

ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΜΗΧ/ΓΙΑΣ

ΜΗΧ
664

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΕΛΑΦΡΟΠΕΤΡΑΣ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ
ΤΕΦΡΟΛΕΚΑΝΗΣ ΚΑΙ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ**

Πτυχιακή Εργασία

ΓΑΒΑΛΑΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ
Α.Μ. 33557

Επιβλέπουσα: Μεντρέα Κάρμεν

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτριά μου κυρία Κάρμεν Μεντρέα για την καθοδήγησή της και την υποστήριξη εκπόνησης της Πτυχιακής μου εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τη διοίκηση της εταιρείας «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.», συγκεκριμένα τους κ. Καθ. Δ.Κ. Παπαμαντέλλο, κ. S. Ping, κ. Αθ.Μηλιώκα,κ. Γ. Πανταζόπουλο και Σπ. Παπαευθυμίου, που μου επέτρεψαν τη διενέργεια εργαστηριακών δοκιμών στο πλαίσιο της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θέλω να σταθώ στην καθοριστική συμβολή του Δρ. Σπ. Παπαευθυμίου όχι μόνο στην εκπόνηση της πρακτικής μου άσκησης και της Πτυχιακής μου εργασίας αλλά και στην έναρξη της επαγγελματικής μου συνεργασίας με την «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.». Επιπλέον, τον ευχαριστώ για την πολύτιμη επιστημονική συνεργασία μας στο πλαίσιο της Πτυχιακής εργασίας, την οποία και επέβλεψε σε συνεργασία με την καθηγήτριά μου κ. Κάρμεν Μεντρέα.

Ευχαριστώ την κα. Β. Παντελεάκου και τον κ. Κ. Γούλα, με τους οποίους έχω την ευχαρίστηση να συνεργάζομαι καθημερινά.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1. Παραγωγή Στερεών Λιγνιτικών Παραπροϊόν.....	8
1.2. Προσπάθειες Αξιοποίησης Λιγνιτικών Παραπροϊόντων	10
1.3. Παραγωγή Ελαφροαδρανών Υλικών από Στερεά Παραπροϊόντα Καύσης.....	11
1.4. Βιβλιογραφία	13
2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΟΝΕΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	14
2.1. Σφαιροποίηση (Peletization)	14
2.1.1. Περιγραφή διεργασίας.....	14
2.1.2. Θεωρία δεσμών	15
2.1.3. Μηχανισμός Σχηματισμού Σφαιριδίων.....	16
2.1.4. Συσκευή Σφαιροποίησης	18
2.2. Πυροσυσσωμάτωση	20
2.2.1 Βασικές Αρχές Πυροσυσσωμάτωσης Κόνεων	20
2.2.2. Περιγραφή διεργασίας Πυροσυσσωμάτωσης σε Σχάρα (Grate Sintering).....	28
2.2.3. Μεταβλητές και Παράμετροι διεργασίας Πυροσυσσωμάτωσης.....	30
2.2.4. Μηχανισμός Πυροσυσσωμάτωσης	31
2.2.5. Περιγραφή Φαινομένων κατά την πυροσυσσωμάτωση ΤΠ και ΙΤ	33
2.2.6. Σχηματισμός Πορώδους δομής	33
2.2.7. Ανάπτυξη Αντοχών – Συμπύκνωση	38
2.2.8. Απαιτήσεις και προετοιμασία Πρώτων Υλών	41
2.2.9. Εγκαταστάσεις Πυροσυσσωμάτωσης	42
2.3. Βιβλιογραφία	45
3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	47
3.1. Χημική Σύσταση	47
3.2. Ορυκτολογικές Αναλύσεις με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)	48
3.3. Χαρακτηρισμός Μικροδομής με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)....	55
3.4. Θερμο-Σταθμικές Αναλύσεις (TGA)	55
3.5. Προσδιορισμός Θερμογόνου δύναμης	57
3.6. Βιβλιογραφία	58

4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	
ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΤΠ ΚΑΙ ΙΤ	60
4.1. Περιγραφή Πιλοτικής Εγκατάστασης Κάδου Πυροσυσσωμάτωσης	61
4.2. Πειραματική διαδικασία	64
4.2.1. Σχεδιασμός Μιγμάτων	64
4.2.2. Προετοιμασία Α' Υλών	65
4.2.3. Σχηματισμός Σφαιριδίων	66
4.2.4. δοκιμές Πυροσυσσωμάτωσης	67
4.3. Βιβλιογραφία	70
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	71
5.1. Αποτελέσματα Πιλοτικών δοκιμών Πυροσυσσωμάτωσης και Αξιολόγηση.....	72
5.2. Χημική Σύσταση	73
5.3. Ορυκτολογικές Αναλύσεις με Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD)	76
5.4. Χαρακτηρισμός δομής μέσω Στερεοσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).....	78
5.5. Φυσικές Ιδιότητες	79
5.6. Παρασκευή ελαφροσκυροδέματος συνθετικής ελαφρόπετρας με τα βέλτιστα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης.....	82
5.7. Συζήτηση για τα αποτελέσματα.....	89
5.8. Βιβλιογραφία	91
6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΕΛΑΦΡΟΠΕΤΡΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ	
ΩΦΕΛΗ	92
6.1. Συμπεράσματα και Αξιολόγηση.....	92
6.2.Εκτίμηση Απορρόφησης Στερεών Λιγνιτικών Παραπροϊόντων από την Παραγωγή Τεχνητών Ελαφροαδρανών	93
6.3.Περιβαλλοντικά Οφέλη	94
6.4.Εγκατάσταση Βιομηχανικής Μονάδας Παραγωγής Τεχνητής Ελαφρόπετρας.....	95
6.5. Βιβλιογραφία	97

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα γίνεται κατά μεγάλο ποσοστό από καύση λιγνίτη με συνέπεια την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων τεφρών, που θεωρούνται απόβλητα. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια αξιοποίησης αυτών των τεφρών. Δημιουργήθηκαν μίγματα Ιπτάμενων Τεφρών με Τέφρες Πυθμένα από τους ηλεκτρικούς σταθμούς του Μελίτη, Μεγαλόπολης, Καρδιάς και Πτολεμαΐδας τα οποία πελλετοποιήθηκαν, πυροσυσσωμάτωθηκαν σε κάδο πυροσυσσωμάτωσης και μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες πριν και μετά την διεργασία για να συγκριθούν οι διαφορές και να ελεγχθεί η καταλληλότητα τους για την χρήση τους ως ελαφροαδρανών υλικών. Μόνο τα παραπροϊόντα από τον Μελίτη και την Μεγαλόπολη πληρούσαν τις προδιαγραφές ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν με αυτό τον τρόπο. Κατόπιν, δημιουργήθηκαν δοκίμια ελαφροσκυροδέματος τα οποία έδειξαν πολύ χαμηλές αντοχές. Ωστόσο, προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση της διαδικασίας παρασκευής δοκιμών για την βελτιστοποίηση του προϊόντος.

ABSTRACT

In Greece, a large part of energy demand is covered by lignite combustion and consequently, large amounts of solid byproducts are produced such as Fly (FA) and Bottom ashes (BA). In this study, a new method of utilizing these byproducts is investigated. Mixtures of FA and BA from the electric stations of Meliti, Megalopoli, Kardia and Ptolemaida were pelletized and sintered in order to produce lightweight aggregates. Their physical and chemical properties were measured before and after the procedure in order to compare the differences and to check their compatibility for the use as lightweight aggregates. The results showed that only the byproducts from Meliti and Megalopoli can be used for this purpose. In addition, samples of lightweight aggregates concrete were made, which had very bad mechanical properties. Nevertheless, there is a need for further investigation, as far as the production of the concrete specimens is concerned, in order to optimize the products.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα γίνεται κατά μεγάλο ποσοστό από καύση λιγνίτη. Η καύση αυτού έχει όμως και ως συνέπεια την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, δηλαδή ιπτάμενης τέφρας (IT) και τέφρας πυθμένα (ΤΠ) τα οποία η συνολική ετήσια παραγωγή υπολογίζεται σε 14Mt. Μόνο ένα μικρό ποσοστό (~5%) αξιοποιείται στην Ελλάδα ενώ το υπόλοιπο δεν μπορεί να απορροφηθεί, κυρίως λόγω του υψηλού ποσοστού άνθρακα που περιέχει.

Στην παρούσα εργασία μελετάτε η δυνατότητα αξιοποίησης των λιγνιτικών αυτών αποβλήτων για την παραγωγή τεχνητής ελαφρόπετρας όπου αργότερα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμομονωτικού και δομικού ελαφροσκυροδέματος. Έγινε αρχικά σφαιροποίηση διαφόρων μιγμάτων IT και ΤΠ από την καύση λιγνίτη των σταθμών της Μεγαλόπολης στη Νότια Ελλάδα και της Καρδιάς, Πτολεμαΐδας και Μελίτη στην Βόρεια Ελλάδα και ύστερα πυροσυσσωμάτωση σε ειδική πιλοτική συσκευή.

Η εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο θεωρητικό και στο πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος έγινε αναλυτική αναφορά στα βασικά χαρακτηριστικά των διεργασιών σφαιροποίησης και πυροσυσσωμάτωσης. Ο σχηματισμός πορώδους δομής στο εσωτερικό των πυροσυσσωματωμένων πελλετών, στην οποία οφείλεται και το χαμηλό βάρος των παραγόμενων αδρανών, προκαλείται από την ταυτόχρονη εξέλιξη δύο διεργασιών: α) την παραγωγή αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες και β) τον σχηματισμό ρευστής φάσης στην εξωτερική επιφάνεια της πελλέτας στο ίδιο χρονικό διάστημα. Οι αντοχές των πυροσυσσωματωμένων πελλετών οφείλονται σε αντιδράσεις και στον σχηματισμό νέων φάσεων είτε στερεών μέσω διάχυσης είτε ρευστών που προέρχονται από επιτήξεις στα όρια των κόκκων (Κεφάλαιο 2). Στο πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των λιγνιτικών τεφρών (Κεφάλαιο 3) με σκοπό τον προσδιορισμό και την κατανόηση των χαρακτηριστικών τους, τα οποία αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση στην εφαρμογή της διεργασίας και στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Για την εφαρμογή της επιλεγμένης διεργασίας παραγωγής τεχνητών ελαφροαδρανών πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός μιγμάτων με διαφορετικές αναλογίες ΤΠ και IT (Κεφάλαιο 4). Ο περιεχόμενος άνθρακας της ΤΠ αποτελεί το καύσιμο της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης, ενώ η υψηλή περιεχόμενη υγρασία της ΤΠ αξιοποιείται ως το κύριο συνδετικό υλικό κατά την διάρκεια σφαιροποίησης για τον σχηματισμό σφαιριδίων. Και οι δύο παράμετροι έχουν επίδραση στην ολοκλήρωση της πυροσυσσωμάτωσης και στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος.

Πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός όλων των προϊόντων της πυροσυσσωμάτωσης των μιγμάτων λιγνιτικών τεφρών, και διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό περιεχόμενου άνθρακα της ΤΠ είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την παραγωγή της τεχνητής ελαφρόπετρας (Κεφάλαιο 5).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα τεχνητά ελαφροαδρανή από τον Μελίτη και την Μεγαλόπολη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή θερμομονωτικού και δομικού ελαφροσκυροδέματος.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Παραγωγή Στερεών Λιγνιτικών Παραπροϊόντων

Τα τελευταία χρόνια λόγω χαμηλού κόστους αλλά και περίσσειας κοιτασμάτων λιγνίτη, η Ελλάδα έχει στραφεί κατά μεγάλο ποσοστό στην καύση του για την παραγωγή ενέργειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την χρήση μεγάλων ποσοτήτων λιγνίτη με αποτέλεσμα και τη μεγάλη παραγωγή ποσοτήτων αέριων και στερεών παραπροϊόντων. Επίσης, λόγω της όλο και μειούμενης ποιότητας κοιτασμάτων (χαμηλή θερμογόνος δύναμη) αυτές οι ποσότητες παραπροϊόντων όλο και αυξάνουν. Τα κύρια παραπροϊόντα από την καύση λιγνίτη είναι:

Αέρια παραπροϊόντα:

- CO_2
- SO_3

Στερεά παραπροϊόντα:

- Ιπτάμενη τέφρα (ΙΤ)
- Τέφρα πυθμένα (ΤΠ)

Όλα τα παραπροϊόντα και κυρίως τα αέρια είναι ρυπογόνα για το περιβάλλον και βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία. Βάση οδηγίας του ΟΗΕ σε όλα τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με καύση λιγνίτη έχουν τοποθετηθεί φίλτρα αποθείωσης, με αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών θείου σε χαμηλά επίπεδα.

Τα λιγνιτικά παραπροϊόντα είναι βιομηχανικά κατάλοιπα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην χώρα μας. Η ποσότητά τους ανέρχεται στους 14×10^6 τόνους/έτος. Από την ποσότητα αυτή 10×10^6 τόνους/έτος προέρχονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) παραγωγής ενέργειας της Βόρειας Ελλάδος και 4×10^6 τόνους/έτος από τον ενεργειακό σταθμό στη Μεγαλόπολη.

Η ΙΤ είναι το παραπροϊόν της καύσης πάσης φύσεως στερεών καυσίμων και αποτελείται από ενώσεις ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου και αλουμινίου, κυρίως με τη μορφή κόκκων απειροστού μεγέθους έως μερικών εκατοντάδων μικρών. Η ΙΤ συμπαρασύρεται με τα απαέρια της καύσης του λιγνίτη και συλλέγεται από ηλεκτρόφιλτρα. Αντίθετα η ΤΠ (bottom ash) συλλέγεται στον πυθμένα του λέβητα καύσης, διότι, λόγω του αυξημένου βάρους (άκαυστος άνθρακας), δεν μπορεί να παρασυρθεί από τα απαέρια.

Οι τεχνολογίες της καύσης των στερεών συμβατικών καυσίμων, όπως ο λιγνίτης, που βρίσκουν εφαρμογή σήμερα είναι οι εξής:

- 1) Καύση τηκόμενης τέφρας. Εφαρμόζεται στην καύση γαιανθράκων με υψηλή θερμογόνο δύναμη, σε θερμοκρασία φλογοθαλάμου 1600-1700°C, όπου μόνο το 15% περίπου της παραγόμενης τέφρας αποχωρίζεται στα φίλτρα σαν ΙΤ. Το υπόλοιπο κατακάθεται στον πυθμένα του λέβητα σαν ΤΠ, όπου αναμιγνύεται με νερό και προσλαμβάνει κοκκώδη μορφή.
- 2) Ξηρή καύση. Εφαρμόζεται σε λιθάνθρακες και λιγνίτες χαμηλής θερμογόνου δύναμης σε θερμοκρασία φλογοθαλάμου 1100-1200 οC, όπου το ποσοστό της ΙΤ (ανάλογα με το είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου) ανέρχεται στο 75-85% της παραγόμενης τέφρας. Το υπόλοιπο κατακάθεται και συλλέγεται σαν ΤΠ. Οι ΑΗΣ στην Ελλάδα είναι εξοπλισμένοι για ξηρή καύση λόγω του είδους του καυσίμου (λιγνίτης) που είναι διαθέσιμο.
- 3) Καύση εσχάρας. Εφαρμόζεται σε μη κονιοποιημένα τεμάχια (κυρίως) λιθάνθρακα, όπου το ποσοστό της ΙΤ ανέρχεται σε 10% περίπου του συνολικού. Το υπόλοιπο συλλέγεται σαν τέφρα ή σκωρία εσχάρας. Η ποσότητα της παραγόμενης τέφρας, λόγω της συνεχούς υποχώρησης της μεθόδου αυτής καύσης, μπορεί να θεωρηθεί για το μέλλον αμελητέα.
- 4) Καύσης παντός είδους απορριμμάτων (κυρίως αστικών) για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αξιοσημείωτες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας προέρχονται και από την διαδικασία.

Τα τελευταία χρόνια για τεχνικούς κυρίως λόγους (απλούστερη κατασκευή λεβήτων, υψηλότερη διαθεσιμότητα, υψηλότερη μέγιστη ισχύ) αλλά και περιβαλλοντικούς (χαμηλότερη εκπομπή NOx) [1], ο μεγαλύτερος αριθμός νέων μονάδων που μπαίνουν σε εφαρμογή σε όλο τον κόσμο έχουν εξοπλισμό για ξηρή καύση. Έτσι και στην Ελλάδα οι ΑΗΣ λόγω του καυσίμου είναι εξοπλισμένοι για ξηρή καύση [1].

Η μεγάλης έκτασης παραγωγή τεφρών στον Ελλαδικό χώρο κάνει επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη μεθόδων και εφαρμογών αξιοποίησης και απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων ΙΤ αλλά και της ΤΠ που εμφανίζεται πλέον σε μεγάλες ποσότητες. Η αξιοποίηση και εφαρμογή αυτών των τεφρών θα έχει πολύ σημαντικά οικονομικά οφέλη για την ίδια την βιομηχανία που τις παράγει, αφού θα επιφέρει μείωση του κόστους εναπόθεσής τους και κέρδη από την πώλησή τους, όπως επίσης και περιβαλλοντικά οφέλη λόγω της εναπόθεσης μικρότερων ποσοτήτων στα πεδία εξόρυξης λιγνίτη. Επιπλέον, η χρήση αυτών των υλικών στην παραγωγική διαδικασία κάποιας άλλης βιομηχανίας μπορεί να επιφέρει επιπρόσθετα οικονομικά (φθηνότερες πρώτες ύλες) και περιβαλλοντικά (μείωση άντλησης φυσικών πόρων) οφέλη.

1.2. Προσπάθειες Αξιοποίησης Λιγνιτικών Παραπροϊόντων

Μεγάλη προσπάθεια έχει καταβληθεί και καταβάλλεται παγκοσμίως για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων καύσης στερεών ορυκτών καυσίμων. Αυτό οφείλεται κατά πρώτον στην αύξηση του κόστους και έλλειψη χώρου εναπόθεσης των παραπροϊόντων αυτών, και κατά δεύτερον στα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από την αξιοποίησή τους.

Παρόλα αυτά, η αξιοποίηση τους δεν εξελίσσεται με ιδιαίτερα γρήγορους ρυθμούς. Μεγάλες ποσότητες ΙΤ και ΤΠ δεν απορροφούνται με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται, οξύνοντας τα ήδη υπάρχοντα περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι δύο σημαντικότεροι λόγοι για την χαμηλή απορρόφηση αυτών υλικών είναι η μερική τήξη (ατελής καύσης) και η μη σταθερή χημική τους σύσταση.

Η ΙΤ και ΤΠ αξιοποιούνται σήμερα κυρίως στον κατασκευαστικό τομέα με εφαρμογές, όπως :

- Προσθήκη στο μπετόν σαν αδρανές
- Πρόσθετο υλικό στο τσιμέντο (τσιμεντοβιομηχανίες)
- Υλικό επίστρωσης στην οδοποιία

Εκτός από τις προαναφερθείσες, υπάρχει ένα πλήθος άλλων εφαρμογών, όπου τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Ως υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα
- Ως υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO
- Στην παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών και τσιμεντόλιθων
- Στο αεριομπετόν και ασφαλτομπετόν
- Στην κεραμική και πλινθοποιία
- Στην γεωργία και εξουδετέρωση όξινων εδαφών
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων
- Στην χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις
- Στη βιομηχανία πλαστικών (ως υλικό πλήρωσης)
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος
- Στην απορρύπανση
- Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία

Οι πολλές εφαρμογές που έχουν ή μπορούν να έχουν τα παραπροϊόντα στρέφει το ενδιαφέρον της ερευνητικής δραστηριότητας παγκοσμίως στην βελτίωση των ήδη υπάρχοντων και εφαρμογή νέων μεθόδων αξιοποίησης.

Στην Ελλάδα, οι προσπάθειες αξιοποίησης των παραγόμενων τεφρών και των δύο πεδίων (Πτολεμαΐδα – Μεγαλόπολη) ξεκίνησαν την δεκαετία του 1970. Τα αποτελέσματα πολύχρονων ερευνών οδήγησαν στην αξιοποίηση, σήμερα, ενός ποσοστού 10-15% της παραγόμενης ΙΤ στην παραγωγή τσιμέντου από τις τσιμεντοβιομηχανίες. Επίσης, η ΙΤ χρησιμοποιήθηκε ως κυλινδρούμενο σκυρόδεμα στο φράγμα της Πλατανόβρυσης, στην Δράμα (1995-1997). Καμία εφαρμογή, όμως δεν υπάρχει μέχρι σήμερα για την ΤΠ, κυρίως λόγω του υψηλού ποσοστού άνθρακα που περιέχει. Υπάρχει, λοιπόν, μεγάλη ανάγκη για ανάπτυξη νέων μεθόδων αξιοποίησης της υπόλοιπης ΙΤ όπως επίσης και της ΤΠ.

1.3. Παραγωγή Ελαφροαδρανών Υλικών από Στερεά Παραπροϊόντα Καύσης

Τις τελευταίες 2 δεκαετίες έχουν ενταθεί οι προσπάθειες για έρευνα πάνω στην παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών υλικών, με σκοπό την χρήση τους, κυρίως, ως δομικά υλικά. Η διεργασία η οποία εφαρμόζεται για την παραγωγή τέτοιων υλικών είναι η πυροσυσσωμάτωση (sintering), ενώ οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι στερεά παραπροϊόντα καύσης γαιανθράκων προς παραγωγή ενέργειας και καύσης στερεών αστικών αποβλήτων.

Η πυροσυσσωμάτωση εφαρμόστηκε σε τέφρες που προέρχονται από την καύση στερεών αστικών αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών [1]. Το προϊόν της πυροσυσσωμάτωσης των τεφρών αυτών, σε θερμοκρασίες 1060-1100°C, είναι πελλέτες ή πλάκες πορώδους υλικού με φαινόμενη πυκνότητα αρκετά χαμηλή για να χρησιμοποιηθεί ως ελαφροαδρανές στο σκυρόδεμα (<880 kg/m³). Τα ελαφροαδρανή χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ελαφροσκυροδέματος [2]. Οι μηχανικές αντοχές του ελαφροσκυροδέματος δεν είναι αρκετά υψηλές και τα ελαφροαδρανή δεν μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα για τη παραγωγή δομικού ελαφροσκυροδέματος. Σε άλλη εργασία [3] αναφέρεται η πυροσυσσωμάτωση που πραγματοποιήθηκε με χρήση τέφρας πυθμένα από καύση στερεών αστικών αποβλήτων σε περιστροφικό φούρνο σε θερμοκρασίες 1000- 1050°C. Το παραγόμενο προϊόν είναι πελλέτες με πορώδη δομή, των οποίων οι φυσικές ιδιότητες είναι συγκρίσιμες με αυτές των εμπορικά παραγόμενων ελαφροαδρανών τύπου Lytag. Η ίδια διεργασία εφαρμόστηκε και σε τέφρα προερχόμενη από την καύση λυματολάσπης σε περιστροφικό φούρνο σε θερμοκρασίες 1020-1080°C [4]. Οι πυροσυσσωματωμένες πελλέτες παρουσιάζουν χαμηλότερη πυκνότητα από την αντίστοιχη του Lytag (1.38-1.49g/cm³). Επίσης, οι μηχανικές αντοχές των πελλετών είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες του Lytag.

Τέφρα από την καύση λυματολάσπης έχει επίσης πυροσυσσωματωθεί, σε θερμοκρασίες 1060-1100°C προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των SiO₂, Al₂O₃ και ιπτάμενης τέφρας, από μονάδα καύσης αστικών αποβλήτων, στην διόγκωση των

πελλετών και την απόκτηση αντοχών [5]. Η αύξηση άμορφου πυριτίου ενισχύει το φαινόμενο της διόγκωσης, μειώνοντας την πυκνότητα των πελλετών, ενώ η αύξηση Al_2O_3 και ιπτάμενης τέφρας επιφέρουν μείωση στην πυκνότητα και αύξηση των αντοχών των πελλετών.

Η πυροσυσσωμάτωση έχει, επίσης δοκιμαστεί σε συνδυασμό παραπροϊόντων, όπως υπολείμματα από την εξόρυξη μπεντονίτη, λευκού πηλού (κ.α.) ιπτάμενη τέφρα από μονάδα καύσης αστικών απορριμμάτων και λάσπη βαρέων μετάλλων [6]. Η διεργασία πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο σε θερμοκρασίες 1050-1250°C. Τα προϊόντα της διεργασίας είναι πελλέτες με πυκνότητα 0.5-1.6g/cm³ και ειδικό βάρος 0.5. Οι τιμές αυτές πληρούν τις προδιαγραφές για την κατασκευή διαχωριστικών τοιχωμάτων χαμηλού βάρους.

