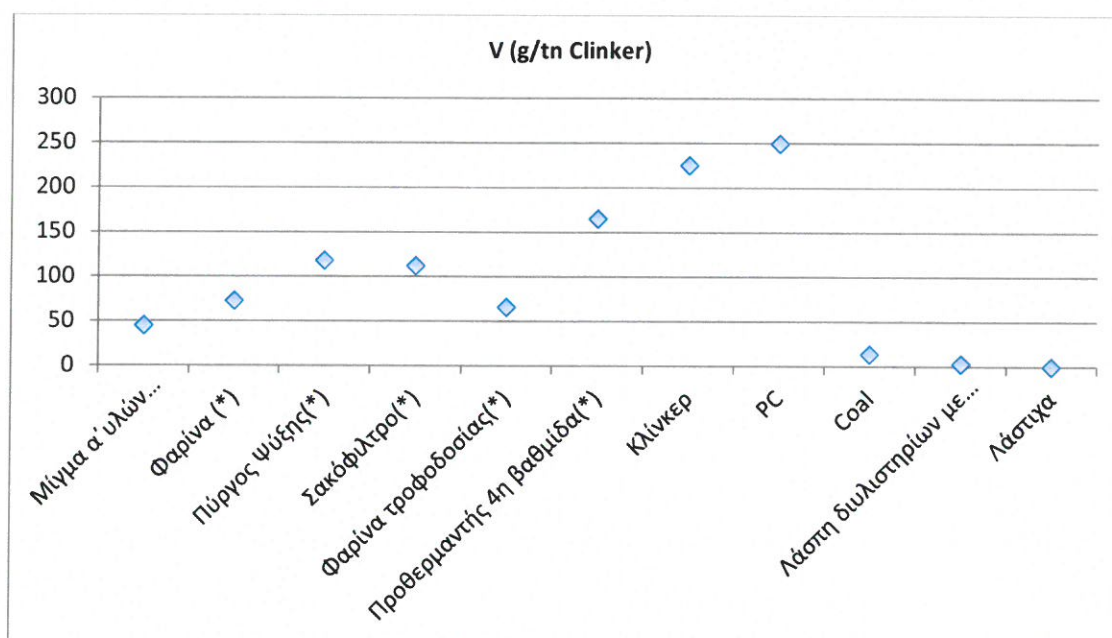
Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	26	10,1
Αργιλόχωμα 1	84	6,4
Αργιλόχωμα 2	107	1,1
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	218	3,7
Αργιλόχωμα 3	83	0,6
Αργιλόχωμα 4	107	1,1
Πυριτική Άμμος	8	0,1
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	27	0,2
Βωξίτης	417	0,7
Σύνολο		24
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	2076	71,4
Coal	751	3,9
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	196	0,8
Λάστιχα	15	0,0
Σύνολο		76

Σημαντικές ποσότητες V προέρχονται από όλες τις ορυκτές πρώτες ύλες με εξαίρεση την πυριτική άμμο. Δεν υπάρχει εμπλουτισμός στο σύστημα του κλιβάνου.

Πίνακας 7.13.2 Συγκέντρωση V σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	V (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	31 - 159
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	45
Φαρίνα ^(*)	73
Πύργος Ψύξης ^(*)	118
Σακόφιλτρο ^(*)	112
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	66
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	165
Κλίνκερ	225
PC	250
Coal	14
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	3
Λάσπιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.13.1 Συγκέντρωση V σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.14 Σελήνιο – Se

Πίνακας 7.14.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	4	43,2
Αργιλόχωμα 1	10	21,1
Αργιλόχωμα 2	4	1,1
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	19	8,9
Αργιλόχωμα 3	8	1,5
Αργιλόχωμα 4	9	2,5
Πυριτική Άμμος	73	18,2
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	11	2,3
Βωξίτης	4	0,2
Σύνολο		99
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	<1	1,0
Coal	<1	0,1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1	0,0
Λάστιχα	<1	0,0
Σύνολο		1