Επιπλέον, ο χρόνος και η ταχύτητα της πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για την δημιουργία ελαφοαδρανών υλικών. Έρευνα πάνω στη ταχύτητα εξέλιξης της πυροσυσσωμάτωσης ιπτάμενης τέφρας λιγνιτικής καύσης πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο σε θερμοκρασίες από 1050-1300°C [7]. Η τέφρα πυροσυσσωματώθηκε με γρήγορο και αργό ρυθμό και σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα προϊόντα παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Η γρήγορη πυροσυσσωμάτωση οδηγεί στην δημιουργία υλικού χαμηλότερης πυκνότητας, συρρίκνωσης και υδατοαπορροφητικότητας, το οποίο θεωρείται καταλληλότερο για χρήση ως ελαφοαδρανές υλικό.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται διερεύνηση εφαρμογής μεθόδου για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων λιγνιτικής καύσης από τις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής στην Μεγαλόπολη, Καρδιάς, Πτολεμαΐδα και Μελίτη. Η ΤΠ και η ΙΤ θα συνεργαστούν μέσω κατάλληλα επιλεγμένης διεργασίας με σκοπό την παραγωγή τεχνητών ελαφοαδρανών υλικών. Η έρευνα στοχεύει στην αξιοποίηση, πρωτίστως, της μη αξιοποιούμενης μέχρι σήμερα ΤΠ και ταυτόχρονα επιπλέον ποσοτήτων ΙΤ, με το χαμηλότερο δυνατό κόστος παραγωγής και παραγωγή συγκρίσιμων, τεχνολογικά, προϊόντων.

1.4. Βιβλιογραφία

- [1] Ε.Β. Στιβανάκης, Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
- [2] J.I. Bhattu and K.J. Reid, Lightweight aggregates from incinerated sludge ash, *Waste Management and Research*, 7 (1989) 363-376.
- [3] J.I. Bhattu and K.J. Reid, Moderate strength concrete from lightweight sludge ash aggregates, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 11, 3, (1989) 179-187.
- [4] C.R. Cheeseman, A. Makinde and S. Bethanis, Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash, *Resources Conservation & Recycling*, 43 (2005) 147-162.
- [5] C.R. Cheeseman and G.S. Viridi, Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash, *Resources, Conservation and Recycling*, 45 (2005) 18-30.
- [6] C.-C. Tsai, K.-S. Wang and I.-J. Chiou, Effects of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B134 (2006) 87-93.
- [7] S.-C. Huang, F.-C. Chang, S.-L. Lo, M.-Y. Lee, C.-F. Wang and J.-D. Lin, Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 52-58.
- [8] V. Adell, C.R. Cheeseman, A. Doel, A. Beattie and A.R. Boccaccini, Comparison of rapid and slow sintered pulverized fuel ash. *Fuel*, 87 (2008) 187-195.

2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

2.1. Σφαιροποίηση (Peletization)

Συσσωμάτωση είναι η διεργασία η οποία αφορά στην συνένωση κόνεων προς δημιουργία μεγαλύτερων. Για την εφαρμογή αυτής της διεργασίας σε λεπτόκοκκα στερεά υλικά υπάρχουν 2 κατηγορίες τεχνικών που εφαρμόζονται:

- Κοκκοποίηση με ανάδευση ή περιστροφή (Agitation granulation)
- Συμπύεση (Compaction)

Η πρώτη κατηγορία είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα από οικονομικής άποψης παρότι πολλές φορές δίνει προϊόντα χαμηλότερης ποιότητας από αυτά της δεύτερης. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει και η διεργασία πελλετοποίηση η οποία βασίζεται στην κίνηση του λεπτόκοκκου υλικού επάνω σε κεκλιμένη ή περιστρεφόμενη επιφάνεια κάνοντας χρήση κατάλληλου (υγρού) συνδετικού μέσου [1,2,3].

2.1.1. Περιγραφή διεργασίας

Η διεργασία της σφαιροποίησης άρχισε να χρησιμοποιείται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Η διεργασία αυτή εξελίχθηκε από τότε σε μια από τις βασικές μεθόδους συσσωμάτωσης λεπτόκοκκων τμημάτων υπολειμματικού σιδήρου. Μετέπειτα, η διεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον με σκοπό την προετοιμασία υψηλής ποιότητας πρώτων υλών για την τροφοδοσία υψικαμίνων. Έτσι λοιπόν η σφαιροποίηση μετατράπηκε από ανταγωνιστική σε συμπληρωματική διεργασία της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης [1].

Η σφαιροποίηση αφορά στην δημιουργία σφαιριδίων (πελλετών) από το κατρακύλισμα λεπτομερούς υλικού με την βοήθεια υγρασίας (προστιθέμενο νερό) και ίσως κάποιου επιπλέον συνδετικού υλικού (binder). Η διάμετρος των πελλετών που δημιουργούνται είναι μεταξύ 5-20mm. Μετά την δημιουργία σφαιριδίων επιθυμητής διαμέτρου το υλικό είναι έτοιμο για ξήρανση και προθέρμανση προτού ξεκινήσει η έψηση. Η σφαιροποίηση εξελίσσεται σύμφωνα με τα ακόλουθα στάδια [1,2]:

1. Προετοιμασία πρώτων υλών
2. δημιουργία σφαιριδίων επιθυμητής διαμέτρου
3. Σκλήρυνση σφαιριδίων μέσω:
 - i. Ξήρανσης
 - ii. Προθέρμανσης
 - iii. Έψησης

2.1.2. Θεωρία δεσμών

Το βασικότερο στάδιο στην διεργασία σφαιροποίησης, το οποίο είναι υπεύθυνο για την μορφοποίηση των πρώτων υλών (κονιώδες υλικό) σε σφαιρίδια (σφαιροποίηση), είναι αυτό που προσδίδει και το επιθυμητό σχήμα και μέγεθος στο χρησιμοποιούμενο υλικό. Αυτό επιτυγχάνεται με κάποια μέθοδο κοκκοποίησης και την χρήση συνδετικού μέσου, με πιο συνηθισμένο το νερό. Στις μεθόδους κοκκοποίησης δεν ασκείται καμία εξωτερική δύναμη συμπίεσης, παρά μόνο δυνάμεις που οφείλονται στο κινητικότητα του υλικού σε στερεή επιφάνεια, και πιο συγκεκριμένα, σε δυνάμεις τριχοειδούς φύσεως (capillary forces). Έτσι λοιπόν, οι δύο καθοριστικοί παράγοντες στην ανάπτυξη συνεκτικών δυνάμεων ανάμεσα στους κόκκους είναι η αυξανόμενη προσθήκη νερού σε συνδυασμό με την συνεχή κινητικότητα (κατρακύλισμα) του υλικού. Η ανάπτυξη των συνεκτικών δυνάμεων οδηγεί στην δημιουργία σφαιριδίων, περνώντας από τις ακόλουθες καταστάσεις [1,2]:

1. Pendular state
2. Funicular state
3. Capillary state

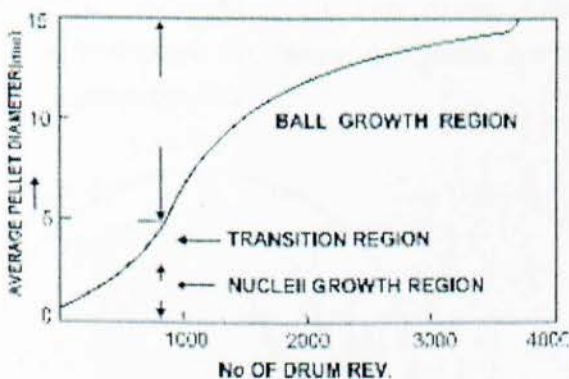
Η κατάσταση Pendular αναφέρεται στην αρχική επαφή του νερού με το υλικό το οποίο βρίσκεται μόνο στα σημεία επαφής των κόκκων. Η συνεκτικότητα των συσσωματωμάτων σε αυτή την κατάσταση οφείλεται μόνο στην επιφανειακή τάση. Στη συνέχεια, και ενώ προχωρεί η συσσωμάτωση των κόκκων με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των δημιουργουμένων σφαιριδίων, μερικοί πόροι ανάμεσα στους κόκκους του υλικού καλύπτονται από το προστιθέμενο νερό. Αυτή είναι και η δεύτερη κατάσταση (funicular state) από την οποία περνάει το υλικό. Η τελική κατάσταση (capillary state) στην οποία φτάνει το υλικό χαρακτηρίζεται από πλήρη κάλυψη των πόρων στο εσωτερικό των συσσωματωμάτων με νερό χωρίς όμως την ύπαρξη εξωτερικής μεμβράνης στο δημιουργημένο σφαιρίδιο.

Εκτός από τους δεσμούς επιφανειακής τάσης, σημαντικό ρόλο στην απόκτηση αντοχών των σφαιριδίων παίζουν και οι μηχανικές διασυνδέσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στους κόκκους του σφαιριδίου. Οι μηχανικές διασυνδέσεις συμβάλλουν στην αντοχή των σφαιριδίων, όχι μόνο με την διασύνδεση των κόκκων αλλά και με την κάλυψη τμήματος των εσωτερικών πόρων. Το υπόλοιπο τμήμα των εσωτερικών πόρων καλύπτεται από το προστιθέμενο νερό. Η ποσότητα του προστιθέμενου νερού ανάγεται σε πολύ σημαντική παράμετρο για την ποιότητα-αντοχή των σφαιριδίων στην τελική τους μορφή (σφαιρίδια), αφού θα πρέπει να είναι αρκετό για να καλύψει τα εσωτερικά κενά χωρίς όμως να δημιουργήσει εξωτερική μεμβράνη στο σφαιρίδιο [1, 3].

2.1.3. Μηχανισμός Σχηματισμού Σφαιριδίων

Ο σχηματισμός των σφαιριδίων λαμβάνει χώρα σε 2 κύρια στάδια. Το πρώτο αφορά στον σχηματισμό ενός αρχικού πυρήνα και το δεύτερο στην ανάπτυξη και εξέλιξη του πυρήνα σε σφαιρίδιο επιθυμητής διαμέτρου. Σε πολλές περιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιείται η σφαιροποίηση είναι δυνατή η διάκριση και ενός τρίτου μεταβατικού σταδίου, ανάμεσα στα άλλα δύο.

Το μέγεθος των σφαιριδίων που παράγονται σε περίπτωση που έχει προστεθεί η βέλτιστη ποσότητα νερού είναι συνάρτηση του χρόνου και της ταχύτητας της συσκευής σφαιροποίησης. Στην **Εικόνα 3.1** φαίνεται η μεταβολή της μέσης διαμέτρου των σχηματιζόμενων πελλετών με τον αριθμό περιστροφών ενός τυμπάνου σφαιροποίησης.



Εικόνα 2.1. Διάμετρος σφαιριδίων συναρτήσει της κινητικότητας (περιστροφές)

Στην **Εικόνα 2.1** φαίνονται και τα τρία στάδια του σχηματισμού σφαιριδίων, τα οποία γενικά έχουν τα εξής χαρακτηριστικά [1]:

1) **Σχηματισμός Πυρήνα (Nuclei or Seed formation).** Οι κόκκοι συνενώνονται καθώς έρχονται σε επαφή (υγροί ή ξηροί) και σχηματίζουν έναν μικρό πυρήνα με μεγάλο πορώδες. Ο σχηματισμός τους απαιτεί μια ελάχιστη ποσότητα νερού ενώ εμφανίζουν και μια εξωτερική μεμβράνη νερού η οποία τους προσδίδει ένα σημαντικό βαθμό πλαστικότητας που είναι απαραίτητος για την ανάπτυξή τους. Η ανάπτυξη των πυρήνων θα οδηγήσει στον σχηματισμό των σφαιριδίων ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους είναι συνάρτηση της δικής τους ειδικής επιφάνειας και όχι αυτής του τροφοδοτούμενου (φρέσκου) υλικού. Η μοναδική δύναμη συνοχής σε αυτό το στάδιο είναι η επιφανειακή τάση.

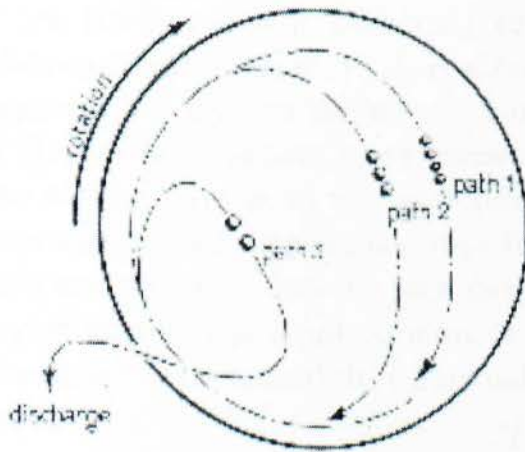
2) **Μεταβατικό στάδιο (Transition region).** Οι σχηματισμένοι πυρήνες γίνονται πιο συμπαγείς, γεμίζοντας τους εσωτερικούς πόρους ενώ η συνεκτικότητα περνάει από την κατάσταση pendular μέσω της funicular στην Capillary. Η πλαστικότητά τους με

την μεμβράνη νερού στο εξωτερικό παραμένει ενώ έχουν την δυνατότητα να συνενωθούν με άλλους κόκκους.

3) **Ανάπτυξη σφαιριδίου (Ball growth)**. Η ανάπτυξη των σφαιριδίων είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- i. **Αφομοίωση (Assimilation)**. Πραγματοποιείται όταν δεν εισάγονται πρώτες ύλες κατά τη διάρκεια ανάπτυξης και μερικά σφαιρίδια συνενώνονται με άλλα. Η ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι το σημείο στο οποίο η στροφορμή που τείνει να διαχωρίσει τα σφαιρίδια σε επαφή υπερσχύει της δύναμης του δεσμού συγχώνευσης.
- ii. **Διάστρωση (Layering)**. Πραγματοποιείται όταν εισάγονται πρώτες ύλες κατά τη διάρκεια ανάπτυξης και τα ήδη σχηματισμένα σφαιρίδια τραβάνε τις πρώτες ύλες στην επιφάνειά τους.

Στην **Εικόνα 2.2** απεικονίζεται η πορεία (path) που έχει το υλικό σε κάθε ένα από τα στάδια σχηματισμού σφαιριδίων σε ένα δίσκο σφαιροποίησης. Η πορεία (path)1 αναφέρεται στον σχηματισμό πυρήνων, η πορεία 2 στο μεταβατικό στάδιο και η πορεία 3 στην ανάπτυξη σφαιριδίων.



Εικόνα 2.2. Διαδρομές υλικού στο δίσκο

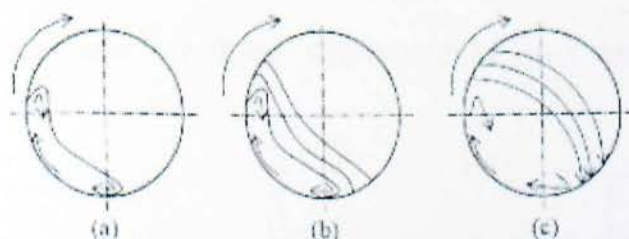
Από την **Εικόνα 2.2** παρατηρείται ότι το υλικό στο στάδιο σχηματισμού πυρήνων κινείται σχεδόν περιφερειακά, στην επιφάνεια του δίσκου, ενώ στα επόμενα στάδια μετατοπίζεται προς το κέντρο του δίσκου. Αυτό εξηγείται και από την αύξηση της σφαιρικότητας αλλά και την αύξηση του βάρους του σχηματιζόμενου σφαιριδίου [2].

2.1.4. Συσκευή Σφαιροποίησης

Η διεργασία σχηματισμού σφαιριδίων μπορεί να υλοποιηθεί με σχετικά χαμηλό κόστος σε δίσκο ή σε τύμπανο σφαιροποίησης. Και οι δύο αυτές τεχνικές προσφέρουν την δυνατότητα κινητικότητας του υλικού επάνω σε στερεή επιφάνεια με αποτέλεσμα την συνένωση των λεπτών κόκκων και μετασχηματισμό τους σε σφαιρίδια. Όμως έχουν και σημαντικές διαφοροποιήσεις. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ο δίσκος σφαιροποίησης είναι τα εξής:

- Μπορεί να λειτουργήσει και ως πολύ αποδοτικός ανάμιχτης των πρώτων υλών
- Προσφέρει κατανομή των σφαιριδίων ανάλογα με το μέγεθός τους (χωρίς ανακύκλωση σφαιριδίων μη επιθυμητής διαμέτρου)
- Παράγει σφαιρίδια συγκεκριμένης διαμέτρου
- δεν χρειάζεται εξοπλισμό κοσκίνησης για προϊόντα μεγάλου μεγέθους

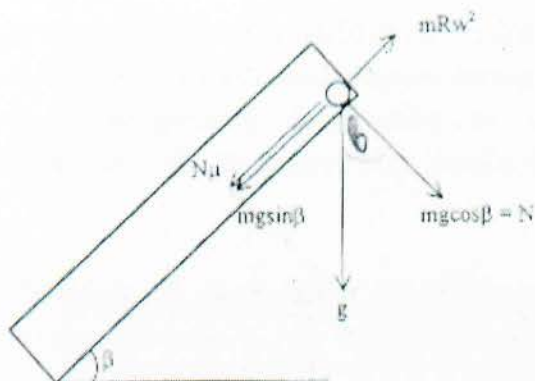
Ο δίσκος σφαιροποίησης είναι ένας δίσκος, συνήθως, με ένα εξωτερικά κεκλιμένο περιφερειακό τοίχωμα, ο οποίος περιστρέφεται γύρω από το κέντρο του σε μια κεκλιμένη θέση σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο. Η διάμετρος των δίσκων ξεκινάει από περίπου 0.5m (εργαστηριακής κλίμακας) και φτάνει τα ακόμα και τα 5.5m (πιλοτικής και βιομηχανικής κλίμακας) [1]. Η κλίση που έχει συνήθως ένας τέτοιος δίσκος είναι περίπου 45° από το οριζόντιο επίπεδο. Οι πρώτες ύλες εισάγονται απευθείας στον δίσκο ενώ η υγρασία προστίθεται συνήθως με ψεκασμό. Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου είναι αυτή που καθορίζει την κίνηση του υλικού μέσα σε αυτό, άρα και τον σχηματισμό σφαιριδίων στην **Εικόνα 2.3**. Σε χαμηλές ταχύτητες η κίνηση του υλικού κατευθύνεται από την βαρυτική δύναμη ενώ σε υψηλές ταχύτητες από την φυγόκεντρο δύναμη που αναπτύσσεται. Σε περίπτωση που κυριαρχεί μια από τις δύο αυτές δυνάμεις τότε προκαλείται δυσκολία στον σχηματισμό και ανάπτυξη των σφαιριδίων [2].



Εικόνα 2.3. Κίνηση του υλικού με αυξανόμενη ταχύτητα περιστροφής του δίσκου

Οι δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σφαιρίδιο μέσα σε έναν περιστρεφόμενο δίσκο είναι η βαρυτική, η φυγόκεντρος (λόγω περιστροφής) και η τριβή λόγω της

επαφής στην επιφάνεια πάνω στην οποία κινούνται. Η σχηματική παράσταση των δυνάμεων αυτών σε ένα δίσκο παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.4**.



Εικόνα 2.4. Δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σφαιρίδιο κατά τη διάρκεια της Σφαιροποίησης

Από την ανάλυση των δυνάμεων στην **Εικόνα 2.4** προκύπτει η **Εξίσωση 2.1**:

$$m \times g \times \sin\beta + \mu \times m \times g \times \cos\beta = m \times R \times w^2 \quad (2.1)$$

όπου, m είναι η μάζα του σφαιριδίου, $[g]$ είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας, β είναι η γωνία κλίσης του δίσκου ως προς το οριζόντιο επίπεδο σε μοίρες $[^\circ]$, μ είναι ο συντελεστής τριβής ανάμεσα στην πελλέτα και τον δίσκο, R είναι η ακτίνα του δίσκου και w είναι η φυγόκεντρος επιτάχυνση σε radians/s^2 . Για να αποφευχθούν ανωμαλίες κατά την διάρκεια της σφαιροποίησης θα πρέπει η φυγόκεντρος δύναμη με την βαρυτική να βρίσκονται σε ισορροπία και η συνιστώσα δύναμη που ασκείται στην πελλέτα να είναι ίση με το μηδέν. Οπότε η **Εξίσωση 2.1** θα μετασχηματιστεί στην **Εξίσωση 2.2**, ως εξής:

$$m \times g \times \sin\beta = m \times R \times w^2 \quad (2.2)$$

και ο αριθμός του κρίσιμου αριθμού περιστροφών ανά λεπτό δίνεται από την **Εξίσωση 2.3**:

$$ncr = \frac{42.3}{\sqrt{D}} \sin\beta \quad (2.3)$$

όπου ncr είναι ο κρίσιμος αριθμός περιστροφών ανά λεπτό $[rpm]$, D είναι η διάμετρος του δίσκου $[m]$ και β η γωνία κλίσης του δίσκου $[degrees]$.

2.2. Πυροσυσσωμάτωση

Η συμπύκνωση (σκλήρυνση) των σχηματιζόμενων σφαιριδίων είναι αναγκαία σε πολλές περιπτώσεις για την απόκτηση υψηλότερων αντοχών. Η σκλήρυνση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικές διεργασίες οι οποίες βασίζονται σε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών [4]. Οι διεργασίες αυτές φαίνονται στον **Πίνακα 2.1**.

Πίνακας 2.1. Διεργασίες Συμπύκνωσης

Διεργασία Συμπύκνωσης	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)
Πυροσυσσωμάτωση (Sintering)	$T > 900$
Υδροθερμική διεργασία (Hydrothermal)	$100 > T > 250$
Ψυχρή συνένωση (Cold Bonding)	$5 > T > 100$

Από τις παραπάνω διεργασίες στον **Πίνακα 2.1**, η επικρατέστερη για την βιομηχανική παραγωγή αδρανών υλικών είναι η πυροσυσσωμάτωση. Η πυροσυσσωμάτωση δεν απαιτεί χημική αντίδραση με άλλα υλικά και πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία τήξης του υλικού, συντελώντας και στον σχηματισμό στερεού σκελετού του πυροσυσσωματώματος, και επιτυγχάνεται μέσω της θέρμανσης ή καύσης του υλικού.

2.2.1 Βασικές Αρχές Πυροσυσσωμάτωσης Κόνεων

Σχετικά με την διεργασία πυροσυσσωμάτωσης δεν υπάρχει σαφής ορισμός ο οποίος να προσδιορίζει απόλυτα την θεωρητική και πρακτική της έννοια και ταυτόχρονα να την ξεχωρίζει απόλυτα από άλλες συγγενικές διεργασίες, όπως η αυτογενής συγκόλληση, η συγκόλληση με συμπίεση και η απομάκρυνση διάκενων και πόρων με εξέλαση εν θερμώ. Υπάρχουν όμως μια σειρά από σημαντικές ιδιότητες που την διακρίνουν, όπως:

I. Κατά την πυροσυσσωμάτωση μπορεί να υπάρξει υγρή φάση, στο μέτρο όμως που πάντα παραμένει ένα στερεός σκελετός.

II. Η κινητήρια δύναμη της πυροσυσσωμάτωσης είναι η ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας του συστήματος, η οποία πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους:

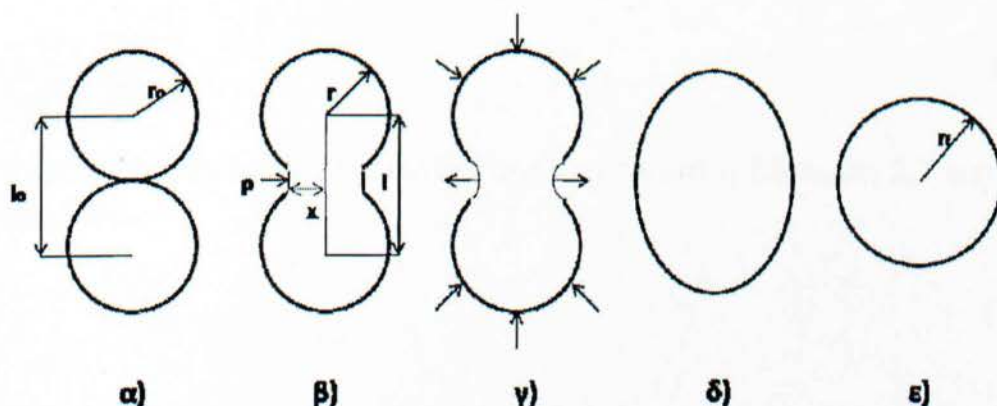
α) Ελάττωση της ολικής ελεύθερης επιφάνειας με αύξηση των σημείων επαφής, β) Ελάττωση του όγκου των πόρων ή/και ελάττωση της επιφάνειάς τους, και γ)

Ελάττωση των διαταραχών στο πλέγμα των κρυσταλλινών, που συνθέτουν τους κόκκους της σκόνης.

III. Κατά την πυροσυσσωμάτωση οι ιδιότητες των υλικών πλησιάζουν τις αντίστοιχες των συμπαγών.

Σύμφωνα με τις παραπάνω ιδιότητες η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να οριστεί ως η θερμική επεξεργασία επαπτόμενων μεταξύ τους μεμονωμένων κόκκων, κατά την οποία πραγματοποιείται ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας του συστήματος μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του υλικού προς την κατεύθυνση του σχηματισμού συμπαγούς υλικού [5].

Στα σχήματα της **Εικόνας 2.5** φαίνονται τα στάδια συνένωσης δύο μικρών επαπτόμενων κόκκων ακτίνας r_0 σε ένα κόκκο ακτίνας $r_f = \sqrt[3]{2r_0}$, κάτω από συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 2.5. Στάδια συνένωσης δύο σφαιρικών κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση

Οι δυνάμεις επιφανειακής τάσης, οι οποίες ονομάζονται τριχοειδείς δυνάμεις (Capillary), σε στερεά υλικά οδηγούν στην δημιουργία τάσεων (σύμφωνα με την σχέση Laplace), το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από την καμπυλότητα των επιφανειών. Η τάση δίνεται από την **Εξίσωση 2.4**:

$$\sigma = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (2.4)$$

όπου γ = ειδική επιφανειακή τάση (dyn/cm) ή ειδική επιφανειακή ενέργεια (J/m^2), r_1 , r_2 = μέγιστη και ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας της επιφάνειας. Σε μονοφασικά συστήματα η τάση που ορίζεται από την **Εξίσωση 2.4**, οδηγεί σε μία διαφορά του χημικού δυναμικού μεταξύ επιφανειών με διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \sigma\Omega \quad (2.5)$$

όπου μ = μοριακός (ατομικός) όγκος, μ_0 = δυναμικό ατόμων στην καμπύλη επιφάνεια, μ_0 = δυναμικό ατόμων σε επίπεδη επιφάνεια. Η δημιουργία του λαιμού (**Εικόνα 2.6β**) μεταξύ των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση οφείλεται στις δυνάμεις Laplace. Στις κυρτές επιφάνειες δρουν θλιπτικές τάσεις ($\sigma > 0$). Στην περίπτωση σφαιρικών κόκκων ισχύει ότι $r = r_1 = r_2$ και η **Εξίσωση 2.4** μετατρέπεται ως εξής:

$$\sigma = -\frac{2\gamma}{r} \quad (2.6)$$

Η κοίλη επιφάνεια του λαιμού (**Εικόνα 2.6β**) μεταξύ δύο κόκκων χαρακτηρίζεται από δύο ακτίνες, της ρ που λαμβάνεται με αρνητικό πρόσημο διότι μετράται εκτός της συμπυκνωμένης φάσης, και της x στην συμπυκνωμένη φάση που λαμβάνεται με θετικό πρόσημο. Η μετατροπή στην **Εξίσωση 2.4** οδηγεί στην **Εξίσωση 2.7**:

$$\sigma = \gamma \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right] \quad (2.7)$$

Για $x \gg \rho$, ο όρος $1/x$ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος και η **Εξίσωση 2.7** μετατρέπεται στην **Εξίσωση 2.8**:

$$\sigma = -\frac{\gamma}{\rho} \quad (2.8)$$

Το αρνητικό πρόσημο στην **Εξίσωση 2.8** δείχνει ότι στην περιοχή του λαιμού δρα μια εφελκυστική δύναμη. Στην περίπτωση που η τάση αυτή είναι μεγαλύτερη από την τάση ροής του υλικού, οδηγεί σε μεταφορά μάζας στα σημεία επαφής των κόκκων με ταυτόχρονη ελάττωση της απόστασης l_0 των κέντρων τους (**Εικόνες 2.6γ,δ,ε**). Η διαφορά χημικού δυναμικού πάνω από μια καμπύλη επιφάνεια εκφράζεται από την **Εξίσωση 2.9**, η οποία για μεγάλους κόκκους μετατρέπεται στην **Εξίσωση 2.10**:

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.9)$$

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0} = RT \frac{P - P_0}{P_0} \quad (2.10)$$

όπου P και P_0 η μερική πίεση σε μια καμπύλη και επίπεδη επιφάνεια, αντίστοιχα. Η **Εξίσωση 2.10** σε συνδυασμό με τις **Εξισώσεις 2.4** και **2.5** δίνουν την σχέση Kelvin-Thomson, που εκφράζει τη διαφορά της μερικής πίεσης πάνω από μια καμπύλη επιφάνεια σε σχέση με μια επίπεδη επιφάνεια:

$$\frac{P - P_0}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\gamma \Omega}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.11)$$

Η σχέση της **Εξίσωσης 2.11**, η οποία αφορά όγκους, αναφέρεται εκτός από την μεταφορά μάζας και στην μεταφορά οπών. Από την **Εξίσωση 2.11** και σε συνδυασμό με την **Εξίσωση 2.7** προκύπτει ότι ο χώρος γύρω από τους σφαιρικούς κόκκους διακρίνεται από υπερπίεση των ατμών, ενώ ο χώρος στην περιοχή του λαιμού από υποπίεση. Ο συλλογισμός αυτός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατό να μεταφερθεί μάζα από τις κυρτές στις κοίλες επιφάνειες από την αέρια φάση. Η διαφορά χημικού δυναμικού σε συνάρτηση από τη συγκέντρωση δίνεται από την **Εξίσωση 2.12**:

$$\mu - \mu_o = RT \ln \frac{C}{C_o} = RT \frac{C-C_o}{C_o} \quad (2.12)$$

Συνδυασμός της **Εξίσωσης 2.12** με τις **Εξισώσεις 2.4** και **2.5** οδηγούν στην σχέση Gibbs-Thomson-Freundlich:

$$\frac{C-C_o}{C_o} = \frac{\Delta C}{C_o} = \frac{\gamma\Omega}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.13)$$

όπου C και C_o είναι η συγκέντρωση των οπών στην καμπύλη και την επίπεδη επιφάνεια αντίστοιχα. Από την παρατήρηση αυτή εξάγεται ένα σημαντικό συμπέρασμα που αφορά στην μεταφορά μάζας κατά την πυροσυσσωμάτωση: στις κοίλες περιοχές λόγω της αρνητικής πίεσης δημιουργείται περίσσεια οπών ενώ στις κυρτές έλλειμμα με αποτέλεσμα την εμφάνιση ροής οπών από τις κοίλες στις κυρτές και αντίστροφα ροή μάζας, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την επιφάνεια επαφής των σωματιδίων στην περιοχή του λαιμού.

Πίνακας 2.2. Δυνατοί μηχανισμοί φαινομένων μεταφοράς κατά την πυροσυσσωμάτωση

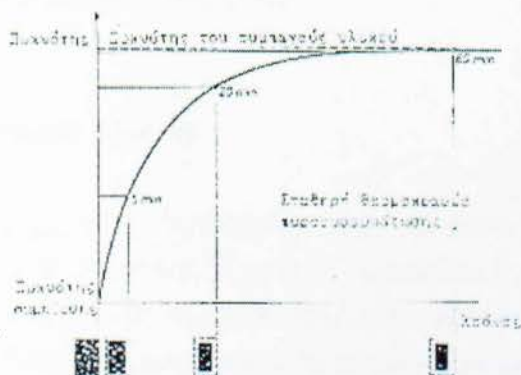
Χωρίς μεταφορά μάζας	-Συνάφεια	
Με μεταφορά μάζας (κίνηση ατόμων μόνο σε τάξη μεγέθους της απόστασης γειτονικών μορίων)	-Ανόπτυση -Ανακρυστάλλωση	
Με μεταφορά μάζας (κίνηση ατόμων σε μεγαλύτερες απόστάσεις)	-Διάχυση επιφανείας -Διάχυση όγκου μέσω οπών -Διάχυση όγκου μέσω οπών ενδοπλεγματικών θέσεων -Διάχυση ορίων κόκκων -Εξάχνωση και επανασυμπύκνωση -Πλαστική ροή -Ιξώδης ροή	Κίνηση μεμονωμένων ατόμων Κίνηση πλεγματικών Περιοχών

Από την αξιολόγηση των διαφόρων μηχανισμών που αναφέρονται στον **Πίνακα 2.2** προκύπτει ότι:

- 1) Το φαινόμενο της συνάφειας εμφανίζεται σε κάθε είδος επαφής, οπότε και δεν έχει σημαντική επίδραση στο φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης.
- 2) Τα φαινόμενα ανόπτησης και ανακρυστάλλωσης δεν μπορούν από μόνα τους να προκαλέσουν πυροσυσσωμάτωση (εκτός από την περίπτωση που οι κόνεις παρουσιάζουν μεγάλες διαταραχές στη δομή τους και η ελάττωση των τάσεων στη θέση των μικροεπαφών προωθεί την συνένωση σωματιδίων κατά το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης).
- 3) Στην πυροσυσσωμάτωση βασικά είναι τα φαινόμενα διάχυσης που συνοδεύονται και από μεταφορά μάζας σε αποστάσεις μεγαλύτερες από τις ατομικές αποστάσεις στο πλέγμα, και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) από μετακίνηση μεμονωμένων μορίων και β) από μετακίνηση ολόκληρων πλεγματικών περιοχών.

Στάδια Πυροσυσσωμάτωσης

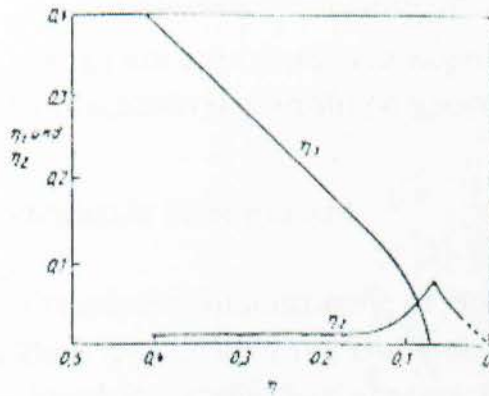
Στο διάγραμμα της **Εικόνας 2.6** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της μεταβολής της πυκνότητας συμπιεσμάτων μεταλλικής σκόνης (λόγω πυροσυσσωμάτωσης) κατά την θέρμανσή τους στην ίδια θερμοκρασία για διαφορετικούς χρόνους.



Εικόνας 2.6. Διάγραμμα μεταβολής πυκνότητας συμπιεσμάτων μεταλλικής σκόνης

Το διάγραμμα αυτό επιτρέπει την διάκριση τριών σταδίων κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης:

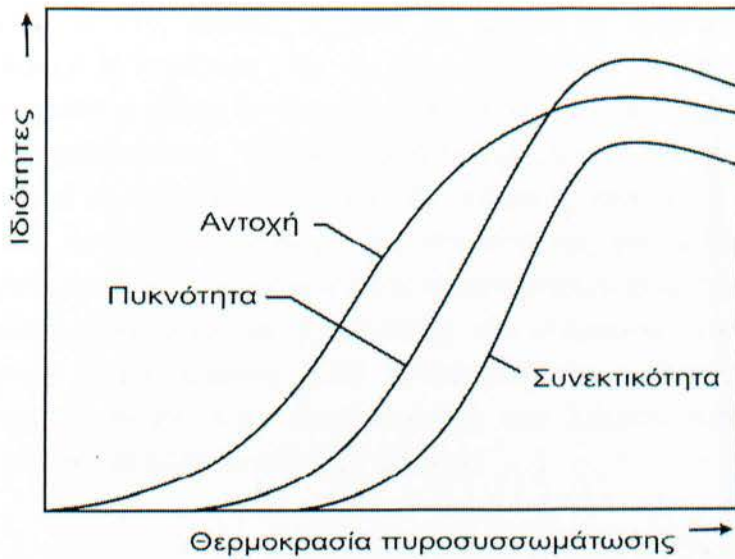
1. **Αρχικό στάδιο.** Στο στάδιο αυτό παρατηρείται ταχεία αύξηση της πυκνότητας και μια χρονική αύξηση της επιφάνειας επαφής με κίνηση σπών. Η απόσταση των κέντρων των κόκκων μειώνεται (ελαφρά συρίκνωση).
2. **Στάδιο συμπύκνωσης και μεγέθυνσης κόκκων.** Στο στάδιο αυτό οι κόκκοι χάνουν την ατομικότητά τους και δημιουργείται ένα πλέγμα ανοικτών πόρων μέσα στον σκελετό του στερεού. Το υλικό υφίσταται την μεγαλύτερη συρρίκνωση και όταν η πυκνότητα ξεπεράσει το 90% της θεωρητικής αυξάνει σημαντικά ο αριθμός των κλειστών πόρων (**Εικόνα 2.7**).
3. **Τελικό στάδιο, Κλειστοί πόροι.** Στο στάδιο αυτό οι μεμονωμένοι πόροι σφαιροποιούνται και η συμπύκνωση γίνεται πλέον με πολύ αργό ρυθμό μέχρι να σταματήσει. Στην περίπτωση που οι πόροι περιέχουν αέριο η μεταφορά μάζας σε αυτούς σταματά όταν η πίεση του αερίου εξισωθεί με την επιφανειακή τάση.



Εικόνα 2.7. Ανοικτό (n_1) και κλειστό (n_2) πορώδες σε πυροσυσσωμάτωμα από χαλκό διαφορετικού ολικού πορώδους.

Ιδιότητες Πυροσυσσωματωμένων Υλικών

Μια βασική παράμετρος στη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης είναι η θερμοκρασία. Στην **Εικόνα 2.8** παρουσιάζεται η μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων (πυκνότητα, αντοχή και συνεκτικότητα) πυροσυσσωματωμένων υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης είναι χαμηλή δεν μπορεί να επιτευχθεί η επιθυμητή πυκνότητα του υλικού, ανεξάρτητα από τον χρόνο της έκθεσης. Η χαμηλή πυκνότητα έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή αντοχή και συνεκτικότητα των δοκιμίων. Για πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ελάττωση της πυκνότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία, μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενός συστήματος κλειστών πόρων που δυσκολεύει τη συμπύκνωση. Επίσης, η γρήγορη μεγέθυνση των κόκκων επιδρά αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες. Τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται σε μια σχετικά περιορισμένη περιοχή θερμοκρασίας.

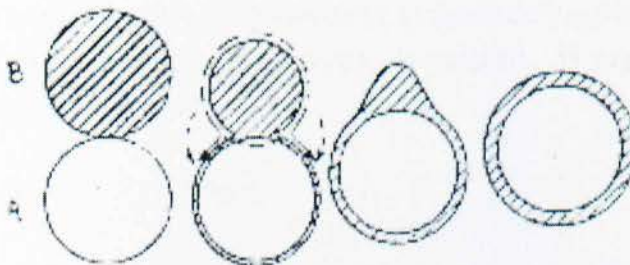


Εικόνα 2.8. Πυκνότητα, αντοχή και συνεκτικότητα πυροσυσσωματωμένων υλικών σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία (για σταθερό χρόνο πυροσυσσωμάτωσης)

Πυροσυσσωμάτωση Πολυφασικών Συστημάτων

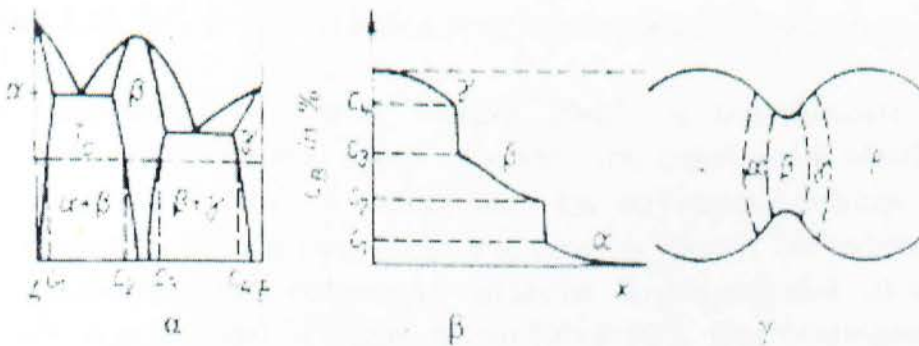
Η κινητήρια δύναμη της πυροσυσσωμάτωσης σε συστήματα που περιέχουν δύο ή περισσότερα συστατικά είναι η ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας των κόκκων. Η αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ των κόκκων A και B έχει επίδραση στην πυροσυσσωμάτωση όταν $\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$. Όσο μικρότερο είναι το γ_{AB} τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητήρια δύναμη της πυροσυσσωμάτωσης. Στην περίπτωση που ισχύει $\gamma_{AB} > \gamma_A + \gamma_B$ οι κόκκοι A και B πυροσυσσωματώνονται ξεχωριστά (A-A και B-B). Στην περίπτωση $\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$ διακρίνονται 2 περιπτώσεις:

- α) $\gamma_{AB} > |\gamma_A - \gamma_B|$, οπότε και οι επιφάνειες επαφής δεν αυξάνονται πέραν ενός ορίου.
- β) $\gamma_{AB} < |\gamma_A - \gamma_B|$, οπότε η επιφάνεια με την μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια καλύπτεται με επιφανειακή διάχυση ή με εξάχνωση και επανασυμπύκνωση από την φάση με την μικρότερη επιφανειακή ενέργεια (**Εικόνα 2.9**).



Εικόνα 2.9. Σχηματική παράσταση των διαφόρων σταδίων επικάλυψης σε ένα διφασικό μοντέλο δύο κόκκων

Όταν η επικάλυψη της φάσης A από τη φάση B συμπληρωθεί, τότε η συμπύκνωση του υλικού συνεχίζεται σαν να ήταν μονοφασικό. Στην πλήρωση των πόρων παίρνει μέρος μόνο η φάση B. Εάν τα υλικά A και B είναι διαλυτά το ένα στο άλλο τότε υπάρχει η πιθανότητα, λόγω των διαφορετικών μερικών συντελεστών διάχυσης να εμφανιστεί συνένωση των οπών σε πόρους, κάτι το οποίο οδηγεί σε αύξηση του όγκου και ανάλογη ελάττωση της πυκνότητας του υλικού (φαινόμενο Kirkendall). Στην περίπτωση κατά την οποία στην πυροσυσσωμάτωση δημιουργούνται νέες φάσεις, τα φαινόμενα γίνονται περίπλοκα και παρατηρείται κατά κανόνα δίογκωση του υλικού. Στην **Εικόνα 2.10** απεικονίζεται ένα σύνθετο διμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων (A-B). Στην περιοχή του λαιμού των εφαιπτόμενων κόκκων A και B σχηματίζονται όλες οι πιθανές φάσεις.



Εικόνα 2.10. (α,β) Διμερές διάγραμμα ισορροπίας το οποίο έχει σύνθετη μορφή – (γ) Σχηματισμός φάσεων στην περιοχή λαιμού δύο εφαιπτόμενων κόκκων A και B

Πυροσυσσωμάτωση Παρουσία Ρευστής Φάσης

Στην πυροσυσσωμάτωση συστημάτων σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο τήξης των φάσεων που λιώνουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία, παρεμβάλλεται και το φαινόμενο συνάφειας μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης. Η ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό μιας κοινής διεπιφάνειας μεταξύ δύο συμπυκνωμένων φάσεων σε δύο νέες επιφάνειες ονομάζεται έργο συνάφειας (W_a). Ο διαχωρισμός της διεπιφάνειας μεταξύ ενός στερεού και ενός ρευστού με την διεπιφανειακή ενέργεια γ_{SL} , δίνει δύο νέες επιφάνειες με επιφανειακές ενέργειες γ_{SV} και γ_{LV} για το στερεό και το ρευστό αντίστοιχα (S=στερεό, L=ρευστό, V=αέριο). Η σχέση που συνδέει τα ενεργειακά αυτά μεγέθη είναι:

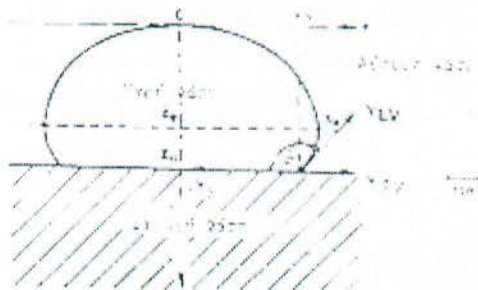
$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{J/m}^2) \quad (2.14)$$

Η σχέση που συνδέει τις επιφανειακές και διεπιφανειακές ενέργειες με την γωνία επαφής, θ , σε ένα σύστημα στερεού-ρευστού-αερίου σε θερμοδυναμική

ισορροπία δίνεται από τη σχέση Joung (Εικόνα 2.11):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (\text{J/m}^2) \quad (2.15)$$

όπου θ γωνία επαφής.



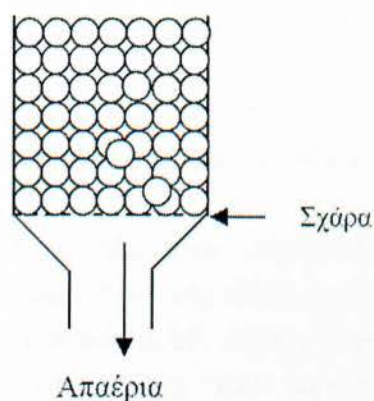
Εικόνα 2.11. Ισορροπία στερεής-υγρής-αέριας φάσης (θ =γωνία επαφής)

Στην περίπτωση της τέλει επαφής ($\theta=0^\circ$), η συμπύκνωση του υλικού οφείλεται στην δυνατότητα που έχουν οι κόκκοι του στερεού να ολισθαίνουν στην μεμβράνη του ρευστού που τα επικαλύπτει και να καταλαμβάνουν νέες θέσεις μέγιστης πυκνότητας. Όταν η συμμετοχή της ρευστής φάσης ξεπεράσει το 35%κ.ο., τότε η πυροσυσσωμάτωση οδηγεί σε απόλυτα συμπυκνωμένα υλικά [5]. Στην περίπτωση που η συνεπαφή δεν είναι τέλεια ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), τότε οι στερεοί κόκκοι δεν καλύπτονται πλήρως από την ρευστή φάση και εξακολουθούν να υπάρχουν επαφές μεταξύ στερεών. Τέλος, στην περίπτωση κακής συνεπαφής ($\theta > 90^\circ$) η ρευστή φάση δεν βοηθάει στην πυροσυσσωμάτωση και αποτελεί μια ανταγωνιστική παράμετρο της διεργασίας. Η πυροσυσσωμάτωση παρουσία ρευστής φάσης είναι τεχνολογικά πολύ διαδεδομένη διότι επιτρέπει την παρασκευή υλικών χωρίς πόρους. Στην περίπτωση της πυροσυσσωμάτωσης των σφαιριδίων μιγμάτων λιγνιτικών τεφρών τα φαινόμενα δείχνουν να εξελίσσονται με πολύπλοκους μηχανισμούς λόγω της παρουσίας πολλών συστατικών και του σχηματισμού ρευστής φάσης.

2.2.2. Περιγραφή διεργασίας Πυροσυσσωμάτωσης σε Σχάρα (Grate Sintering)

Η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης αφορά στην συγκόλληση κόκκων ($950-1350^\circ\text{C}$) στα σημεία επαφής τους. Τα σφαιρίδια τοποθετούνται σε μια διαπερατή σχάρα και περιέχουν ποσότητα στερεού καυσίμου, ικανή για διατηρήσει την θερμοκρασία σε υψηλά επίπεδα. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή στην Μεταλλουργία και χρησιμοποιείται εδώ και πολλές δεκαετίες στα σιδηρομεταλλεύματα. Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε κάδο ο οποίος περιλαμβάνει μια διαπερατή

σχάρα στο κάτω μέρος, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.12**. Τα σφαιρίδια φορτώνονται από το πάνω άνοιγμα του κάδου σχηματίζοντας μια διαπερατή κλίνη. Η πυροσυσσωμάτωση ξεκινάει με την ανάφλεξη του υλικού από το πάνω τμήμα. Η ανάφλεξη δημιουργεί μια στενή ζώνη καύσης στο επάνω τμήμα η οποία σταδιακά με την βοήθεια της υποπίεσης μετατοπίζεται προς τα κάτω. Κατά την διάρκεια της μετατόπισης της ζώνης καύσης η θερμοκρασία αυξάνεται, ανάλογα με την ποιότητα και την ποσότητα του καυσίμου, πάνω από τους 1000°C , όπου και επιτυγχάνεται πυροσυσσωμάτωση των σφαιριδίων. Το προϊόν της διεργασία είναι ένα κέικ πυροσυσσωματωμένων σφαιριδίων (sinter cake).

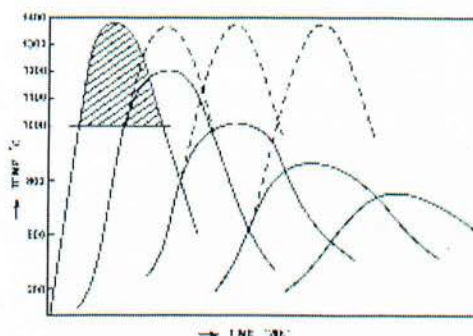


Εικόνα 2.12. Σχεδιάγραμμα κάδου πυροσυσσωμάτωσης

Η υποπίεση που δημιουργείται από το κάτω μέρος του κάδου τραβάει τον κρύο αέρα από το επάνω μέρος του κάδου. Το ατμοσφαιρικό ρεύμα αέρα προθερμαίνεται από τα υψηλότερα τμήματα (πλησίον της ζώνης καύσης) που έχουν ήδη πυροσυσσωματωθεί και διατηρούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Με αυτό τον τρόπο δεν επηρεάζουν σημαντικά την θερμοκρασία της ζώνης καύσης. Ο αέρας προσπερνά την ζώνη καύσης αυξάνοντας σημαντικά την θερμοκρασία του με αποτέλεσμα να βοηθάει στην προθέρμανση των χαμηλότερων τμημάτων (πλησίον της ζώνης καύσης) που δεν έχουν ακόμα πυροσυσσωματωθεί. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται γρηγορότερη ψύξη των υψηλότερων στρωμάτων ενώ με την μεταφορά θερμότητας μέσω του αέρα στα χαμηλότερα στρώματα ενισχύεται η καύση του υλικού. Διαμέσου της ζώνης καύσης σχηματίζονται δεσμοί μεταξύ των σφαιριδίων, στα σημεία επαφής τους, τα οποία και μετατρέπονται σε ένα ισχυρό και πορώδες αδρανές υλικό. Η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει τέλος όταν η ζώνη καύσης μετατοπιστεί στο χαμηλότερο σημείο του κάδου, ακριβώς επάνω από την σχάρα. Στο σημείο αυτό έχει πυροσυσσωματωθεί όλο το υλικό μέσα στον κάδο. Το κέικ που έχει ήδη σχηματιστεί εξέρχεται από τον κάδο προκειμένου να θρυμματιστεί και να κοσκινιστεί στην επιθυμητή διάμετρο. Το υλικό μικρότερης διαμέτρου ανατροφοδοτείται στον κάδο.