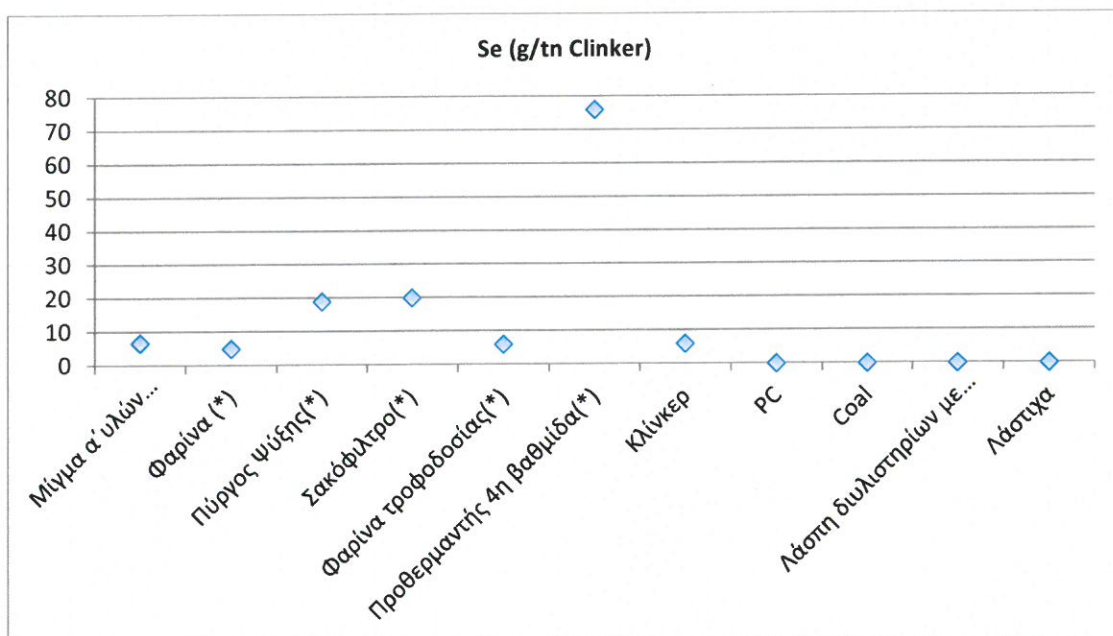
Όλες οι ορυκτές πρώτες εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε Se. Στα καύσιμα δε είναι εντελώς αμελητέα η συγκέντρωση Se.

Φαίνεται να υπάρχει κάποιος εμπλουτισμός στο σύστημα του κλιβάνου, καθώς υπάρχει μία υψηλή τιμή στην τέταρτη βαθμίδα του προθερμαντή (κατώτερη). Ένας μικρός εξωτερικός κύκλος σχηματίζεται. Προτιμητέα συμπύκνωση πτητικών ενώσεων Se φαίνεται να γίνεται στα λεπτά κλάσματα σκόνης.

Πίνακας 7.14.2 Συγκέντρωση Se σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Se (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	< 15
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	7
Φαρίνα ^(*)	5
Πύργος Ψύξης ^(*)	19
Σακόφιλτρο ^(*)	20
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	6
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	76
Κλίνκερ	6
PC	<1
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	<1
Λάστιχα	<1

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίνκερ)



Διάγραμμα 7.14.1 Συγκέντρωση Se σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

7.15 Ψευδάργυρος – Zn

Πίνακας 7.15.1 Οι τιμές της συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε ξηρή βάση

Πρώτες Ύλες	Συγκέντρωση (mg/kg)	%
Ασβεστόλιθος	26	5,8
Αργιλόχωμα 1	86	3,7
Αργιλόχωμα 2	121	0,7
Υγρή Ιπτάμενη Τέφρα	112	1,1
Αργιλόχωμα 3	99	0,4
Αργιλόχωμα 4	489	2,8
Πυριτική Άμμος	28	0,1
Σιδηρούχα πρώτη ύλη	15924	67,0
Βωξίτης	460	0,4
Σύνολο		82
Καύσιμα	(mg/kg)	%
PC	16	0,3
Coal	19	0,1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	816	1,9
Λάστιχα	11145	15,7
Σύνολο		18