2.2.3. Μεταβλητές και Παράμετροι διεργασίας Πυροσυσσωμάτωσης

Κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης τα σφαιρίδια θερμαίνονται και ψύχονται όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2.13**.



Εικόνα 3.13. Θερμοκρασιακός κύκλος

Ο σχηματισμός των δεσμών μεταξύ των σφαιριδίων είναι ένα φαινόμενο υψηλών θερμοκρασιών και είναι συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας, και της χρονικής διάρκειας. Συνεπώς, στην **Εικόνα 2.13**, οι περιοχές κάτω από τις καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου καθορίζουν την φύση και την αντοχή των δεσμών που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Κατώτατο θερμοκρασιακό όριο για την δημιουργία ισχυρών δεσμών, μεταξύ των σφαιριδίων, θεωρούνται οι 1000°C. Οπότε αυτή η θερμοκρασία είναι και το κατώτατο όριο της μετρήσιμης περιοχής κάτω από την καμπύλη [1,6]. Η μετρήσιμη περιοχή, κάτω από την καμπύλη αυτή, είναι ένας από τους σημαντικότερους συντελεστές για την αξιολόγηση πυροσυσσωμάτωσης ενός μίγματος. Η φύση και το σχήμα του παραπάνω γραφήματος εξαρτάται από μεταβλητές της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης, οι οποίες είναι οι εξής:

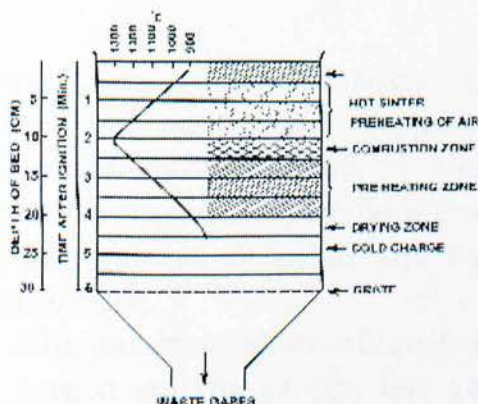
1. Διαπερατότητα κλίνης (συναρτήσσει μεγέθους πελλετών)
2. Πάχος κλίνης
3. Συνολικός όγκος αέρα που περνάει διαμέσου της κλίνης για την πραγματοποίηση πυροσυσσωμάτωσης
4. Ρυθμός εισερχόμενου αέρα στην κλίνη κατά τη διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης
5. Ποσότητα και ποιότητα στερεού καυσίμου που προστίθεται στις πρώτες ύλες
6. Ποσότητα και είδος ανθρακικών ενώσεων που υπάρχουν στο μίγμα
7. Ποσότητα υγρασίας στο μίγμα
8. Φύση των μεταλλευμάτων (π.χ. χημική - ορυκτολογική σύσταση)
9. Οποιαδήποτε ανομοιομορφία στην σύσταση της κλίνης ή στην διεργασία πυροσυσσωμάτωσης

Κατά την διάρκεια της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας μεταξύ του στερεού μίγματος και του ρεύματος αέρα που διαπερνά την κλίνη. Το ρεύμα αυτό θερμαίνεται από την ζώνη καύσης, με αποτέλεσμα να εισέρχεται στην κλίνη θερμό και έτσι να προσδίδει την θερμότητα αυτή στις επόμενες ζώνες της κλίνης που είναι ακόμα ψυχρές. Για να γίνει αποδοτικότερη η μεταφορά θερμότητας (θέρμανση-ψύξη) χρειάζεται να αυξηθεί η θερμότητα που λαμβάνει το ρεύμα αέρα, άρα επομένως και ο όγκος του ρεύματος. Η αύξηση αυτή απαιτεί μεγαλύτερη αεροδιαπερατότητα της κλίνης η οποία όμως θα δίνει προϊόν μικρότερης αντοχής. Έτσι λοιπόν αυτοί οι δύο αντίθετοι συντελεστές πρέπει να ρυθμιστούν ταυτόχρονα προκειμένου να αποδώσουν το βέλτιστο προϊόν πυροσυσσωμάτωσης.

2.2.4. Μηχανισμός Πυροσυσσωμάτωσης

Κατά την διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης σε μια στατική κλίνη δημιουργούνται ζώνες ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκονται κάθε χρονική στιγμή της διεργασίας. Κάθε ζώνη που βρίσκεται κάτω από το μέτωπο καύσης υπόκειται σε μια σειρά από διαφορετικές καταστάσεις, οι οποίες είναι οι εξής [1]: *μετάλλευμα με υγρασία > ξήρανση > πλήρη ξήρανση > προθέρμανση > καύση > ψύξη*.

Το ρεύμα αέρα το οποίο διέρχεται από τη ζώνη καύσης θερμαίνεται επιτυγχάνοντας υψηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης) και μεταφέρει αυτή την θερμότητα στα κατώτερα στρώματα. Τα στρώματα αυτά προθερμαίνονται από το ρεύμα αέρα και έτσι προετοιμάζονται (ξήρανση – πλήρη ξήρανση – προθέρμανση) για την καύση. Οι ζώνες αυτές φαίνονται στην **Εικόνα 2.14**.



Εικόνα 2.14. Κατάσταση στατικής κλίνης πυροσυσσωμάτωσης λίγο μετά την έναρξη της καύσης

Όσον αφορά τα στρώματα πάνω από την ζώνη καύσης, ψύχονται από τα ψυχρά ρεύματα αέρα που εισέρχονται από το επάνω μέρος του κάδου. Τα ρεύματα αυτά αποκτούν θερμότητα η οποία αυξάνεται επιπλέον κατά την διέλευσή τους από την ζώνη καύσης. Κατά την διάρκεια μετατόπισης της ζώνης καύσης και γενικά κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, η χημική σύσταση του μίγματος μεταβάλλεται κατά μήκος των ζωνών. Δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί, οι οποίοι μπορεί να ανήκουν στους εξής τύπους:

- 1) **Δεσμός Στερεάς Κατάστασης λόγω διάχυσης.** Σχηματίζεται ως αποτέλεσμα φαινομένων ανακρυστάλλωσης της μητρικής φάσης στο σημείο επαφής δύο σωματιδίων σε στερεά κατάσταση.
- 2) **Υαλώδης δεσμός.** Δημιουργείται σαν αποτέλεσμα σχηματισμού ρευστής φάσης χαμηλής θερμοκρασίας τήξεως στο σημείο επαφής δύο σωματιδίων, ανάλογα με την ορυκτολογική σύνθεση, πρόσθεση σιλλιπάσματος, κ.α.

Ως αποτέλεσμα αυτών των τύπων δεσμών στο πυροσυσσωμάτωμα μπορεί να υπάρχουν τρία είδη συστατικών:

- i. Πρωτογενές ορυκτό το οποίο δεν έχει υποστεί καμία χημική ή φυσική αλλαγή κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.
- ii. Πρωτογενή ορυκτά που έχουν υποστεί αλλαγές στην φυσική τους δομή χωρίς καμία αλλαγή στη χημεία τους. Ανακρυστάλλωση είναι η μόνη αλλαγή που συμβαίνει στη δομή τους.
- iii. Δευτερογενή ορυκτά συστατικά που σχηματίστηκαν εξαιτίας διάχυσης ή αντίδρασης μεταξύ δύο ή περισσότερων πρωτογενών συστατικών. Αυτά τα νέα συστατικά είτε παραμένουν στο ρευστό και συνενώνονται σε μια υαλώδη φάση ή ανακρυσταλλώνονται έξω από την ρευστή φάση.

Το ποσοστό κάθε φυσικής και χημικής αλλαγής κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται από τον κύκλο θερμοκρασίας – χρόνου της διεργασίας. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τη δημιουργία δευτερογενών συστατικών με τη μορφή ρευστής φάσης και αλληλεπιδράσεων, ενώ οι χαμηλότερες θερμοκρασίες και η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια της διεργασίας ευνοούν την ανακρυστάλλωση σε στερεά κατάσταση.

Η ποσότητα και η ποιότητα του στερεού καυσίμου που περιέχεται στο μίγμα έχει σχετίζεται άμεσα με τη ένταση και την έκταση των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Το ποσοστό των οξειδίων σιδήρου μειώνεται με τη αύξηση του ποσοστού άνθρακα και γίνεται πάρα πολύ μικρή

σε ποσοστά άνθρακα μεγαλύτερα από 7%κβ. Σίδηρο-πυριτικές ενώσεις σχηματίζονται σε ποσοστό άνθρακα μεγαλύτερο από 6%κβ.

2.2.5. Περιγραφή Φαινομένων κατά την πυροσυσσωμάτωση ΤΠ και ΙΤ

Κατά την πυροσυσσωμάτωση μιγμάτων ΤΠ και ΙΤ στον κάδο πυροσυσσωμάτωσης, τα νωπά σφαιρίδια προθερμαίνονται για μερικά λεπτά στους 70°C, μέχρι να ξεκινήσει η απότομη άνοδος της θερμοκρασίας λόγω της εκκίνησης της πυροσυσσωμάτωσης, από τη ζώνη καύσης που δημιουργεί ο ξυλάνθρακας (διαδικασία ανάφλεξης). Με την εκκίνηση της πυροσυσσωμάτωσης η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα (~150°C/min) ξεπερνώντας τους 100°C σχεδόν αμέσως. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [15, 17] στο σημείο αυτό αφυδατώνεται το υλικό και απομακρύνεται το μη δεσμευμένο κρυσταλλικά νερό. Στη συνέχεια μέσα σε 2-4 min η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 400-700°C. Στο σημείο αυτό απομακρύνεται και το κρυσταλλικά δεσμευμένο νερό από τις ενώσεις, που προϋπάρχουν στις πρώτες ύλες. Στα επόμενα 2-3min η θερμοκρασία αυξάνεται στους 850-950°C, οπότε και ολοκληρώνεται η καύση του άνθρακα. Ο ασβεστόλιθος που υπάρχει διασπάται και απελευθερώνεται CO₂. Από τους 900°C και μετά ξεκινάει η δημιουργία των άμορφων φάσεων και, πιθανότατα, ο σχηματισμός κρυσταλλικών ενώσεων από τις οποίες έχει ήδη απομακρυνθεί το νερό. Η εξέλιξη της διεργασίας εξαρτάται από τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, από την μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται και από τις ενώσεις που υπάρχουν στις πρώτες ύλες. Η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης ολοκληρώνεται πιθανότατα με ανώτατη θερμοκρασία τους 1200-1250°C.

2.2.6. Σχηματισμός Πορώδους δομής

Η δημιουργία πορώδους δομής κατά την πυροσυσσωμάτωση οφείλεται στην διόγκωση (boating effect) που πραγματοποιείται στις υψηλές θερμοκρασίες [11,16,17]. Η πραγματοποίηση της διόγκωσης οφείλεται στην ταυτόχρονη εξέλιξη δύο διεργασιών:

- I) Σχηματισμός ρευστής φάσης για τον εγκλωβισμό των αερίων, και
- II) Παραγωγή αερίων από την διάσπαση ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες

Οι δύο αυτές διεργασίες πρέπει να εξελίσσονται ταυτόχρονα, τουλάχιστον για ένα ελάχιστο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε τα αέρια που παράγονται εξ' αιτίας της θέρμανσης-καύσης να παγιδεύονται μέσα στο σφαιρίδιο από τον σχηματισμό

ρευστής φάσης συγκεκριμένου ιξώδους στην εξωτερική επιφάνεια του, προκαλώντας την διόγκωσή του.

Στην **Εικόνα 2.15** παρουσιάζεται στερεοσκοπική άποψη του σχηματισμού υαλώδους φάσης στην εξωτερική πλευρά του πυροσυσσωματωμένου σφαιριδίου. Το εξωτερικό (υαλώδες) στρώμα διακρίνεται χρωματικά (καφέ – κόκκινο) από το εσωτερικό τμήμα του σφαιριδίου (σκούρο γκρι). Δεδομένου του ότι, η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται με την διέλευση ρεύματος αέρα, το οποίο παρατείνει την καύση και την ψύξη του υλικού, ο σχηματισμός του εξωτερικού στρώματος είναι, πιθανότατα, αποτέλεσμα της γρήγορης καύσης ($60 - 190^{\circ}\text{C}/\text{min}$) στους $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ και ψύξης (εισερχόμενο ρεύμα αέρα μετά την καύση). Το εσωτερικό τμήμα του σφαιριδίου είναι προϊόν πιο αργής καύσης και ψύξης, αντίστοιχα [18].



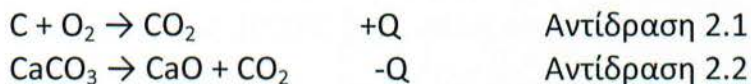
Εικόνα 2.15. Σχηματισμός υαλώδους φάσης στην εξωτερική επικάλυψη του σφαιριδίου

Η δεύτερη σημαντική παράμετρος για την πραγματοποίηση του φαινομένου διόγκωσης κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης είναι η παραγωγή αερίων. Τα αέρια (SO_2 , SO_3 , CO_2 και O_2) πρέπει να παράγονται σε επαρκείς ποσότητες και στις κατάλληλες θερμοκρασίες, ώστε σε συνδυασμό με την δημιουργία ρευστής φάσης, να είναι εφικτός ο σχηματισμός πορώδους δομής [17].

Οι αντιδράσεις που καταλήγουν στην παραγωγή αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτώνται από την ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται, δηλαδή από το είδος των ανθρακικών και θειικών ενώσεων, όπως επίσης και από ενώσεις που μπορούν να υποστούν αναγωγή σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, δεν υπάρχει απόλυτη συμφωνία για το είδος των αντιδράσεων που, κατά κύριο λόγο, ευθύνονται για την διόγκωση κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Σε κάποιες μελέτες τονίζεται ότι η παραγωγή CO_2 ευθύνεται σχεδόν αποκλειστικά για το φαινόμενο διόγκωσης [16], ενώ σε κάποιες άλλες υποστηρίζεται ότι η αναγωγή οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτης) και η διάσπαση των θειικών ενώσεων διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στον σχηματισμό πορώδους δομής [11].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης διάσπασης με θέρμανση της ΤΠ και της ΙΤ, η καύση του άνθρακα και η διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων ξεκινάει στους $280^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ και ολοκληρώνεται μέχρι τους 800°C . Σύμφωνα με την θερμοσταθμική

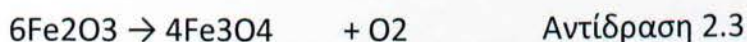
ανάλυση της ΤΠ η καύση του άνθρακα (**Αντίδραση 2.1**) αρχίζει μεταξύ 250°C και 300°C, ενώ η διάσπαση του CaCO₃ (**Αντίδραση 2.2**) αρχίζει στους 600°C.



Η παραγωγή CO₂ από την καύση του άνθρακα και την διάσπαση CaCO₃ ολοκληρώνεται στους 800°C. Στην θερμοκρασία αυτή, πιθανότατα, δεν έχει ξεκινήσει η δημιουργία ρευστής φάσης στην εξωτερική επιφάνεια του σφαιριδίου, με αποτέλεσμα να μην φαίνεται πιθανή η συγκράτηση του CO₂ και η διόγκωση των σφαιριδίων εξ' αιτίας αυτού. Η πιθανή συμβολή του παραγόμενου CO₂ στο φαινόμενο διόγκωσης μπορεί να εξηγηθεί από συνθήκες εκτός ισορροπίας που προκαλούνται κατά την ταχεία θέρμανση. Όταν η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται με γρήγορους ρυθμούς, όπως στην περίπτωση πυροσυσσωμάτωσης με σχάρα (Grate Sintering), όπου ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα υψηλός (60°C/min - 190°C/min), η εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων θερμαίνεται και πυροσυσσωματώνεται (μέσω του θερμού διερχόμενου ρεύματος αέρα) πιο νωρίς από το εσωτερικό τμήμα τους. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο άνθρακας και ο ασβεστόλιθος που βρίσκονται στο εσωτερικό του σφαιριδίου να προσεγγίζουν τις θερμοκρασίες παραγωγής CO₂ μετά τον σχηματισμό υαλώδους φάσης στο εξωτερικό της πελλέτας. Μέσω αυτού του μηχανισμού το παραγόμενο CO₂ μπορεί να αποτελέσει ένα από τα κύρια αέρια που προκαλούν το φαινόμενο διόγκωσης κατά την πυροσυσσωμάτωση προς παραγωγή ελαφροαδρανών υλικών.

Επίσης, έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ο γρήγορος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά την πυροσυσσωμάτωση οδηγεί σε αύξηση της διόγκωσης. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και ο σχετικά μικρός χρόνος διάρκειας της πυροσυσσωμάτωσης σε συνδυασμό με την παραγωγή αερίων δεν επιτρέπουν την υψηλή συμπύκνωση του υλικού. Συνεπώς η εφαρμογή της ταχείας πυροσυσσωμάτωσης (Grate sintering) σε υλικά που περιέχουν στερεό καύσιμο είναι κατάλληλη, όσον αφορά στην παραγωγή ελαφροαδρανών υλικών.

Στις ορυκτολογικές αναλύσεις XRD των προϊόντων πυροσυσσωμάτωσης αναγνωρίζεται η ανάκλαση του μαγνητίτη (Fe₃O₄). Ο μαγνητίτης σχηματίζεται από την αναγωγή του αιματίτη (Fe₂O₃) και οδηγεί στην παραγωγή οξυγόνου, όπως φαίνεται στην **Αντίδραση 2.3**.



Σύμφωνα με τον Riley [11], το φαινόμενο διόγκωσης που παρατηρείται κατά την πυροσυσσωμάτωση πηλών προκαλείται από την παραγωγή O₂ (αναγωγή αιματίτη σε μαγνητίτη) και SO₂ (από την σταδιακή διάσπαση του πυρίτη). Η θερμοκρασία που

μπορεί να ξεκινήσει η αναγωγή του αιματίτη εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως, οι συνθήκες πίεσης που επικρατούν και οι προσμίξεις με τις οποίες είναι συνδεδεμένος ο αιματίτης. Ανάλογα με τις συνθήκες αυτές η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μετά τους 1000°C [11], αλλά και σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 500°C - 1000°C [17].

Στις **Εικόνες 2.16** και **2.17** παρουσιάζονται όψεις μέσω στερεοσκοπίου πυροσυσσωματωμένου σφαιριδίου στη εξωτερική και εσωτερική πλευρά. Η εξωτερική επιφάνεια (**Εικόνα 2.16**) εμφανίζει ένα κόκκινο – καφέ χρώμα το οποίο αποτελεί ένδειξη παρουσίας αιματίτη. Αντίθετα, η εσωτερική πορώδης δομή εμφανίζει ένα σκούρο γκρι χρώμα, το οποίο αποτελεί ένδειξη παρουσίας μαγνητίτη. Η παρουσία (σχηματισμός) μαγνητίτη στην εσωτερική δομή μπορεί να εξηγηθεί από τις τοπικά αναγωγικές συνθήκες που δημιουργούνται κατά της εξέλιξη της πυροσυσσωμάτωσης (εξ' αιτίας της σχηματιζόμενης ρευστής φάσης στο εξωτερικό του σφαιριδίου).



Εικόνα 2.16. Άποψη υαλώδους φάσης στο εξωτερικό του σφαιριδίου



Εικόνα 2.17. Άποψη πορώδους δομής στο εσωτερικό του σφαιριδίου

Σύμφωνα με την μελέτη διάσπασης με θέρμανση της ΤΠ και ΙΤ ανιχνεύθηκε SO₂ σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα: μεταξύ 300°C και 780°C (μόνο στην ΤΠ) και μετά τους 950°C. Το πρώτο θερμοκρασιακό διάστημα, που αφορά μόνο στην ΤΠ, συνδέεται με την διάσπαση της γύψου που υπάρχει μέσα στο υλικό, σύμφωνα με την **Αντίδραση 2.4**.



Εξίσωση 2.4

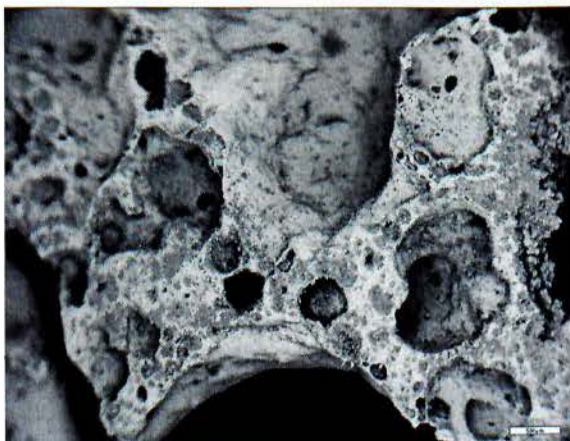
Στην περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιακών, μετά τους 950°C, το SO₂ που ανιχνεύεται οφείλεται στην διάσπαση θεικών αλκαλικών ενώσεων και συγκεκριμένα του K₂S₂O₇, όπως φαίνεται στην **Αντίδραση 2.5**.



Αντίδραση 2.5

Το εκλυόμενο SO_3 μεταξύ 300°C και 780°C μπορεί να συμμετέχει στον σχηματισμό πορώδους δομής στο εσωτερικό του σφαιριδίου εφόσον ισχύουν οι συνθήκες εκτός ισορροπίας, όπως στην περίπτωση της καύσης του άνθρακα και της διάσπασης του CaCO_3 . Το εκλυόμενο SO_3 μετά τους 950°C συμμετέχει στον σχηματισμό της πορώδους δομής της πελλέτας, αφού έχει σχηματιστεί ρευστή φάση συγκεκριμένου ιξώδους στην εξωτερική επιφάνεια.

Τα εκλυόμενα αέρια CO_2 , SO_3 και O_2 από τις αντίστοιχες αντιδράσεις (Αντιδράσεις 2.1-2.5) καύσης, διάσπασης και αναγωγής στις υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με τον σχηματισμό ρευστής φάσης στην εξωτερική επιφάνεια του σφαιριδίου προκαλούν το φαινόμενο της διόγκωσης και τον σχηματισμό πορώδους δομής κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης των μιγμάτων των λιγνιτικών τεφρών. Στην φωτογραφία SEM της **Εικόνας 2.18** παρουσιάζεται η μορφολογία της τομής πυροσυσσωματωμένων σφαιριδίων.



Εικόνα 2.18. Άποψη τομής πυροσυσσωματωμένων σφαιριδίων (SEM)

Στην **Εικόνα 2.18** διακρίνεται μεγάλος αριθμός πόρων διαφορετικού μεγέθους με διάμετρο από $1000\mu\text{m}$ μέχρι και κάτω από $100\mu\text{m}$. Η μεγάλη αυτή διακύμανση στο μέγεθος των πόρων οφείλεται, πιθανότατα, στην μεγάλη διακύμανση που παρουσιάζει η ΤΠ, όσον αφορά στο μέγεθος των κόκκων της (μέχρι $4000\mu\text{m}$). Κόκκοι με μεγαλύτερη διάμετρο μέσα στην πελλέτα οδηγούν στον σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων εξ' αιτίας της υψηλότερης συγκέντρωσης στοιχείων που προκαλούν έκλυση αερίων κατά την θέρμανση. Η εμφάνιση μεγάλου ποσοστού ανοικτών πόρων μπορεί να εξηγηθεί από το σχετικό υψηλό ποσοστό συνολικού πορώδους (60-64%).

2.2.7. Ανάπτυξη Αντοχών – Συμπύκνωση

Η αντοχή που παρουσιάζει το πυροσυσσωματωμένο υλικό οφείλεται στην συσσωμάτωση των κόκκων και στους δεσμούς που σχηματίζονται στα σημεία επαφής τους (σχηματισμός λαιμού) κατά την διάρκεια της διεργασίας [14]. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην δημιουργία ενός στερεού σκελετού μέσω φαινομένων διάχυσης που συνοδεύονται από μεταφορά μάζας σε αποστάσεις μεγαλύτερες από τις ατομικές αποστάσεις στο πλέγμα. Επίσης, επίδραση στην αντοχή του πυροσυσσωματωμένου υλικού έχουν και τα φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Συνεπώς οι δεσμοί οι οποίοι σχηματίζονται κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης είναι:

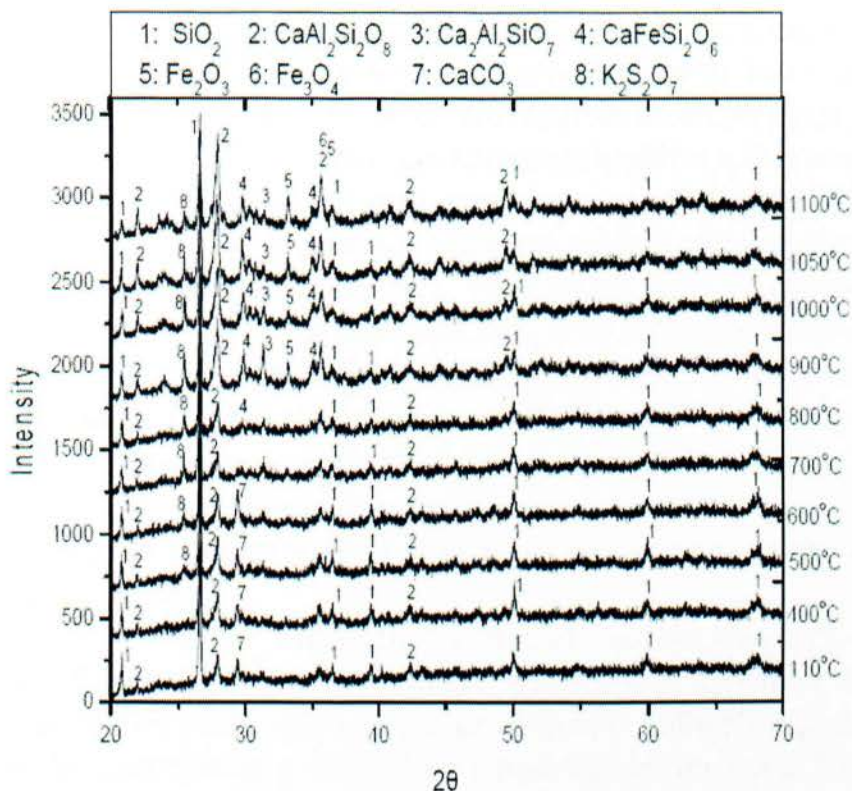
1. Δεσμοί που οφείλονται σε διάχυση – ανακρυστάλλωση, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα σε στερεά κατάσταση.
2. Δεσμοί που οφείλονται στην δημιουργία ρευστής φάσης. Οι δεσμοί αυτοί είναι το αποτέλεσμα σχηματισμού ρευστής φάσης στο σημείο επαφής δύο κόκκων, και εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών και το συλλίπασμα (flux) που περιέχεται σε αυτές.

Από την εξέταση της μικροδομής των προϊόντων πυροσυσσωμάτωσης με SEM διακρίνονται δύο διαφορετικές περιοχές οι οποίες αντιστοιχούν στο σχηματισμό άμορφου-υαλώδους και μικροκρυσταλλικού υλικού. Το μικροκρυσταλλικό υλικό είναι αποτέλεσμα σχηματισμού πλέγματος λόγω διάχυσης ή ανακρυστάλλωσης σε στερεά κατάσταση. Αντίθετα το υαλώδες υλικό προέρχεται από την δημιουργία ρευστής φάσης.

Οι ενώσεις που ανιχνεύονται στο πυροσυσσωματωμένο υλικό είναι:

- i. Αρχικές ενώσεις χωρίς καμία φυσικοχημική μεταβολή
- ii. Ενώσεις οι οποίες έχουν υποστεί φυσική μεταβολή (ανακρυστάλλωση)
- iii. Δευτερογενείς ενώσεις ως αποτέλεσμα διάλυσης ή αντίδρασης δύο ή περισσότερων αρχικών ενώσεων, οι οποίες είτε παραμένουν στο διάλυμα και στερεοποιούνται με την μορφή υαλώδους φάσης ή ανακρυσταλλώνονται εκτός διαλύματος (δεσμός στερεάς κατάστασης).

Για τον χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών φάσεων που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε θέρμανση της ΤΠ μεταξύ 400°C και 1100°C και ανάλυση των προϊόντων θέρμανσης μέσω XRD (**Εικόνα 2.19**).



Εικόνα 2.19. Μελέτη θέρμανσης ΤΠ μεταξύ 400°C και 1100°C μέσω XRD

Η κύρια ανάκληση που ανιχνεύεται στην ΤΠ είναι η ανάκλαση του χαλαζία (SiO_2 -peak 1), η οποία παρουσιάζεται μειωμένη στα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης σε περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 1200°C και 1300°C. Ο χαλαζίας ο οποίος παραμένει και στα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί αρχική ένωση, η οποία δεν έχει υποστεί καμία φυσικοχημική μεταβολή. Η μείωση της έντασης της ανάκλασης του χαλαζία σχετίζεται με την μερική κρυστάλλωσή του σε άλλες κρυσταλλικές φάσεις (δευτερογενείς).

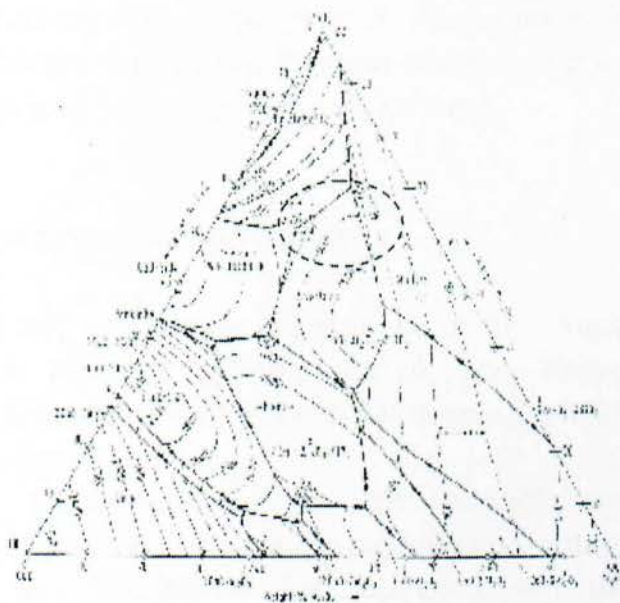
Η κορυφή του ανορθίτη ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -peak 2) ανιχνεύθηκε στις πρώτες ύλες (ΤΠ και ΙΤ). Κατά την διάρκεια θέρμανσης της ΤΠ (Εικόνα 2.19) παρατηρείται σχηματισμός ανορθίτη μετά τους 900°C (αύξηση της έντασης της κορυφής) και αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση στα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης. Ο σχηματισμός δευτερογενούς ανορθίτη αποτελεί περίπτωση σχηματισμού δευτερογενούς ένωσης σε στερεά κατάσταση.

Σε αντίθεση με τον ανορθίτη, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός δευτερογενούς γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) στα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης, του οποίου η ανάκλαση επίσης ανιχνεύθηκε στις πρώτες ύλες. Στην Εικόνα 2.19 παρατηρείται ο σχηματισμός γκελενίτη (αύξηση της κορυφής 3) μετά τους 800°C [23], ενώ μετά τους 900°C παρατηρείται μείωση της ίδιας κορυφής. Ο σχηματισμός του γκελενίτη στο θερμοκρασιακό αυτό διάστημα αποτελεί ενδιάμεση φάση κατά την πυροσυσσωμάτωση των λιγνιτικών τεφρών.

Ο σχηματισμός του γκελενίτη στις θερμοκρασίες αυτές ευνοείται, πιθανότατα, και από το ελεύθερο CaO που προσφέρεται από την διάσπαση του CaCO₃. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.19** η κορυφή του CaCO₃ διατηρείται σταθερή μέχρι του 600°C, ενώ δεν ανιχνεύεται μετά τους 700°C, όπου και πραγματοποιείται η διάσπαση του.

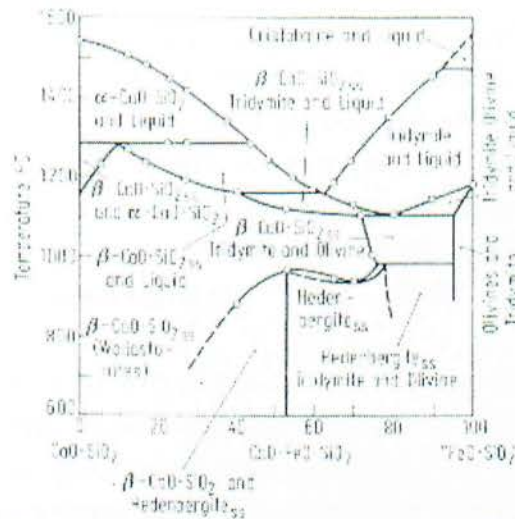
Ο λόγος για τον οποίο ευνοείται ο σχηματισμός του ανορθίτη σε σχέση με τον γκελενίτη κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης αφορά στην χημική σύσταση των πρώτων υλών. Το υψηλό ποσοστό SiO₂ (45-50%κβ) και το σχετικά χαμηλό ποσοστό CaO (7-9%κβ) ευνοούν τον σχηματισμό ανορθίτη σε σχέση με τον γκελενίτη [7]. Ο σχηματισμός του ανορθίτη επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα φάσεων SiO₂ – Al₂O₃ – CaO της **Εικόνας 2.20** [22]. Η σύσταση των μιγμάτων ΤΠ και ΙΤ Μεγαλόπολης βρίσκεται μέσα στην κυκλικό (διακεκομμένο) περίγραμμα. Στην περιοχή αυτή είναι εφικτός ο σχηματισμός ανορθίτη στις θερμοκρασίες που πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση, ενώ ο σχηματισμός γκελενίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο προσωρινά (ενδιάμεση φάση).

Ο σχηματισμός ανορθίτη κατά την γρήγορη πυροσυσσωμάτωση (grate sintering) της ΙΤ επιβεβαιώθηκε και από άλλες ερευνητικές εργασίες [10], όπου αναφέρεται ότι όταν η διεργασία εξελίσσεται με γρήγορο ρυθμό (ταχεία μεταβολή της θερμοκρασίας, 50-150°C/min) ο ανορθίτης σχηματίζεται από του 1050°C μέχρι τους 1300°C.



Εικόνα 2.20. Διάγραμμα φάσεων SiO₂ – Al₂O₃ – CaO

Από τα ακτινογράμματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνας 2.19** παρατηρείται ο σχηματισμός ενδεβεργκίτη (CaFeSi₂O₆) μετά τους 800°C. Ο σχηματισμός ενδεβεργκίτη αποτελεί περίπτωση σχηματισμού δευτερογενούς ένωσης σε στερεά κατάσταση. Επίσης, η δυνατότητα σχηματισμού ενδεβεργκίτη φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων SiO₂ – CaO – FeO της **Εικόνας 2.21** [22].



Εικόνα 2.21. Διάγραμμα φάσεων $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$

Από τα ακτινογράμματα της Εικόνας 2.19, κατά την θέρμανση της ΤΠ, παρατηρήθηκε σχηματισμός $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ μετά στους 500°C . Η κορυφή του πυροθειικού καλίου παρουσιάζει μείωση μετά 1000°C και απουσιάζει από τα προϊόντα της πυροσυσσωμάτωσης (1250°C). Το πυροθειικό κάλιο αποτελεί ενδιάμεση φάση κατά την θέρμανση της ΤΠ, ενώ ταυτοποιήθηκε στην ΙΤ. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η ΙΤ έχει υποστεί εκτεταμένη θερμική επεξεργασία κατά την καύση του λιγνίτη (συμπαράσφεται από τα απαέρια καύσης λιγνίτη).

2.2.8. Απαιτήσεις και προετοιμασία Πρώτων Υλών

Η αποδοτικότητα της παραγωγής υψηλής ποιότητας πυροσυσσωματωμένου υλικού εξαρτάται από διάφορα χαρακτηριστικά του αρχικού μίγματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά πρέπει να ρυθμιστούν στο βέλτιστο σημείο χωρίς να επηρεαστεί ο ρυθμός παραγωγής αντίστροφα.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό για την αντοχή του προϊόντος της πυροσυσσωμάτωσης είναι το μέγεθος των σφαιριδίων που θα πυροσυσσωματωθούν. Η επιφάνεια επαφής των σφαιριδίων έχει άμεση σχέση με την αντοχή του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος. Σφαιρίδια μεγάλου μεγέθους έχουν λίγα σημεία επαφής με αποτέλεσμα η πυροσυσσωμάτωση να μην λαμβάνει χώρα σε μεγάλη έκταση κάτι που επηρεάζει αρνητικά την αντοχή του προϊόντος. Αντίθετα, τα σφαιρίδια μικρού μεγέθους έχουν περισσότερα σημεία επαφής με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση σε μεγαλύτερη έκταση και να παράγεται προϊόν μεγαλύτερων αντοχών. Ταυτόχρονα όμως δεν πρέπει να μειωθεί υπερβολικά η διαπερατότητα της κλίνης (μόνο σφαιρίδια μικρού μεγέθους) διότι θα υπάρξει

δυσλειτουργία στην ίδια την διεργασία. Έτσι λοιπόν, για κάθε δοκιμή πυροσυσσωμάτωσης απαιτείται η κατάλληλη κατανομή μεγέθους των σφαιριδίων έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη επιφάνεια επαφής χωρίς να μειώνεται υπερβολικά η διαπερατότητα της κλίνης. Μια επιθυμητή κατανομή περιλαμβάνει ένα μεγάλο ποσοστό σφαιριδίων μέχρι 3mm και ένα μικρό ποσοστό σφαιριδίων πάνω από 6mm. Το ανώτατο όριο που συνήθως χρησιμοποιείται για σφαιρίδια προς πυροσυσσωμάτωση είναι τα 10mm (100mesh). Επομένως, οι δύο διεργασίες, Σφαιροποίηση και Πυροσυσσωμάτωση, δεν είναι ανταγωνιστικές αλλά συμπληρωματικές, η μία προς την άλλη.

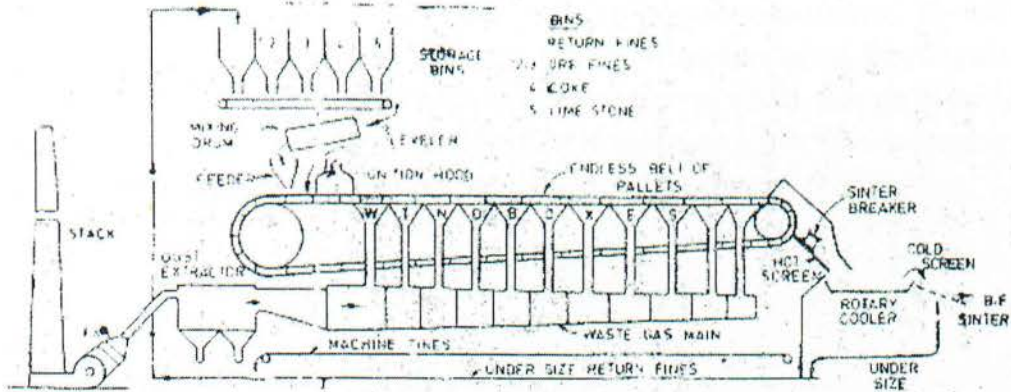
Η αναλογία καυσίμου μέσα στο μίγμα είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό το οποίο έχει άμεση σχέση με την πυροσυσσωμάτωση και τα προϊόντα της. Το ποσοστό που χρησιμοποιείται συνήθως βρίσκεται μέσα στο πεδίο 6-8% του αρχικού μίγματος. Ο αέρας που μπαίνει από το επάνω μέρος του κάδου προθερμαίνεται, με τη πάροδο του χρόνου και την μετατόπιση της ζώνης καύσης, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερη ποσότητα καυσίμου για την επίτευξη θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στα κατώτερα στρώματα της κλίνης. Για την ομοιόμορφη, λοιπόν, καύση του μίγματος προστίθεται μικρότερη ποσότητα καυσίμου στα κατώτερα στρώματα. Αυτό και έχει ως συνέπεια την ομοιογένεια του προϊόντος και αποφεύγεται η περίπτωση να είναι ψαθυρό το επάνω τμήμα ή υπερβολικά ψημένο το κάτω τμήμα του πυροσυσσωματώματος. Επιπλέον, η τακτική αυτή συμβάλλει και στην μείωση του κόστους του καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί στην πυροσυσσωμάτωση, το οποίο μπορεί να πλησιάσει και το 50% του συνολικού κόστους της λειτουργίας της διεργασίας.

Η υγρασία είναι το τρίτο, επίσης, σημαντικό χαρακτηριστικό το οποίο προσδίδει διάφορα πλεονεκτήματα στην πυροσυσσωμάτωση. Είναι το μέσο που χρησιμοποιείται για να διατηρηθεί η κατάλληλη διαπερατότητα της κλίνης (μέσω της σφαιροποίησης). Στα υψηλά επίπεδα θερμοκρασιών, η θερμοκρασία ανεβαίνει με γρηγορότερο ρυθμό σε υγρό μίγμα από ότι σε ξηρό. Επίσης, αυξάνει τον ειδικό όγκο του αέρα με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η μεταφορά θερμότητας κατά την διάρκεια της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης.

2.2.9. Εγκαταστάσεις Πυροσυσσωμάτωσης

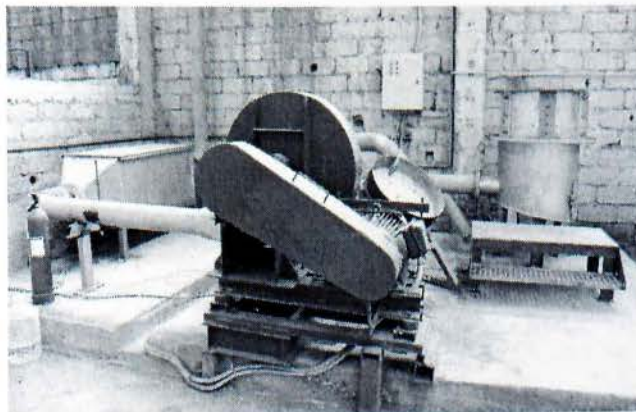
Οι εγκαταστάσεις οι οποίες μπορούν να υλοποιήσουν την πυροσυσσωμάτωση σχάρας (Grate Sintering Process) μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν η κλίνη των πελλετών προς πυροσυσσωμάτωση είναι κινητή ή ακίνητη.

Οι εγκατάσταση η οποία πραγματοποιεί πυροσυσσωμάτωση σε κινητή κλίνη είναι του τύπου Dwight-Lloyd και λειτουργεί με πλακοταινία [1,6,7,8]. Η Εγκατάσταση αυτού του τύπου απεικονίζεται σχηματικά στην **Εικόνα 2.22**.



Εικόνα 2.22. Σχηματική διάταξη εγκατάστασης πυροσυσσωμάτωσης τύπου Dwight-Lloyd

Η μηχανή πυροσυσσωμάτωσης τύπου Dwight-Lloyd είναι ουσιαστικά ένας ατέρμων μάντας βαγονιών τα οποία κινούνται πάνω σε ράγες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες σε δύο τεράστιες τροχαλίες. Οι πρώτες ύλες φορτώνονται στην μια άκρη της μηχανής και το επάνω μέρος αναφλέγεται από ένα ακίνητο φλόγιτρο. Στη συνέχεια τα βαγόνια περνούν πάνω από διαδοχικούς μυζητήρες οι οποίοι τραβώντας τον αέρα από αυτά μετατοπίζουν την ζώνη καύσης πυροσυσσωματώνοντας όλο το υλικό που βρίσκεται μέσα σε αυτά. Έπειτα το πυροσυσσωματωμένο υλικό απομακρύνεται από το βαγόνι για θραύση και κοσκίνιση στα επιθυμητά κλάσματα. Η πυροσυσσωμάτωση που πραγματοποιείται με αυτή την εγκατάσταση είναι μια συνεχής διεργασία. Η εγκατάσταση με την οποία πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση σε ακίνητη κλίνη είναι ο κάδος πυροσυσσωμάτωσης (sinter-pot). Μια τέτοιου είδους εγκατάσταση φαίνεται στην **Εικόνα 2.23**.



Εικόνα 2.23. Εγκατάσταση κάδου πυροσυσσωμάτωσης 0.16m^2 στο ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ.
(Ελληνικό Κέντρο ερεύνης μετάλλων)

Η εγκατάσταση αποτελείται από ένα κάδο επιφάνειας 0.16m^2 , όπου φορτώνονται τα σφαιρίδια του μίγματος προς πυροσυσσωμάτωση. Το κάτω μέρος του κάδου αποτελείται από μια μεταλλική σχάρα. Η σχάρα αυτή συνδέεται με έναν μυζητήρα ο οποίος δημιουργεί συνθήκες υποπίεσης στον κάδο, και με αυτό τον τρόπο εξελίσσεται η πυροσυσσωμάτωση. Το μέγεθος παραγωγής μια τέτοιας εγκατάστασης μπορεί να την κατατάξει στην κατηγορία των πιλοτικών εγκαταστάσεων.

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

2.3. Βιβλιογραφία

- [1] R.H. Tupkary (2nd ed.), Introduction to Modern Iron Making. Delhi: Khana Publishers Delhi, 1985.
- [2] G. Baykal and A.G. Doven, Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results, Resources, Conservation and Recycling, 30 (2000) 59-77.
- [3] K.I. Harikrishnan and K. Ramamurthy, Influence of pelletization process on the properties of fly ash particles, Waste Management, 26 (2006) 846-852.
- [4] J.M. Bijen, Manufacturing processes of artificial lightweight aggregates from fly ash, The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 8 (1986) 191-199.
- [5] Κονιομεταλλουργία – Μέθοδοι παρασκευής υλικών με πυροσυσσωμάτωση, Π. Νικολόπουλος, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
- [6] F. Cappel und F. Wendeborn, Sintern von Eisenerzen, Verlag Stahleisen, M.B.H. Dusseldorf, 1973.
- [7] C.L. Verna, S.K. Handa, S.K. Jain and R.K. Yadav, Techno-commercial perspective study for sintered fly ash light-weight aggregates in India, Construction and Building Materials, 12 (1998) 341-346.
- [8] V. Adell, C.R. Cheeseman, A. Doel, A. Beattie and A.R. Boccaccini, Comparison of rapid and slow sintered pulverized fuel ash, Fuel, 87 (2008) 187-195.
- [9] M. Ilic, C.R. Cheeseman, C. Sollars and J. Knight, Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, Fuel, 82 (2003) 331-336.
- [10] C. Cheeseman, A. Makinde and S. Bethanis, Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash, Resources Conservation & Recycling, 43 (2005) 147-162.
- [11] S. Bethanis, C.R. Cheeseman and C. Sollars, Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, Ceramics International, 28 (2002) 881-886.
- [12] E. Benavidez, C. Gracelli and N. Quaranta, Densification of ashes from a thermal power plant. Ceramics International, 29 (2003) 61-68.
- [13] C.-C. Tsai, K.-S. Wang and I.-J. Chiou, Effects of SiO₂-Al₂O₃-flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge, Journal of Hazardous Materials, B134 (2006) 87-93.
- [14] S.-C. Huang, F.-C. Chang, S.-L. Lo, M.-Y. Lee, C.-F. Wang and J.D. Lin, Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash, Journal of Hazardous Materials, 144 (2007) 52-58.
- [15] M. Erol, S. Kucukbayrak and A. Ersoy-Mericboyu, Characterization of sintered coal fly ashes, Fuel, 86, 5-6 (2007) 706-714.

- [16] J. Biernacki, A. Vazrala and W. Leimer, Sintering of a class F fly ash, *Fuel*, 87, 6 (2008) 782-792.
- [17] M.Y. Mollah, S. Promreuk, R. Schennach, D.L. Cocke and R. Guler, Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash, *Fuel*, 78 (1999) 1277-1282.
- [18] C.M. Riley, Relation of chemical properties to the bloating clays, *Journal of American Ceramic Society*, 34, 4 (1951) 121-128.
- [19] K.J.D. MacKenzie, C.M. Cardile, Fe Mossbauer study of black coring phenomena in clay based ceramic materials. *J Mater Sci* 1990;25:2937-2942.
- [20] W.E. Brownell, Black coring in structural clay products, *J Am Ceram Soc* 1957;40:179-187.
- [21] J.I. Bhatti, F.M. Miller and S.H. Kosmatka, *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, Portland Cement Association, 2004.
- [22] E.G. Ehlers, The mechanism of lightweight aggregate formation, *American Ceramic Society Bulletin*, 37, 2 (1958) 95-99.
- [23] R.W. Utley, H.L. Lovell and T.S. Spicer, The preparation of coal refuse for the manufacture of light weight aggregate, *Transactions of Society of Mining Engineers*, 232 (1965) 346-352.
- [24] R.N. Swamy and G.H. Lambert, The microstructure of Lytag aggregate, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 3 (1981) 273-282.
- [25] J.E. Conley, H. Wilson, Klinefelter, et al, Production of lightweight concrete aggregates from clays, shales, slates and other materials, U.S. Bureau of Mines Rept. Invest., No 4401, 121pp. (1948); *Ceram. Abstr.* (1949 September) p.209f.
- [26] V.M. Slavo, R. Campostrini, S. Maurina, S. Carturan, M. Mongheddu, G. Budrooni and G. Cocco, Bauxite red mud in the ceramic industry, Part 1: thermal behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 235-244.
- [27] H.K. Stern and E.L. Weise, High temperature properties and decomposition of inorganic salts, Part 1: Sulphates. NSRDS – National Bureau of Standards 7 (USA) 1996.
- [28] *Slag Atlas*, Verlag Stahleisen M.B.H. Dusseldorf, 1981.
- [29] V. Sakorafa, K. Michailidis and F. Burrigato, Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece, *Fuel*, 75, 4 (1996) 419-423.

3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή κατάλληλης μεθόδου αξιοποίησης παραπροϊόντων, όπως τα στερεά κατάλοιπα λιγνιτικής καύσης, και αποδοτικής παραγωγής χρήσιμων προϊόντων είναι η αναγνώριση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών τους. Ο χαρακτηρισμός των υλικών είναι αναγκαίος για να προσδιοριστεί η σύσταση, η μορφολογία, και η κατάσταση, στην οποία βρίσκονται κατά την συλλογή τους από το σημείο παραγωγής. Ο χαρακτηρισμός θα αποτελέσει βασικό κριτήριο για την επιλογή της διεργασίας.