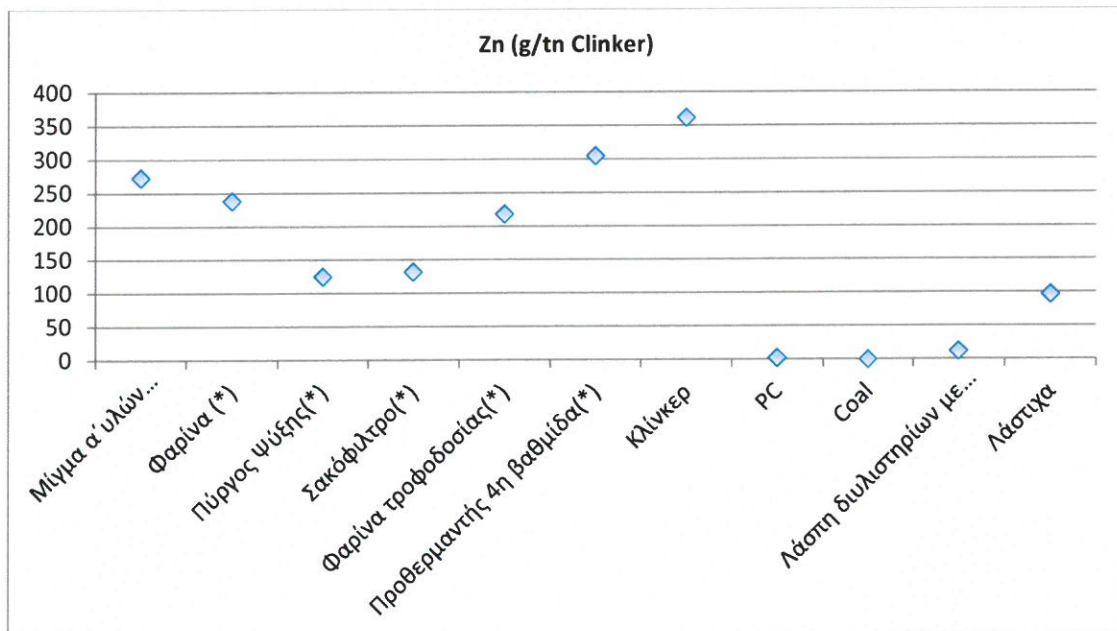
Η είσοδος του Zn προέρχεται κυρίως από τα πρόσθετα υλικά του σιδήρου και την πρώτη ύλη Αργιλόχωμα 4, όλα τα υπόλοιπα υλικά έχουν μικρότερη επίδραση στο σύστημα του κλιβάνου. Από τα καύσιμα, μόνο τα λάστιχα έχουν υψηλή συγκέντρωση Zn.

Δεν υπάρχει εμφανής εμπλουτισμός Zn στο σύστημα του κλιβάνου. Όλη η ποσότητα ενσωματώνεται στο κλίνκερ.

Πίνακας 7.15.2 Συγκέντρωση Zn σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

	Zn (g/tn Clinker)
ΕΥ μίγμα α' υλών ^(*) [15]	31 -72
Μίγμα α' υλών (υπολογιζόμενο) ^(*)	273
Φαρίνα ^(*)	238
Πύργος Ψύξης ^(*)	125
Σακόφιλτρο ^(*)	132
Φαρίνα τροφοδοσίας ^(*)	218
Προθερμαντής 4 ^η βαθμίδα ^(*)	305
Κλίγκερ	362
PC	2
Coal	<1
Λάσπη διυλιστηρίων με πριονίδι (ASF)	12
Λάστιχα	96

^(*) Οι τιμές αναφέρονται σε LOI-free βάση (απευθείας συγκρίσιμες με κλίγκερ)