Οι αναλύσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για την ΤΠ και την ΙΤ, αφορούν τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης, την κοκκομετρική τους διαβάθμιση, την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων, την μελέτη της μικροδομής, την συμπεριφορά των υλικών μέσω θέρμανσης και τον προσδιορισμό των επιπέδων ραδιενέργειας. Αναγκαία, είναι επίσης και η γνώση των χαρακτηριστικών υλικών που πιθανότατα να χρησιμοποιηθούν μαζί με τα προς αξιοποίηση παραπροϊόντα.

3.1. Χημική Σύσταση

Για την μέτρηση των χημικών στοιχείων δόθηκαν δείγματα πρώτων υλών ΙΤ και ΤΠ από κάθε έναν από τους ηλεκτρικούς σταθμούς Καρδιάς, Πτολεμαΐδας, Μελίτη και Μεγαλόπολης για χημική ανάλυση στο εργαστήριο χημείας του ΕΛΚΕΜΕ. Ο προσδιορισμό της χημικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης και χρησιμοποιήθηκε συσκευή ατομικής απορρόφησης PERKIN ELMER analyst 2000. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.1.** και **πίνακα 3.2.**

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης: στοιχεία (% κ.β.)

Τέφρα	Περιγραφή	Κωδικός Τέφρας	% Al	% Ca	% Fe	% K	% Mg	% Na	% P	% Ti	% Si
Ιπτάμενη	Καρδιάς	ΙΤΚ	7,727	23,680	3,940	1,054	1,901	0,241	0,085	0,664	13,7
	Πτολεμαΐδας	ΙΤΠ	7,958	23,250	4,408	1,034	1,989	0,242	0,050	0,353	12,3
	Μελίτης	ΙΤΜελ	12,420	4,263	6,207	2,620	1,884	0,805	0,050	0,542	25,2
	Μεγαλόπολης_A	ΙΤΜεγ	10,200	10,640	7,475	1,717	1,702	0,440	0,050	0,416	21,8
Πυθμένα	Καρδιάς	ΤΠΚ	8,616	10,230	3,413	1,250	1,672	0,336	0,050	0,359	19,2
	Πτολεμαΐδας	ΤΠΠ	9,208	9,212	2,763	1,189	1,304	0,216	0,076	0,589	17,5
	Μελίτης	ΤΠΜελ	11,480	4,127	7,167	2,337	1,542	0,315	0,050	0,509	26,5
	Μεγαλόπολης_A	ΤΠΜεγ	8,637	9,140	5,443	1,326	1,245	0,398	0,050	0,326	18,2

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης: οξείδια (% κ.β.)

Περιγραφή	Κωδικός Τέφρας	% Al ₂ O ₃	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% K ₂ O	% MgO	% Na ₂ O	% P ₂ O ₅	% TiO ₂	% SiO ₂	% Α.Π.	% TOTAL	% C	% S
Καρδιάς	ΙΤΚ	14,60	33,15	5,63	1,27	3,17	0,32	0,19	1,11	29,36	4,50	99,02	1,64	2,29
Πτολεμαΐδας	ΙΤΠ	15,03	32,55	6,30	1,25	3,32	0,33	0,11	0,59	26,36	4,60	96,30	1,73	2,35
Μελίτης	ΙΤΜελ	23,46	5,97	8,87	3,16	3,14	1,09	0,11	0,90	54,04	0,40	101,37	0,38	0,09
Μεγαλόπολης	ΙΤΜεγ	19,27	14,90	10,68	2,07	2,84	0,59	0,11	0,69	46,71	1,10	98,96	1,22	0,48
Καρδιάς	ΤΠΚ	16,27	14,32	4,88	1,51	2,79	0,45	0,11	0,60	41,21	14,50	96,64	10,13	ND
Πτολεμαΐδας	ΤΠΠ	17,39	12,90	3,95	1,43	2,17	0,29	0,17	0,98	37,46	23,00	100,02	14,51	0,11
Μελίτης	ΤΠΜελ	21,68	5,78	10,24	2,82	2,57	0,42	0,11	0,85	56,83	4,50	105,80	3,26	0,00
Μεγαλόπολης	ΤΠΜεγ	16,31	12,80	7,78	1,60	2,08	0,54	0,11	0,54	39,04	15,30	96,10	9,77	0,74

Στον **πίνακα 3.1** παρατηρούμαι ότι οι βασικές διαφορές μεταξύ των τεφρών είναι στην περιεκτικότητά τους σε Ca και Si. Οι ιπτάμενες τέφρες της Καρδιάς και της Πτολεμαΐδας έχουν περιεκτικότητες 23,68% και 23,45% κ.β. Ca αντίστοιχα ενώ του Μελίτη 4,263% κ.β. και της Μεγαλόπολης 10,640% κ.β.. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τις πολύ διαφορετικές περιεκτικότητες των τεφρών σε CaO (**πίνακας 3.2**). Το Si είναι είναι πολύ μεγαλύτερο στις τέφρες του Μελίτη και της Μεγαλόπολης, εως και διπλάσιο στις ιπτάμενες τέφρες τους.

Η σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ των ΤΠ και των ΙΤ είναι η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα. Οι ΤΠ έχουν πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C (7-10 φορές), ο οποίος είναι και το βασικό καύσιμο. Αυτό συμβαίνει διότι ο άνθρακας δεν συμπαρασύρεται από τα απαέρια της καύσης αλλά κατακάθεται στο πυθμένα του λέβητα, με αποτέλεσμα η ΤΠ να είναι πλούσια σε άνθρακα ενώ η ΙΤ να περιέχει πολύ μικρότερες ποσότητες.

Παρατηρούμαι ότι οι τέφρες του Μελίτη έχουν πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τέφρες.

3.2. Ορυκτολογικές Αναλύσεις με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Για τις ορυκτολογικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το σύστημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ BRUKER D8 Advance του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η αξιολόγηση των δεδομένων των μετρήσεων βασίστηκε στη μέθοδο Rietvelt και χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ΗΥ Rayflex Autoquan (Kleeberg et al.,1998). Λόγω του γεγονότος ότι τα δείγματα τεφρών αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών φάσεων, είναι αναπόφευκτη η πιθανότητα περιορισμένης ακρίβειας των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης.

Σύμφωνα με τους Windburn et al. (2000) και Kostakis(2009) [14] το σχετικό σφάλμα σε αναλύσεις τεφρών εκτιμάται κατά προσέγγιση ότι μπορεί να φτάνει την τάξη του 30% για κρυσταλλικές φάσεις με ποσοστό βάρους <1%, του 25% σε ποσοστά βάρους 1-5% και του 15% σε ποσοστά βάρους >5%. Τα τελικά αποτελέσματα, μετά από την χρησιμοποίηση του προγράμματος ΗΥ, η οποία έγινε λαμβάνοντας υπόψη την ακρίβεια της μεθόδου, παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1, 3.2.

Πίνακας 3.3 Ιπτάμενες τέφρες ΘΗΣ Μεγαλόπολης, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και Μελίτης.

Δείγμα/Φάση	1 [ΙΤΜεγ (Α)]	2 (ΙΤΠ)	3 (ΙΤΚ)	4 (ΙΤΜεΛ)
Άμορφο	54	30	25	60
Ανυδρίτης	3,5	12,5	13	1,5
Γκελενίτης	5	7,5	8	-
Πυριτικό διασβέστιο	-	5	6	-
Μπαουνμίλερίτης	-	4,5	5	-
Ασβέστης	1	10,5	11	0,5
Ασβεσίτης	1	7	7	-
Αιματίτης	1,5	0,5	i	1
Μαγκεμίτης	2,5	-	-	1
Μερβινίτης	-	2	2	-
Μοσχοβίτης	3	3,5	4	-
Μουλλίτης	-	-	-	2
Περίκλαστο	-	1	1	-
Πλαγιόκλαστα	14	6,5	11	15
Πορτλανθίτης	-	0,5	i	-
Πυρόξενοι	-	-	-	3
Ερκυνίτης	-	-	-	4,5
Χαλαζίας	14,5	7	7	10
Κ-Άστριοι	-	2	-	1,5
Σύνολο	100	100	100	100

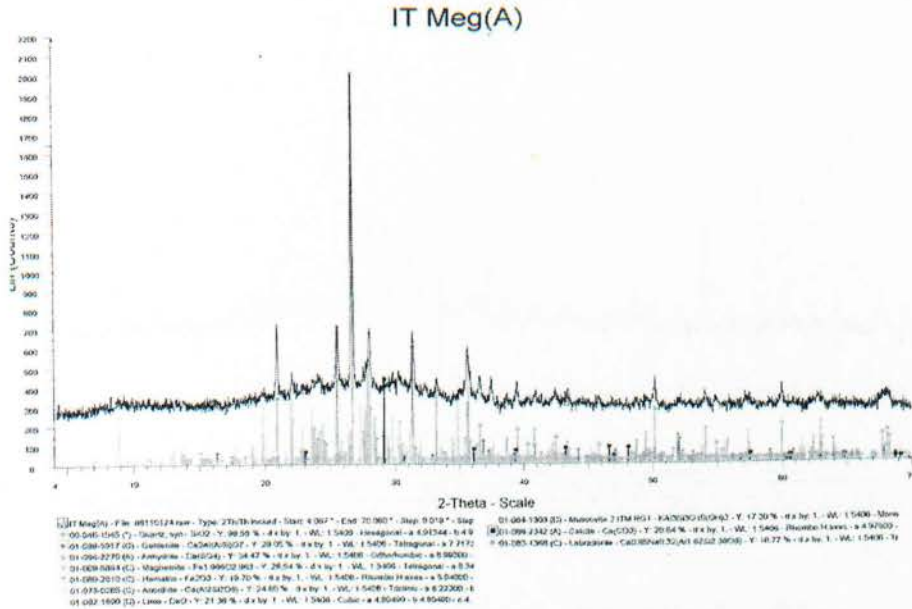
i: ίχνη

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΕΛΑΦΡΟΠΕΤΡΑΣ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΤΕΦΡΟΛΕΚΑΝΗΣ ΚΑΙ ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ
ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ

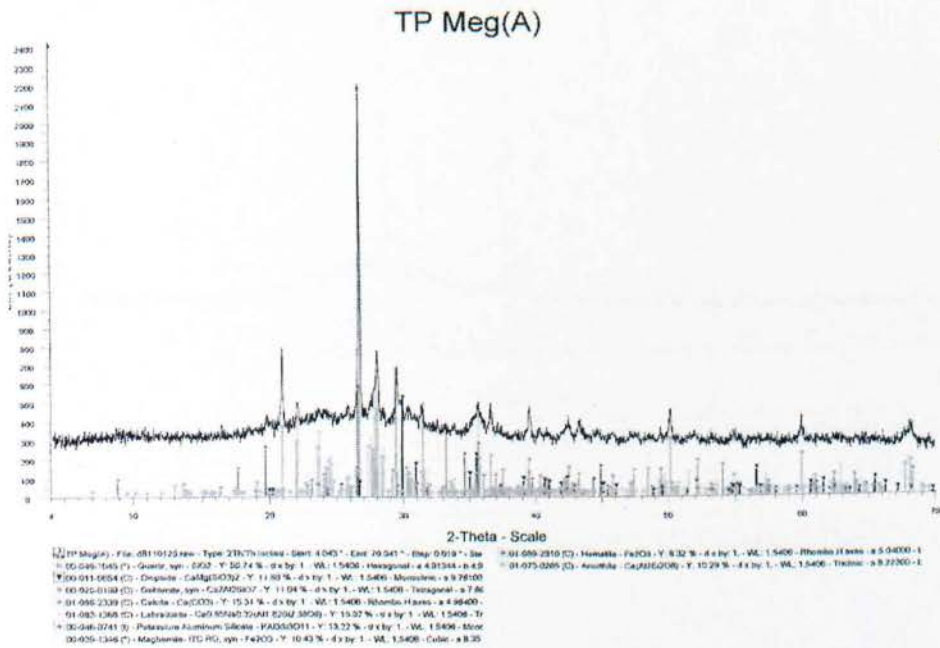
Πίνακας 3.4 Τέφρες τεφρολεκάνης ΘΗΣ Μεγαλόπολης, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και Μελίτης.

Δείγμα/Φάση	5 (ΤΠΜεγ(Α))	6 (ΤΠΠ)	7 (ΤΠΚ)	8 (ΤΠΜελ)
Άμορφο	58	60	64	57
Ανυδρίτης	-	1	-	-
Γκελενίτης	2	0,5	4	-
Ασβέστης	-	2	-	-
Ασβεσίτης	4	7	5	-
Αιμαίτης	0,5	i	-	1
Μαγκεμίτης	1	-	-	-
Μοσχοβίτης	3	3,5	-	-
Μουλλίτης	-	-	-	3
Πλαγιόκλαστα	15,5	13	9	21
Πορτιλανδίτης	-	0,5	i	-
Πυρόξενοι	4	-	-	-
Ερκυνίτης	-	-	-	7
Χαλαζίας	12	10	16	10
Κ-Αστριοι	-	2,5	2	1
Σύνολο	100	100	100	100

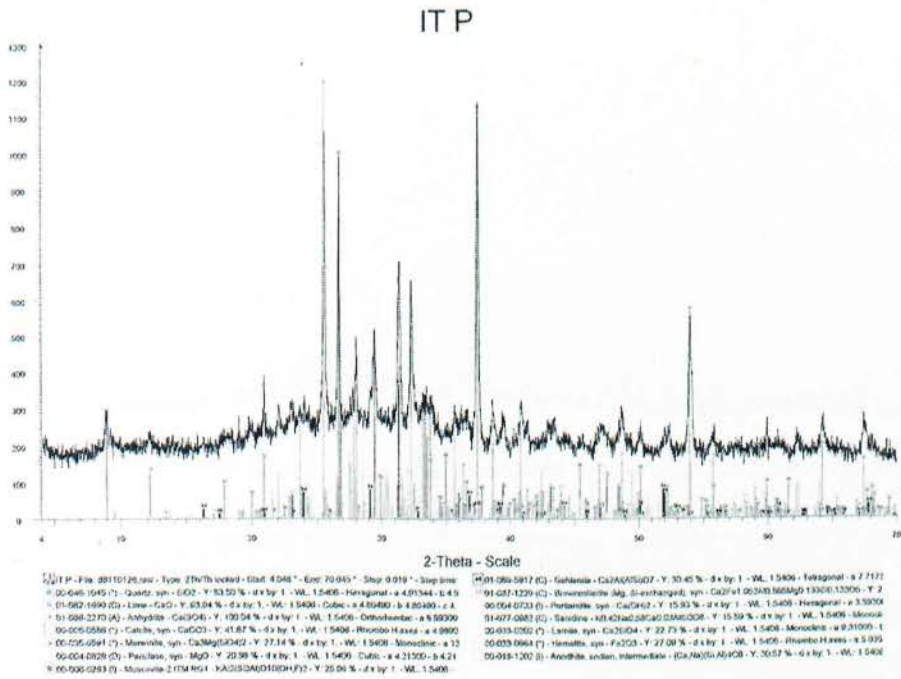
i: ίχνη



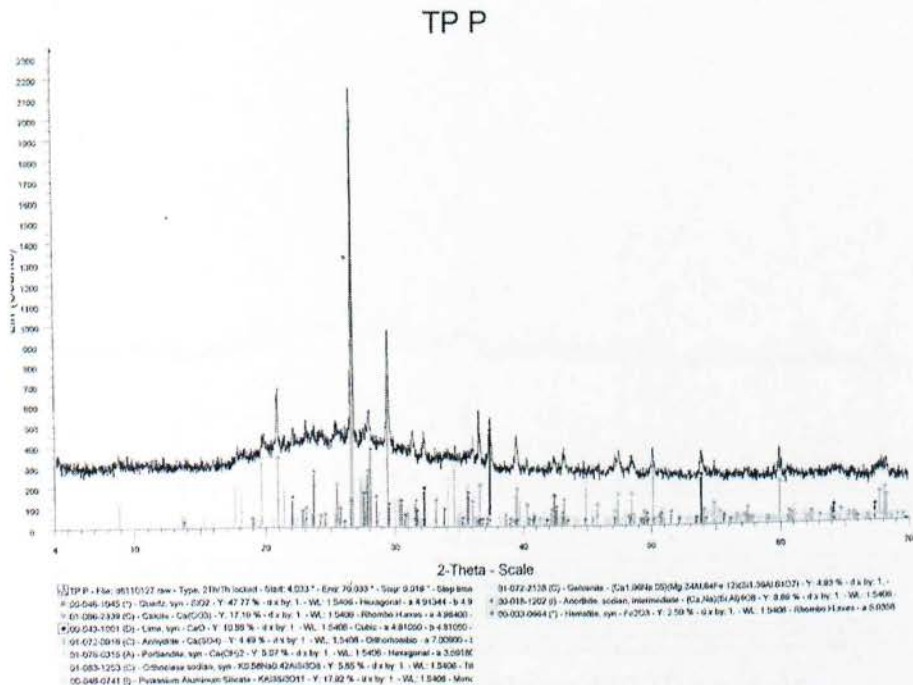
Εικόνα 3.1. Φάσμα από ανάλυση XRD IT Μεγαλόπολης



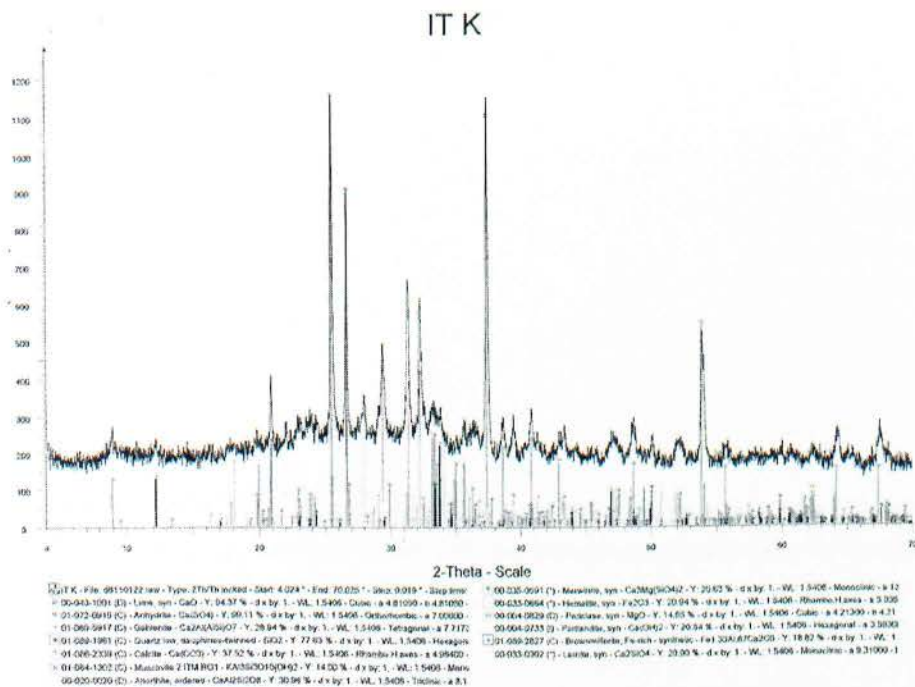
Εικόνα 3.2. Φάσμα από ανάλυση XRD TP Μεγαλόπολης



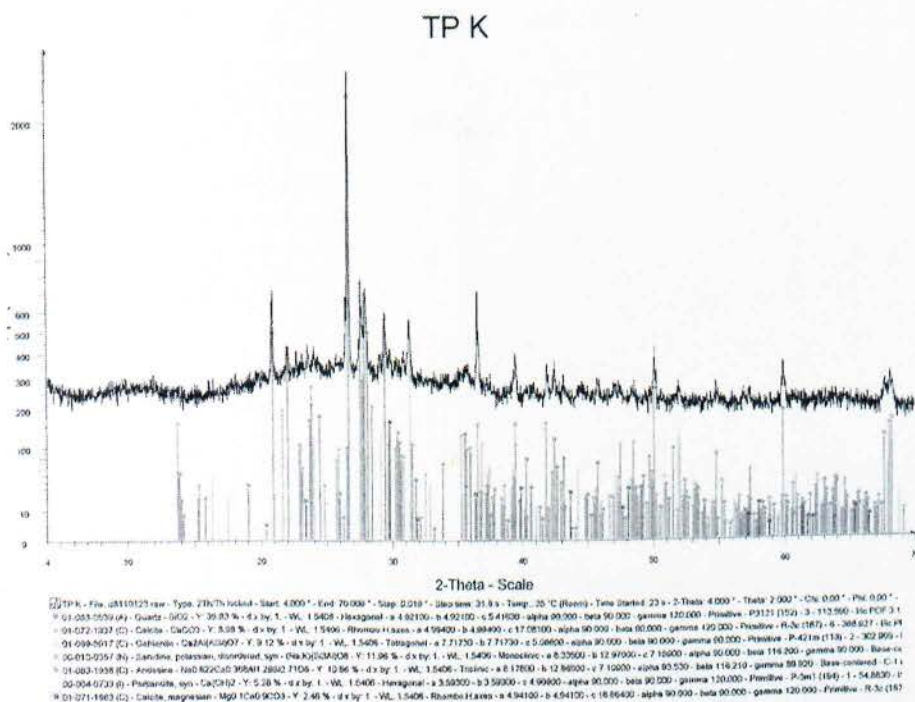
Εικόνα 3.3. Φάσμα από ανάλυση XRD IT Πτολεμαΐδας



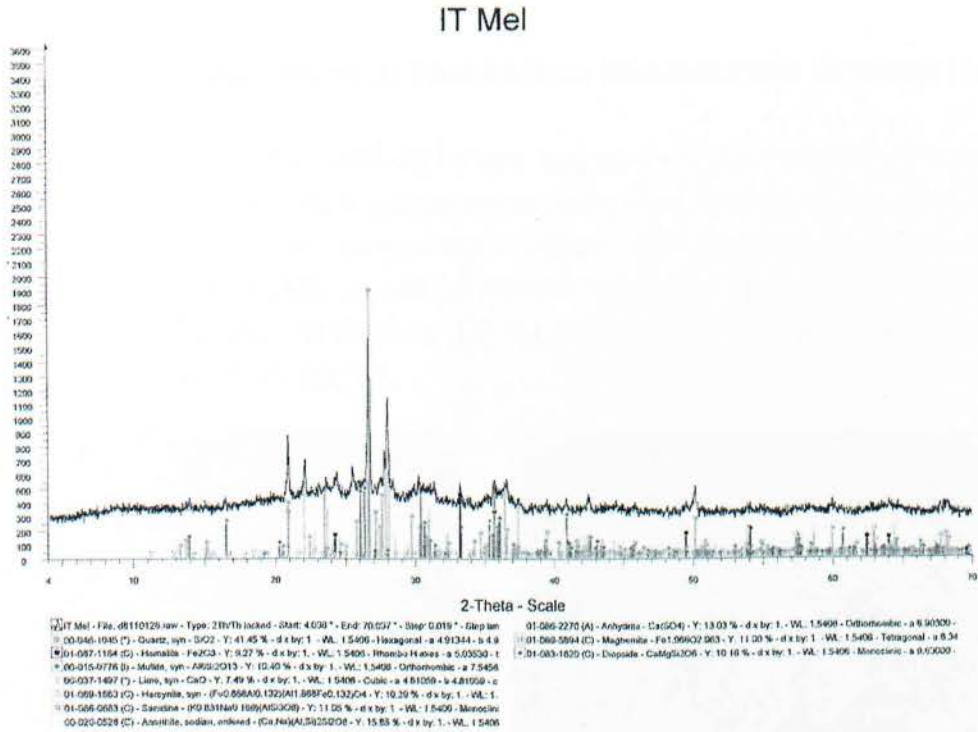
Εικόνα 3.4. Φάσμα από ανάλυση XRD TP Πτολεμαΐδας



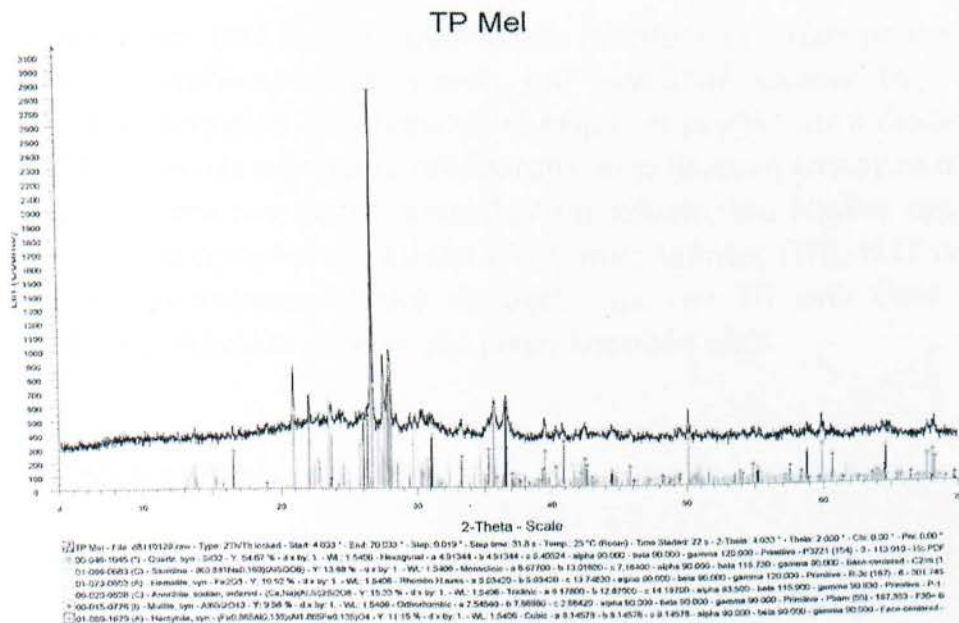
Εικόνα 3.5. Φάσμα από ανάλυση XRD IT Καρδιάς



Εικόνα 3.6. Φάσμα από ανάλυση XRD TP Καρδιάς



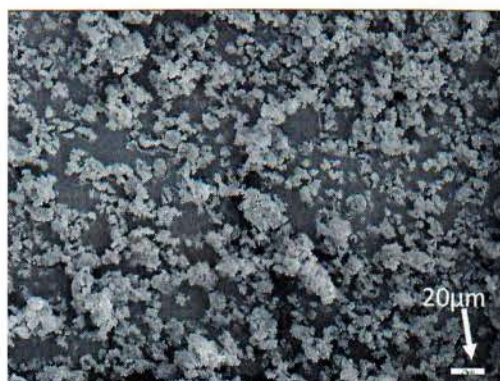
Εικόνα 3.7. Φάσμα από ανάλυση XRD IT Μελίτη



Εικόνα 3.8. Φάσμα από ανάλυση XRD TP Μελίτη

3.3. Χαρακτηρισμός Μικροδομής με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής των τεφρών της Μεγαλόπολης αφορά στην παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν τα δύο αυτά υλικά. Η παρατήρηση της μικροδομής έγινε με χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) το οποίο λειτουργεί στην Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών. Η **Εικόνα 3.9** παρουσιάζει την μορφολογία της ΙΤ και η **Εικόνα 3.10** την μορφολογία της ΤΠ.



Εικόνα 3.9. Μικροδομή ΙΤ



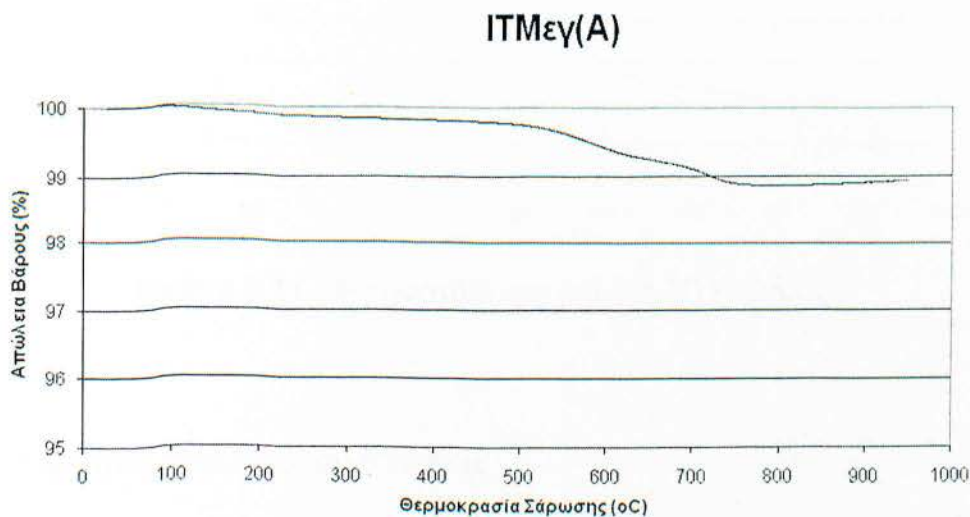
Εικόνα 3.10. Μικροδομή ΤΠ

Η ΙΤ αποτελείται από κόκκους μικρότερου μεγέθους σε σχέση με την ΤΠ, ενώ η ΤΠ παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση στο μέγεθος κόκκων της. Οι κόκκοι παρουσιάζουν είτε σφαιρικό είτε ακανόνιστο σχήμα. Η μεγάλη αυτή διαφοροποίηση του σχήματος των κόκκων οφείλεται, πιθανότατα, στην θερμική κατεργασία την οποία υφίσταται το υλικό στο ρεύμα των απαερίων της καύσης του λιγνίτη, μέχρι και την συλλογή του στα ηλεκτροστατικά φίλτρα (ΙΤ) ή τους λέβητες (ΤΠ). Η ΙΤ αποτελείται από περισσότερο λεπτόκοκκο υλικό σε σχέση με την ΤΠ ενώ στην τελευταία ξεχωρίζουν φαινοκρύσταλλοι μέσα σε μία μικρό-κοκκώδη μάζα.

3.4. Θερμό-Σταθμικές Αναλύσεις (TGA)

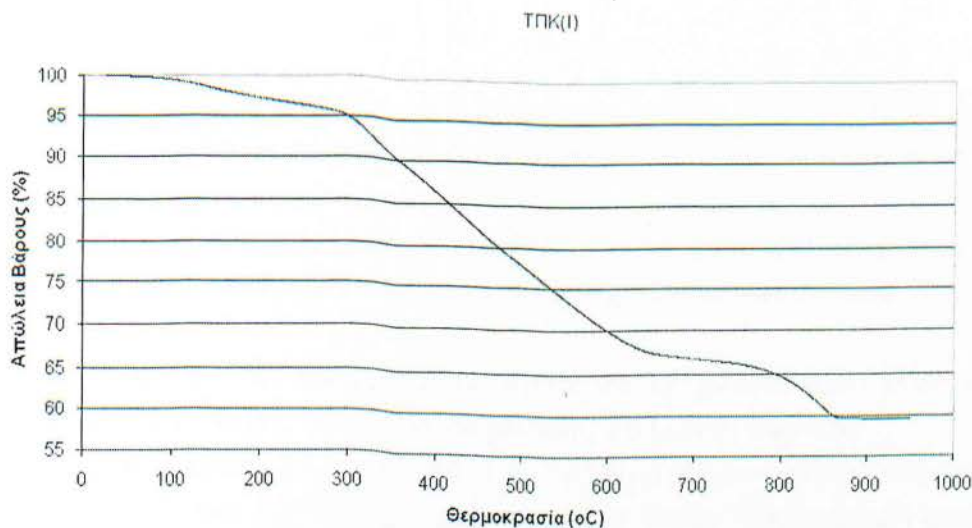
Για την μελέτη των απωλειών βάρους από την διάσπαση ενώσεων λόγω θέρμανσης πραγματοποιήθηκαν θερμοσταθμικές αναλύσεις (TGA) για τις ΙΤ, τις ΤΠ. Για τις θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή Pyris 1 της PerkinElmer. Στην **Εικόνα 3.8** φαίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης που αφορά σε δείγμα ΙΤ από τον σταθμό της Μεγαλόπολης. Το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 1000°C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10°C/min.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων στην **Εικόνα 3.11**, η συνολική απώλεια βάρους της ΙΤ ανέρχεται περίπου στο 1%. Αυτό το ποσοστό οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην καύση του άνθρακα. Η συνολική απώλεια βάρους ολοκληρώνεται μέχρι τους 700°C, περίπου.



Εικόνα 3.11. Θερμοσταθμική μελέτη ΙΤ Μεγαλόπολης.

Στην **Εικόνα 3.12** φαίνεται ενδεικτικά η θερμοσταθμική ανάλυση σε ΤΠ από τον σταθμό της Καρδιάς. Η ΤΠ εμφανίζει συνολική απώλεια βάρους 40%κβ. Μέχρι τους ~150°C η απώλεια βάρους ανέρχεται στο 1%κβ και οφείλεται πιθανότατα στην απομάκρυνση της υγρασίας περιβάλλοντος και πτητικών ενώσεων στο θερμοκρασιακό αυτό διάστημα. Μετά τους 150°C εμφανίζεται μια αύξηση του ρυθμού απώλειας βάρους. Ο ρυθμός αυτός αυξάνεται συνεχώς μέχρι και τους 600°C, περίπου. Η απώλεια βάρους σε αυτό το διάστημα ανέρχεται στο ~32%κβ. Στο θερμοκρασιακό αυτό διάστημα πραγματοποιείται η καύση του άνθρακα και η διάσπασηθειικών ενώσεων, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [6,7]. Από τους 600°C μέχρι και τους 700°C, όπου ολοκληρώνονται οι απώλειες βάρους του υλικού, παρατηρείται μια νέα αύξηση του ρυθμού απώλειας βάρους. Η απώλεια βάρους στο διάστημα αυτό ανέρχεται περίπου στο 8%κβ και οφείλεται πιθανότατα στην διάσπαση του CaCO_3 [7,8].



Εικόνα 3.12. Θερμοσταθμική μελέτη ΤΠ Καρδιάς.

3.5. Προσδιορισμός Θερμογόνου δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου ικανότητας των στερεών καυσίμων πραγματοποιήθηκε στο χημικό εργαστήριο του εργοστασίου ΤΙΤΑΝ στο δρέπανο Αχαΐας. Μετρήσεις της θερμογόνου δύναμης πραγματοποιήθηκαν για δείγμα ΤΠ' με ποσοστό περιεχόμενου άνθρακα 6.5%κβ, επί ξηρού, όπως επίσης και για τον ανθρακίτη (Α). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της θερμογόνου δύναμης φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

		Τα	Ανθρακίτης
Ποσοστό C	(%κβ επί ξηρού)	6,5	88
Θερμογόνος Δύναμη (Θ)	(kcal/g C)	2,5	8,5

Πίνακας 3.3. Θερμογόνος δύναμη ΤΠ και ανθρακίτη

Η θερμογόνος δύναμη του C της ΤΠ είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη του ανθρακίτη ($\Theta_{ΤΠ} < 1/3 \Theta_{Ανθρακίτη}$). Η διαφορά αυτή οφείλεται, πιθανότατα στο γεγονός ότι μεγάλο τμήμα της εκλυόμενης (από τον C) θερμότητας απορροφάται από ενδόθερμες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (στην περίπτωση της ΤΠ μέχρι τους 950-1000°C).

3.6. Βιβλιογραφία

- [1] ASTM C 618 – 01, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, USA, 2001.
- [2] G. Baykal and A.G. Doven, Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results, Resources, Conservation and Recycling, 30 (2000) 59-77.
- [3] K.I. Harikrishnan and K. Ramamurthy, Influence of pelletization process on the properties of fly ash particles, Waste Management, 26 (2006) 846-852.
- [4] C.L. Verna, S.K. Handa, S.K. Jain and R.K. Yadav, Techno-commercial perspective study for sintered fly ash light-weight aggregates in India, Construction and Building Materials, 12 (1998) 341-346.
- [5] V. Sakorafa, K. Michailidis and F. Burragato, Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece, Fuel, 75, 4 (1996) 419-423.
- [6] G. Zheng and J.A. Kozinski, Thermal events during the combustion of biomass residue, Fuel, 79 (2000) 181-192.
- [7] S. Bethanis, C.R. Cheeseman and C. Sollars, Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, Ceramics International, 28 (2002) 881-886.
- [8] T. Mangialargi, L. Piga, G. Schena and P. Sirini, Characteristics of MSW incinerator ash for use in concrete, Environmental Engineering Science 15 (4) (1998) 291-297.
- [9] P.K. Rouni, N.P. Petropoulos, M.J. Anagnostakis, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, Radioenvironmental survey of the Megalopolis lignite field basin, The Science of the Total Environment, 272 (2001) 261-272.
- [10] D.J. Karangelos, N.P. Petropoulos M.J. Anagnostakis, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, Radiological characteristics and investigation of the radioactive equilibrium in the ashes produced in lignite-fired power plants, Journal of Environmental Radioactivity, 77 (2004) 233-246.
- [11] H. Papaefthymiou, O. Gouseti, Natural radioactivity and associated radiation hazards in building materials used in Peloponnese Greece, Radiation Measurements, doi: 10.1016/j.radmeas.2008.03.032.
- [12] Council Directive 96/29/EURATOM, Laying down basic safety standards for the protection of the health workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation, 13 May 1996.
- [13] Kostakis, G., Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition, J. Hazard. Mater. 166(2-3), 2009, 972-977.

- [14] Windburn, R.S., D.G. Grier, G.J. McCarthy, R.B. Peterson, Rietveld quantitative Xray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials, Powder Diffr. 15(3), 2000, 163-172.

4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΤΠ ΚΑΙ ΙΤ

Ο σχεδιασμός έγινε με στόχο την παραγωγή ελαφρού προϊόντος με μεγάλη αντοχή από τις τέφρες από την καύση του λιγνίτη. Για την πραγματοποίηση της διεργασίας θα χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη μίγματα ΤΠ και ΙΤ, ώστε να αποφασιστεί η κατάλληλη αναλογία για το βέλτιστο προϊόν.

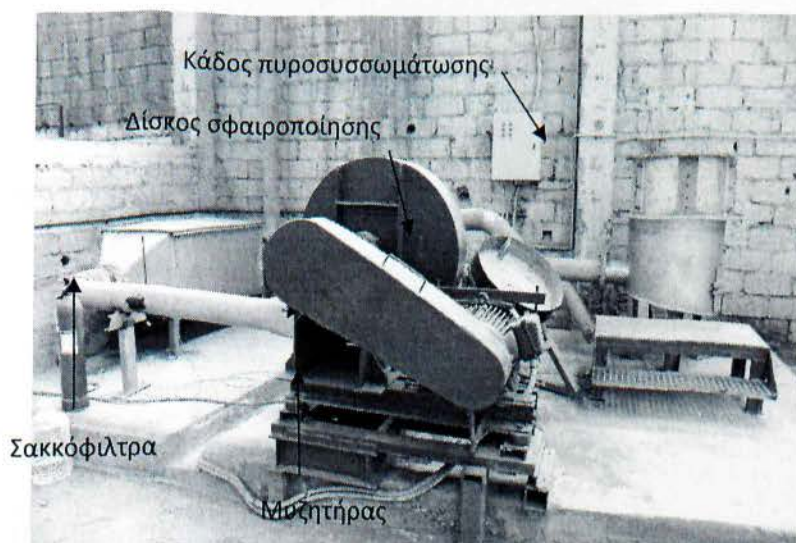
Η διεργασία που θα πραγματοποιηθεί είναι η πυροσυσσωμάτωση ύστερα από σφαιροποίηση της πρώτης ύλης. Η διεργασία αυτή επιλέχτηκε με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού, όπου οι σημαντικότερες από αυτές είναι οι εξής:

- Η περιεχόμενη υγρασία(30-40%) στην ΤΠ η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό μέσο κατά την σφαιροποίηση.
- Το λεπτόκοκκο υλικό της ΙΤ όπου βοηθάει στο σχηματισμό πελλετών.
- Η περιεκτικότητα σε άνθρακα που είναι απαραίτητη για την καύση και την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών για να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση.
- Η παραγωγή αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες από την διάσπαση χημικών ενώσεων.

Μετά το πέρας των δοκιμών πυροσυσσωμάτωσης θα γίνει σύγκριση των μισμάτων, αλλά και των προϊόντων των ΑΗΣ, προκειμένου να ελεγχθεί η καταλληλότητά τους για χρήση σε εφαρμογές όπως η παραγωγή ελαφροσκυροδέματος.

4.1. Περιγραφή Πιλοτικής Εγκατάστασης Κάδου Πυροσυσσωμάτωσης

Η εγκατάσταση αποτελείται από δύο μέρη. Τον δίσκο πελλετοποίησης και τον κάδο της πυροσυσσωμάτωσης και βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του ΕΛΚΕΜΕ. Οι πρώτες ύλες (ΙΤ και ΤΠ) τοποθετούνται πρώτα σε ένα πάγκο προετοιμασίας, όπου γίνονται και τα μίγματα ύστερα από ζύγιση. Στην **Εικόνα 4.1.** φαίνεται η εγκατάσταση μαζί με όλα τα λειτουργικά της στοιχεία.



Εικόνα 4.1. Εγκατάσταση πυροσυσσωμάτωσης.

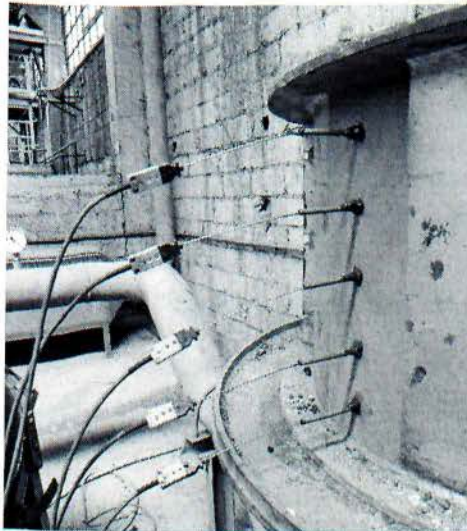
Από τον πάγκο προετοιμασίας το υλικό φορτώνεται σε μικρές ποσότητες (~2Kg) στον περιστρεφόμενο δίσκο σφαιροποίησης ταχύτητας περιστροφής 12-15rpm, ο οποίος λειτουργεί υπό γωνία 45° (**Εικόνα 4.2**). Στον δίσκο προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα νερού με ψεκασμό για τον σχηματισμό πελλετών. Ο δίσκος είναι συνδεδεμένος με ένα ροοστάτη, ο οποίος επιτρέπει μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής ανάλογα με τις συνθήκες του μίγματος (υγρασία, κοκκομετρία, ποσότητα υλικού). Μετά το απαιτούμενο χρονικό διάστημα για την ολοκλήρωση της σφαιροποίησης, τα σφαιρίδια επιθυμητής διαμέτρου φορτώνονται στον κάδο. **Εικόνα 4.2.** Στο επάνω μέρος της σχηματιζόμενης κλίνης τοποθετείται ένα στρώμα ξυλάνθρακα που αναφλέγεται με καυστήρα προπανίου. Ταυτόχρονα, ξεκινάει και η λειτουργία του μυζητήρα τραβώντας τον αέρα από την σχάρα που βρίσκεται στο κάτω μέρος του κάδου. Η άντληση αέρα από το κάτω μέρος του κάδου, που είναι και η κινητήρια δύναμη της διεργασίας, δημιουργεί συνθήκες υποπίεσης στην αεροδιαπερατή κλίνη σφαιριδίων. Ο αέρας αυτός οδηγείται, μέσω του αγωγού απαερίων που είναι συνδεδεμένος με το κάτω μέρος του κάδου, στα σακκόφιλτρα και κατόπιν στην ατμόσφαιρα. Ένα μετρητής πίεσης είναι εγκατεστημένος στο κάτω

μέρος του κάδου για την καταγραφή των συνθηκών υποπίεσης. Η εγκατάσταση περιλαμβάνει και μια βαλβίδα μέσω της οποίας μπορεί να ρυθμιστεί η υποπίεση στον κάδο μέσω του ρυθμού ροής του διερχόμενου αέρα. Για τον περιορισμό απωλειών θερμότητας κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, το εσωτερικό τοίχωμα του κάδου είναι μονωμένο με πυρότουβλα, τα οποία δεν επηρεάζονται από τις υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 4.2. Περιστρεφόμενος δίσκος πελλετοποίησης.

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκαν έξι θερμοστοιχεία τύπου K. Τα πέντε πρώτα τοποθετήθηκαν καθ' ύψος στον κάδο, με τρόπο ώστε να μπορεί να μετρηθεί η θερμοκρασία των πελλετών κατά την πυροσυσσωμάτωση. **Εικόνα 4.3.** Το έκτο τοποθετήθηκε στον αγωγό πριν από τα σακόφιλτρα για να μετράται η θερμοκρασία των απαερίων. **Εικόνα 4.4.** Τα θερμοστοιχεία συνδέθηκαν με καταγραφικό (**Εικόνα 4.5.**) στο οποίο φαίνεται η ένδειξη της θερμοκρασίας και αποθηκεύεται. Για την προστασία των θερμοστοιχείων από το μέτωπο της φωτιάς κατά την πυροσυσσωμάτωση χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικές θήκες.



Εικόνα 4.3. Θερμοστοιχεία στον κάδο πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 4.4. Θερμοστοιχείο για την μέτρηση των αερίων.



Εικόνα 4.5. Καταγραφικό θερμοκρασιών.

4.2. Πειραματική Διαδικασία

Για την υλοποίηση των δοκιμών απαιτείται η κατάλληλη προετοιμασία των πρώτων υλών. Μετά την συλλογή τους από τον τόπο παραγωγής αναμιγνύονται, μετασχηματίζονται σε σφαιρίδια και φορτώνονται στον κάδο όπου ξεκινάει η πυροσυσσωμάτωση. Στη συνέχεια γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων των δοκιμών (θερμοκρασία – χρόνος).

4.2.1. Σχεδιασμός Μιγμάτων

Για τις δοκιμές σφαιροποίησης και πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιείται σχεδιασμός μιγμάτων με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας ΤΠ και ΙΤ, με στόχο την παραγωγή του βέλτιστου υλικού ως ελαφροαδρανές. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται και περιεκτικότητα σε άνθρακα, ο οποίος είναι το κύριο καύσιμο της διεργασίας. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα καθορίζει την άνοδο της θερμοκρασίας και παρέχει την ποσότητα θερμότητας για να πραγματοποιηθεί η διεργασία, δηλαδή την μετατροπή του μίγματος σε σκληρυμένο και πορώδες υλικό.

Πίνακας 4.1. Σύσταση (%κ.β.) μιγμάτων Α' υλών για δοκιμές
Πυροσυσσωμάτωσης.

Συμβολισμός Μείγματος	Προέλευση Α' υλών	Τέφρα Τεφρολεκάνης	Ιπτάμενη τέφρα
ΜΜεγ1	Μεγαλόπολη	90	10
ΜΠ1	Πτολεμαΐδα	55	45
ΜΠ2	Πτολεμαΐδα	75	25
ΜΠ3	Πτολεμαΐδα	90	10
ΜΚ1	Καρδιά	55	45
ΜΚ2	Καρδιά	75	25
ΜΚ3	Καρδιά	90	10
ΜΜελ1	Μελίτη	55	45
ΜΜελ2	Μελίτη	75	25
ΜΜελ3	Μελίτη	90	10

Μετά τον σχεδιασμό παρατηρήθηκε ότι η τέφρα πυθμένα από τον σταθμό του Μελίτη είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της πυροσυσσωματωμένη με αποτέλεσμα να μην είναι αναγκαίο οι τέφρες του Μελίτη να υποβληθούν στην διαδικασία της δημιουργίας μιγμάτων, σε πελλετοποίηση και τελικά να υποστούν

πυροσυσσωμάτωση. Ο σταθμός του Μελίτη είναι ο πιο σύγχρονος σταθμός από τους τέσσερις (Καρδιάς, Πτολεμαΐδας, Μεγαλόπολης, και μπορεί να πετυχαίνει πολύ καλύτερη καύση στον καυστήρα του, όπως φαίνεται και από την χημική ανάλυση όπου το ποσοστό άνθρακα στην ΤΠ Μελίτη είναι πολύ χαμηλότερο από τις υπόλοιπες τέφρες (§2.1.). Λόγω της καλύτερης καύσης είναι πιθανό οι συνθήκες στον πυθμένα (υγρασία, θερμοκρασία, κλπ.) να είναι κατάλληλες ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί πυροσυσσωμάτωση.

Γι' αυτό το λόγο κρίθηκε αδύνατη η πυροσυσσωμάτωση των μιγμάτων ΜΜελ1, ΜΜελ2 και ΜΜελ3. Αντί λοιπόν για την διεργασία πυροσυσσωμάτωσης θα εξεταστεί απευθείας η δυνατότητα χρησιμοποίησης πυροσυσσωματωμένων κοκκομετρικών κλασμάτων της ΤΠΜελ.

4.2.2. Προετοιμασία πρώτων υλών

Η ΙΤ, η οποία συλλέγεται σε σακκόφιλτρα από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα στις υψικαμίνους της ΔΕΗ, βρίσκεται σε ξηρή κατάσταση. Αντίθετα, η ΤΠ συλλέγεται από τους λέβητες της μονάδας με αποτέλεσμα να εμφανίζει υψηλό ποσοστό υγρασίας (30-45%).

Οι τέφρες αυτές θα χρησιμοποιούνται ακριβώς στην κατάσταση στην οποία βρίσκονται κατά την συλλογή τους από τον τόπο παραγωγής – απόρριψής τους. Δεν υφίστανται καμία προ-επεξεργασία όσον αφορά στην κοκκομετρία (άλωση) ή στην περιεχόμενη υγρασία τους (ξήρανση). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση των σταδίων της επεξεργασίας των παραπροϊόντων αυτών, κάτι το οποίο έχει άμεση συνέπεια και στο κόστος λειτουργίας μιας τέτοιας διεργασίας.

Το κύριο συνδετικό μέσο που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό σφαιριδίων είναι το νερό (υγρασία ΤΠ και προσθήκη νερού). Κατά την διάρκεια της σφαιροποίησης χρησιμοποιείται και δευτερεύον συνδετικό μέσο, ανάλογα με τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών (μέγεθος κόκκων), προκειμένου να αυξηθεί η συνεκτικότητα των σφαιριδίων [1]. Στα μίγματα με ΤΠ (υψηλού περιεχόμενου άνθρακα) το στερεό καύσιμο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της πυροσυσσωμάτωσης προσφέρεται εξ' ολοκλήρου από την ΤΠ.