Διάγραμμα 7.15.1 Συγκέντρωση Zn σε πρώτες ύλες, καύσιμα και ενδιάμεσα υλικά

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα ανωτέρω λοιπόν προκύπτει ότι τα πιο πτητικά βαρέα μέταλλα, δηλαδή ο υδράργυρος και το θάλλιο, θα φύγουν από την καμινάδα του κλιβάνου. Όσον αφορά τον υδράργυρο, απαιτείται προσοχή στα εναλλακτικά καύσιμα ή στις εναλλακτικές πρώτες ύλες που επιλέγουμε καθώς αποτελούν την κύρια πηγή του. Όσον αφορά το θάλλιο, λόγω της μικρής περιεκτικότητας που εμφανίζει στα διάφορα δείγματα δεν χρήζει περαιτέρω αξιολόγησης.

Τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα είναι χαμηλής πτητικότητας και συγκρατούνται είτε στη λεπτή σκόνη των φίλτρων είτε ενσωματώνονται στο κλίνκερ και δεν υπάρχει κίνδυνος για την εκπομπή τους στην καμινάδα το κλιβάνου.

Η χρήση σακοφίλτρων παραμένει πάντα αναγκαία και θεωρείται άκρως ορθή τακτική για αποφυγή σκόνης και κατά συνέπεια εκπομπών των βαρέων μετάλλων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Qian Y 2009, 'Heavy metal-regulated gene expression', in K Ramos (ed.), *Comprehensive Toxicology*, vol. 2, Cellular and Molecular Toxicology, Elsevier, Amsterdam, ISBN 978-0-08-046868-6, p. 496
2. Duffus JH (2002). «Heavy Metals"—A Meaningless Term». *Pure and Applied Chemistry* 74 (5): 793–807. doi:10.1351/pac200274050793
3. Baldwin DR, Marshall WJ (1999). «Heavy metal poisoning and its laboratory investigation». *Ann Clin Biochem* 36 (3): 267–300. doi:10.1177/000456329903600301. PMID 10376071.
4. Hawkes SJ (1997). «What is a "Heavy Metal"?» . *Journal of Chemical Education* 74 (11): 1374. doi:10.1021/ed074p1374. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed074p1374>.
5. Hübner R, Astin KB & Herbert RJH (2010). «Heavy metal'—time to move on from semantics to pragmatics?». *Journal of Environmental Monitoring* 12: 1511–1514. doi:10.1039/C0EM00056F.
6. Environmental Data of the German Cement Industry 2011, VDZ p. 4-5
7. Environmental Data of the German Cement Industry 2011, VDZ p. 8-9
8. Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use, PCA R&D Serial No. 1990, Javed I. Bhatt
9. Heavy metal outputs from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels Qizhong Guo *, James O. Eckert, Jr., *Journal of Hazardous Materials* 51 (1996) 47-65
10. A.F. Sarotim, D.W. Pershing, B. Dellinger, M.P. Heap and W.D. Owens, Emissions of metal and organic compounds from cement kilns using waste derived fuels, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 11 (1994) 169-192.
11. Portland Cement Association, *An Analysis of Selected Trace Metals in Cement and Kim Dust*, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1992.
12. F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold, London, 1976.
13. Emission estimates and air quality impacts from the use of alternative fuels by the Titan Cement Factory in Thessaloniki, N. Moussiopoulos, G. Banias, *Global Nest Journal*, Vol 14, No 2, pp 218-224, 2012

14. Effects of the use of secondary materials on emissions in clinker production, Dr.-Ing. Martin Oerter, Cement Industry Research Institute, Dusseldorf, VDZ CONGRESS 2002 / Technical Field 4: Use of secondary materials

15. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)

16. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization, Achternbosch M, Oktober 2003.

17. Comparison of the environmental impact of the incineration of calorific industrial waste in a rotary kiln and a cement kiln in view of fuel substitution, Isabel Vermeulen, Faculty of engineering Department of chemical engineering De Croylaan 46, B-3001 Heverlee, Belgium

18. Χημική σύσταση διορθωτικών υλικών, Εργαστήριο Έρευνας και Ποιότητας εργοστασίου Καμαρίου, TITAN A.E.