Έπειτα από προκαταρκτικές δοκιμές, το βάρος κάθε μίγματος ορίστηκε στα ~20kg (επί ξηρού), σύμφωνα με την χωρητικότητα του κάδου πυροσυσσωμάτωσης. Το μείγμα με την προσθήκη υγρασίας κατά τον σχηματισμό σφαιριδίων διαμέτρου 3-10mm οδηγεί στον σχηματισμό αεροδιαπερατής κλίνης πελλετών μέσα στο κάδο επιφάνειας 0,16m² και ύψους 40cm, περίπου. Μετά την ανάμιξη, το μίγμα φορτώνεται σταδιακά στον περιστρεφόμενο δίσκο σφαιροποίησης για τον μετασχηματισμό των μιγμάτων σε σφαιρίδια.

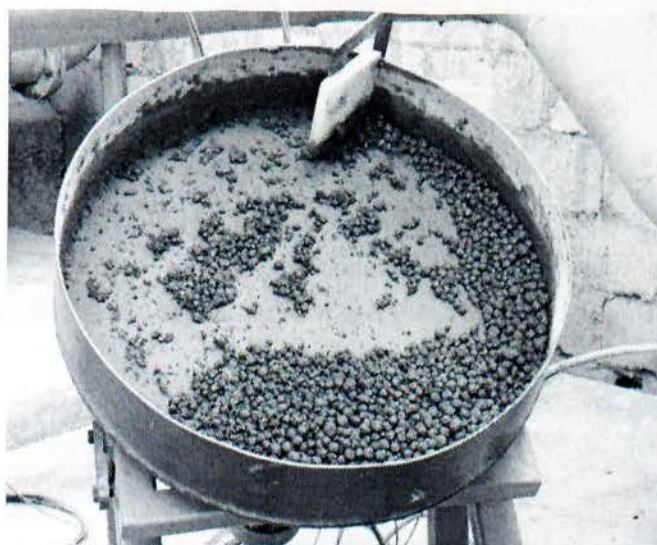
4.2.3. Σχηματισμός Σφαιριδίων

Η δημιουργία σφαιριδίων πραγματοποιείται στον περιστρεφόμενο δίσκο σφαιροποίησης. Η χωρητικότητα σε συνδυασμό με την μέγιστη δυνατότητα περιστροφής του δίσκου επιτρέπουν φορτίο μίγματος βάρους ~2kg. Όταν ολοκληρωθεί ο σχηματισμός πελλετών αυτού του φορτίου, τότε εκφορτώνεται στο κάδο πυροσυσσωμάτωσης και φορτώνεται στο δίσκο η επόμενη ποσότητα μίγματος. Για την σφαιροποίηση μίγματος ποσότητας 30kg (20kg ξηρό φορτίο + 8-10kg νερό), που απαιτείται για μια δοκιμή πυροσυσσωμάτωσης, η παραπάνω διαδικασία σφαιροποίησης επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί. Η προσθήκη νερού κατά την διάρκεια της σφαιροποίησης πραγματοποιείται με ψεκασμό για την καλύτερη διασπορά του και για την ισόποση και ισομεγέθη δημιουργία των σφαιριδίων.

Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της σφαιροποίησης φορτίου 2kg εξαρτάται από την φύση του υλικού (μέγεθος και σχήμα κόκκων) και από την υγρασία την οποία περιέχει το φορτίο κατά την εκκίνηση της διεργασίας σφαιροποίησης. Τα μίγματα τα οποία περιέχουν υψηλό ποσοστό ΤΠ απαιτούν μικρότερο χρόνο (5-8min) για τον σχηματισμό σφαιριδίων από τα μίγματα χαμηλού ποσοστού ΤΠ (8-10min). Ο μικρός χρόνος σφαιροποίησης των μιγμάτων υψηλού ποσοστού ΤΠ οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και στο μεγάλο μέγεθος των σωματιδίων. Το νερό που περιέχεται στην ΤΠ ισο-κατανέμεται σε όλο το υλικό κατά την διάρκεια της ανάμιξης των πρώτων υλών, με αποτέλεσμα τον κορεσμό όλων των κόκκων σε νερό (funicular state). Επιπλέον, το μεγάλο μέγεθος των κόκκων της ΤΠ λειτουργεί ως πυρήνας του σχηματιζόμενου σφαιριδίου, με αποτέλεσμα να παρακάμπτεται, σε μεγάλο βαθμό, το πρώτο στάδιο σχηματισμού των σφαιριδίων (σχηματισμός πυρήνα) και να απαιτείται μικρότερος χρόνος για την ολοκλήρωση της διεργασίας. Στην **Εικόνα 4.6** φαίνεται η σφαιροποίηση στον περιστρεφόμενο δίσκο μίγματος ΤΠ και ΙΤ και στην **Εικόνα 4.7** φαίνεται το σφαιροποιημένο μίγμα.



Εικόνα 4.6. Στάδιο σφαιροποίησης μινμάτων ΤΠ και ΙΤ.

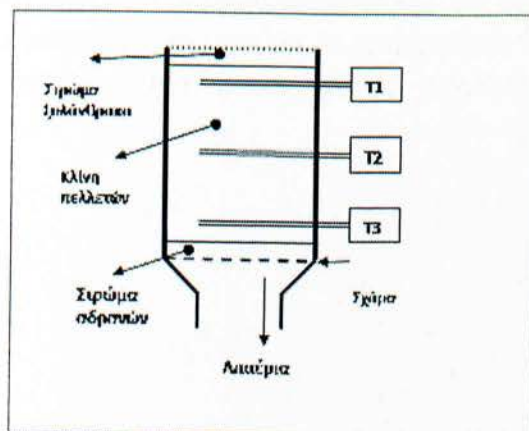


Εικόνα 4.7. Σφαιροποιημένο μίγμα.

4.2.4. Δοκιμές Πυροσυσσωμάτωσης

Μετά το πέρας της σφαιροποίησης ολόκληρης της ποσότητας του μίγματος τα σφαιρίδια φορτώνονται στον κάδο πυροσυσσωμάτωσης. Στον κάτω μέρος του κάδου έχει ήδη τοποθετηθεί ένα στρώμα περίπου 2cm αδρανών υλικών για την προστασία της σχάρας από τις υψηλές θερμοκρασίες αλλά και την συγκράτηση των σφαιριδίων μικρής διαμέτρου από το διερχόμενο αέρα (συνθήκες υποπίεσης). Τα σφαιρίδια σχηματίζουν στον κάδο μια αεροδιαπερατή κλίση ύψους ~40cm καταλαμβάνοντας το μεγαλύτερο τμήμα του κάδου.

Η ανάφλεξη του φορτίου μέσα στον κάδο πραγματοποιείται με την χρήση στερεής καύσιμης ύλης, όπως ο ξυλάνθρακας. Ένα στρώμα 3-4cm ξυλάνθρακα τοποθετείται επάνω από την κλίνη σφαιριδίων. Ο ξυλάνθρακας θραύεται σε κοκκομετρία 2-3cm ώστε να είναι εφικτός ο σχηματισμός ενός στρώματος πάχους 3-4cm. Η ανάφλεξη του στρώματος του ξυλάνθρακα γίνεται με χρήση φλόγιστρου, ενώ ταυτόχρονα ξεκινάει η λειτουργία του μυζητήρα για την άντληση αέρα μέσα από τον κάδο και την δημιουργία υποπίεσης. Το ρεύμα του διερχόμενου αέρα, λόγω της υποπίεσης μέσα στον κάδο, διατηρεί το μέτωπο της φλόγας που έχει σχηματιστεί στο στρώμα ξυλάνθρακα στο επάνω μέρος του κάδου, μετατοπίζοντάς το προς τα κάτω.



Εικόνα 4.8. Σχηματικό διάγραμμα φορτωμένου κάδου πυροσυσσωμάτωσης.

Στην **Εικόνα 4.8** φαίνεται σχηματικά ο κάδος στο εσωτερικό του κατά την εκκίνηση της πυροσυσσωμάτωσης. Στην **Εικόνα 4.9** φαίνεται το ζώνης καύσης που δημιουργείται στο επάνω μέρος από την ανάφλεξη του στρώματος ξυλάνθρακα.



Εικόνα 4.9. Δημιουργία μετώπου φλόγας στο επάνω μέρος του φορτωμένου κάδου.

Η ζώνη καύσης, μετατοπίζεται προς τα κάτω προκαλώντας την καύση του άνθρακα των πελλετών. Η διεργασία συνεχίζεται μέχρι την μετατόπιση της ζώνης καύσης στο κατώτατο στρώμα των σφαιριδίων-πελλετών (πάνω από το στρώμα των αδρανών). Το σύνολο των δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε ήπιες συνθήκες υποπίεσης 35-40mbar. Η επιλογή χαμηλής υποπίεσης έγινε με σκοπό να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο ρυθμός καύσης των μιγμάτων, επειδή υψηλοί ρυθμοί καύσης δεν ευνοούν την δημιουργία πορώδους στο τελικό προϊόν [4]. Μετά το πέρας της διεργασίας, χρειάζεται ένα χρονικό διάστημα >5-6 ώρες για να επανέλθει η πυροσυσσωματωμένη, πλέον, κλίνη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την διάρκεια της ψύξης η κλίνη των σφαιριδίων αποκτά και τις τελικές αντοχές της. Για την σκλήρυνση του υλικού απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες > 1000°C [4,5] ενώ για την πορώδη δομή η παραγωγή και κατακράτηση αερίων στο εσωτερικό του σφαιριδίου.

4.3. Βιβλιογραφία

- [1] C.L. Verna, S.K. Handa, S.K. Jain and R.K. Yadav, Techno-commercial perspective study for sintered fly ash light-weight aggregates in India, *Construction and Building Materials*, 12 (1998) 341-346.
- [2] G. Baykal and A.G. Doven, Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results *Resources, Conservation and Recycling*, 30 (2000) 59-77.
- [3] K.I. Harikrishnan and K. Ramamurthy, Influence of pelletization process on the properties of fly ash particles, *Waste Management*, 26 (2006) 846-852.
- [4] R.H. Tupkary (2nd ed.), *Introduction to Modern Iron Making*. Delhi: Khana Publishers Delhi (1985).
- [5] J.M. Bijen, Manufacturing processes of artificial lightweight aggregates from fly ash, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 8 (1986) 191-199.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Το προϊόν της πυροσυσσωμάτωσης μιγμάτων ΤΠ και ΙΤ παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.1**, μέσα στον κάδο, και στην **Εικόνα 5.2** μετά την μεταφορά από την εγκατάσταση. Βασική παράμετρος για την αξιολόγηση των δοκιμών πυροσυσσωμάτωσης είναι η καταγραφή της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια (χρόνος) της δοκιμής και η άμεση συσχέτιση της με την ποιότητα του προϊόντος (συνοχή, σκλήρυνση, βάρος).



Εικόνα 5.1. Πυροσυσσωμάτωση μέσα στον κάδο



Εικόνα 5.2. Κέικ μετά την μεταφορά από την εγκατάσταση

Για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων όλων των πυροσυσσωματωμένων μιγμάτων (1η και 2η σειρά μιγμάτων) πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις, ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων με XRD και μορφολογική ανάλυση με στερεοσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φυσικών του ιδιοτήτων (πορώδες, υδατοαπορροφητικότητα, φαινόμενη πυκνότητα) των προϊόντων πυροσυσσωμάτωσης κάθε μίγματος για τον χαρακτηρισμό τους ως ελαφροαδρανών.

Για την τέφρα του Μελίτη πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση και χρησιμοποιήθηκαν για τα κλάσματα 4-8mm, 8-10mm και >10mm όπου ήταν και τα κλάσματα που ήταν ολοκληρωτικά πυροσυσσωματωμένα. Στις **Εικόνες 5.3** και **5.4** φαίνονται τα πυροσυσσωματωμένα τμήματα της ΤΠΜελ.



Εικόνα 5.3. Αποξηραμένο δείγμα
ΤΠΜελ (<8mm)



Εικόνα 5.4. Αποξηραμένο δείγμα
ΤΠΜελ (>8mm)

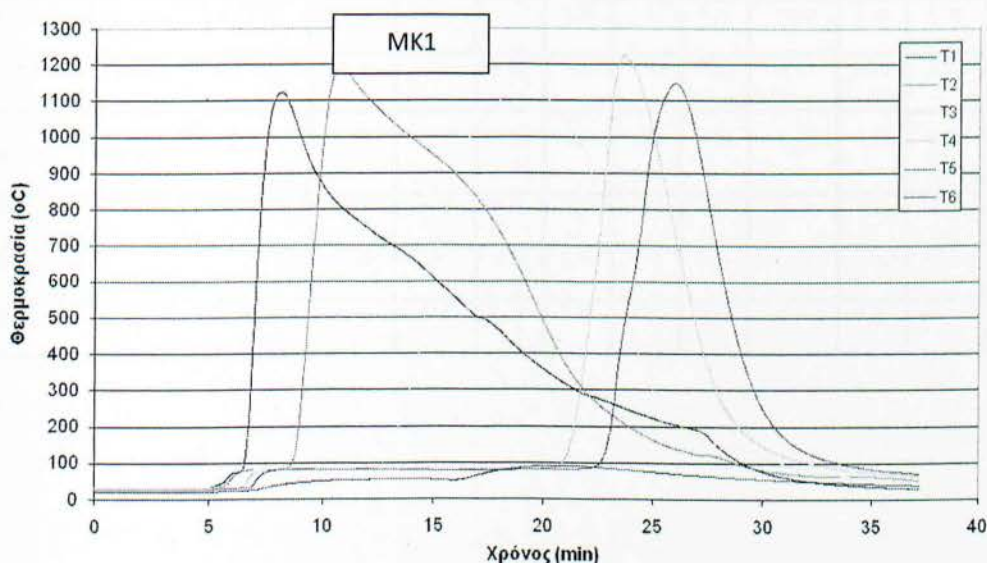
5.1. Αποτελέσματα Πιλοτικών Δοκιμών Πυροσυσσωμάτωσης

Η διαφοροποίηση των πυροσυσσωματωμένων μιγμάτων διαφορετικών αναλογιών ΤΠ και ΙΤ αφορά στην έκταση και στην ένταση της πυροσυσσωμάτωσης, κυρίως εξ' αιτίας του διαφορετικού ποσοστού καυσίμου (περιεχόμενος άνθρακας ΤΠ) που περιέχεται σε αυτά. Το ποσοστό περιεχόμενου άνθρακα είναι σημαντικός παράγοντας για την εξέλιξη την πυροσυσσωμάτωσης, καθώς καθορίζει την θερμοκρασία της διεργασίας, και συνεπώς την επιτυχημένη ολοκλήρωσή της (>1000°C). Επιπλέον, η παραγωγή CO₂ από την καύση του άνθρακα (και την διάσπαση ανθρακικών) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες στον σχηματισμό πορώδους δομής στο πυροσυσσωματωμένο προϊόν. Κατά συνέπεια, η ποιότητα του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από το ποσοστό του άνθρακα που περιέχει το μίγμα.

Άλλος ένας σημαντικός παράγοντας είναι η χημική σύσταση. Η περιεκτικότητα στα διάφορα στοιχεία επηρεάζει την ποιότητα του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος ως προς τις φυσικές του ιδιότητες και την αντοχή του.

Κατά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, η καταγραφή των θερμοκρασιών έγινε με θερμοστοιχεία τύπου Κ. Η καταγραφή λάμβανε χώρα καθ' όλη την διάρκεια της δοκιμής. Ξεκίνησε αμέσως μετά την έναυση των ξυλανθράκων και ολοκληρώθηκε αφού η θερμοκρασία στο τελευταίο θερμοστοιχείο έπεσε κάτω από τους 200 °C. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της καταγραφής των θερμοκρασιών συναρτήσε του χρόνου, ορίζεται στους 1000°C η κατώτατη θερμοκρασία, στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί πυροσυσσωμάτωση των μιγμάτων των λιγνιτικών τεφρών [1,2,3]. Σύμφωνα με το κατώτατο θερμοκρασιακό όριο των 1000°C, μπορεί να προσδιοριστεί η έκταση της πυροσυσσωμάτωσης από τον υπολογισμό της περιοχής που ορίζεται από την καμπύλη θερμοκρασίας - χρόνου και το κατώτατο θερμοκρασιακό όριο της πυροσυσσωμάτωσης [1,3].

Ενδεικτικά, στην **Εικόνα 5.5** φαίνεται ένα διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου από την δοκιμή πυροσυσσώματωσης του μίγματος MK2. Όλες οι θερμοκρασίες φαίνεται να ξεπερνούν τους 1100°C. Επίσης, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του μίγματος σε άνθρακα (~6,5% C), είναι αρκετή για να μπορέσει το μίγμα να ξεπεράσει τους 1000°C. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσώματωση. Η θερμοκρασία T6 είναι η θερμοκρασία που έχουν τα απαέρια πριν από τα σακκόφιλτρα και μετά τον μυζητήρα. Ο μέσος συνολικός χρόνος περάτωσης της διεργασίας είναι 30 min.



Εικόνα 5.5 Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου από δοκιμή πυροσυσσώματωσης.

5.2. Χημική Σύσταση

Οι χημικές αναλύσεις έγιναν με την ίδια μέθοδο που έγιναν και αυτές των πρώτων υλών. Δεν περιμένουμε διαφορές στην χημική σύσταση πέραν από την περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) και θείο (S). Για τον λόγο αυτό, θα λειτουργήσει αυτή η χημική ανάλυση και σαν επιβεβαίωση της πρώτης. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον **πίνακα 5.1.**, όπου δίνεται η κατά βάρος περιεκτικότητα στα στοιχεία, και στον **πίνακα 5.2.**, όπου δίνεται η κατά βάρος περιεκτικότητα σε οξείδια.

Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης: στοιχεία (% κ.β.)

Περιγραφή	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Ti	Cr	Si
ΜΚ1 (Προϊόντα έψησης ΙΤΚ & ΤΠΚ)	8,97	21,58	4,00	1,17	2,48	0,29	<0,02	0,27	0,03	11,91
ΜΚ2 (Προϊόντα έψησης ΙΤΚ & ΤΠΚ)	9,22	19,23	3,87	1,20	2,14	0,34	<0,02	0,28	0,03	12,62
ΜΚ3 (Προϊόντα έψησης ΙΤΚ & ΤΠΚ)	8,30	21,40	3,92	1,16	2,18	0,38	<0,02	0,64	0,03	15,71
ΜΠ1 (Προϊόντα έψησης ΙΤΠ & ΤΠΠ)	10,53	20,75	4,13	1,20	2,00	0,26	<0,02	0,34	0,02	14,42
ΜΠ2 (Προϊόντα έψησης ΙΤΠ & ΤΠΠ)	11,19	17,91	4,17	1,29	1,87	0,30	<0,02	0,35	0,03	15,05
ΜΠ3 (Προϊόντα έψησης ΙΤΠ & ΤΠΠ)	11,96	15,28	3,98	1,33	1,84	0,28	<0,02	0,36	0,02	17,85
Μμεγ1(Α) (Προϊόντα έψησης ΙΤΜεγ(Α) & ΤΠΜεγ(Α))	10,79	13,15	6,26	1,80	1,73	0,35	<0,02	0,33	0,03	20,87
ΤΠΜελ 4-8mm	11,63	3,74	7,04	2,28	1,64	0,62	<0,02	0,37	<0,02	21,50
ΤΠΜελ 8-10mm	11,86	3,96	6,13	2,33	1,72	0,68	<0,02	0,38	<0,02	23,48
ΤΠΜελ >10mm	11,64	3,89	6,20	2,43	1,71	0,72	<0,02	0,36	<0,02	22,63

Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης: οξείδια (% κ.β.)

Δείγμα	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	MnO	ZnO	Α.Π.	Σύνολο
ΜΚ1	16,95	30,21	5,71	1,41	4,13	0,39	<0,05	0,44	0,04	25,52	0,29	1,14	4,19	0,00	90,43
ΜΚ2	17,41	26,92	5,53	1,44	3,57	0,45	<0,05	0,47	0,04	27,04	0,24	0,91	3,18	0,20	87,41
ΜΚ3	15,68	29,96	5,59	1,40	3,63	0,51	<0,05	1,06	0,04	33,66	0,07	1,18	3,94	0,30	97,02
ΜΠ1	19,89	29,05	5,90	1,45	3,33	0,35	<0,05	0,57	0,03	30,90	0,25	1,01	3,44	0,00	96,17
ΜΠ2	21,14	25,07	5,95	1,56	3,11	0,41	<0,05	0,58	0,04	32,25	0,31	1,19	4,29	1,60	97,50
ΜΠ3	22,59	21,39	5,69	1,61	3,07	0,38	<0,05	0,60	0,03	38,25	0,22	0,94	3,36	0,50	98,62
ΜΜεγ1	19,38	16,41	8,94	2,16	2,89	0,48	<0,05	0,54	0,04	44,72	0,18	0,76	2,39	1,10	99,98
ΤΠΜελ (4-8mm)	21,97	5,24	10,06	2,75	2,73	0,83	<0,05	0,61	<0,03	46,07	0,22	0,91	2,80	5,20	99,40
ΤΠΜελ (8-10mm)	22,40	5,54	8,76	2,81	2,86	0,92	<0,05	0,64	<0,03	50,31	0,21	0,89	2,74	0,70	98,79
ΤΠΜελ (>10mm)	21,99	5,44	8,86	2,93	2,85	0,97	<0,05	0,61	<0,03	48,49	0,20	0,86	2,82	0,00	96,00

Παρατηρούμε ότι λόγω καύσης του άνθρακα, δεν υπάρχει ίχνος αυτού στα προϊόντα της πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό ισχύει ακόμα και στα προϊόντα του Μελίτη που δεν υπέστησαν καμία διεργασία παρά μόνο τον διαχωρισμό σε κλάσματα και την επιλογή από αυτά των 4-8mm, 8-10mm και >10mm. Στην ανάλυση πρώτων υλών στην τέφρα πυθμένα του Μελίτη φαίνεται ότι η περιεκτικότητά του σε άνθρακα ήταν 3,2% και είναι προφανές ότι αυτή η ποσότητα άνθρακα συγκεντρώνεται στο ποσοστό της τέφρας που δεν πυροσυσσωματώθηκε. Χωρίζοντάς το σε κλάσματα και κρατώντας το κλάσμα που ήταν πυροσυσσωματωμένο, ταυτόχρονα αυτό το κλάσμα ήταν και αυτό στο οποίο ο άνθρακας έχει καεί.

Η χημική σύσταση των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων αντιστοιχεί στις ά' ύλες από τις οποίες αποτελούνται τα μείγματα προς πυροσυσσωμάτωση. Τα μείγματα MK1-MK3 παρουσιάζουν ποσοστό CaO μεταξύ 26-31% και ποσοστό SiO₂ μεταξύ 25-34%. Τα μείγματα ΜΠ1-ΜΠ3 παρουσιάζουν ποσοστό CaO μεταξύ 21-29% και ποσοστό SiO₂ μεταξύ 30-39%. Το μείγμα ΜΜεγ1 παρουσιάζει ποσοστό CaO περίπου ~18% και ποσοστό SiO₂ περίπου 45%. Τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα ΤΠΜελ παρουσιάζουν ποσοστό CaO μεταξύ 5-6% και ποσοστό SiO₂ μεταξύ 46-51%.

Κατά την αύξηση του ποσοστού τέφρας τεφρολεκάνης από το μείγμα MK1 μέχρι το MK3 παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ποσοστού SiO₂ και, αντίθετα μείωση του ποσοστού CaO (με εξαίρεση το MK3). Ανάλογο φαινόμενο παρουσιάζεται και στα μείγματα ΜΠ1-ΜΠ3. Αιτία αυτού του φαινομένου είναι η χαμηλότερη περιεκτικότητα CaO των τεφρών τεφρολεκάνης ΤΠΚ και ΤΠΠ σε σχέση με τις αντίστοιχες ιπτάμενες τέφρες ΙΤΚ και ΙΤΠ.

Στα πυροσυσσωματωμένα μίγματα είναι επίσης απών και το θείο (S). Αυτό συνεπάγεται στο ότι μέχρι τις θερμοκρασίες που πραγματοποιείται η πυροσυσσωμάτωση, γίνονται και οι διασπάσεις των περισσότερων θεικών ενώσεων.

5.3. Ορυκτολογικές Αναλύσεις με Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD)

Στους Πίνακες 5.3 και 5.4 φαίνονται οι ορυκτολογικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν στα προϊόντα της πυροσυσσωμάτωσης. Οι φάσεις σε όλα τα μίγματα είναι κατά κύριο λόγο ίδιες, εκτός των προϊόντων από τον Μελίτη. Η μεταβολή του περιεχόμενου άνθρακα της ΤΠ δεν επηρεάζει την ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων της πυροσυσσωμάτωσης.

Πίνακας 5.3. Προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης μειγμάτων τεφρών τεφρολεκάνης και ιπτάμενων τεφρών, των ΑΗΣ Μεγαλόπολης, Καρδιάς και Πτολεμαΐδας.

Δείγμα/Φάσεις	ΜΜεγ1	ΜΚ1	ΜΚ2	ΜΚ3	ΜΡ1	ΜΡ2	ΜΡ3
Άμορφο	37	36	32	41	36	37	44
Ανοδρίτης	i	1	1.5	1	1.5	1	1
Γκελενίτης	3	27	17	16	20	9	4
Πυριτικό διασβέστιο	1	5	5	6	7	7	2.5
Μπαουνμλλερίτης	1	i	2	2	1	1	1.5
Ασβέστης	-	-	-	1	i	i	-
Διοψίδιος	15	6	10.5	5	5	5	5
Αιματίτης	i	i	-	-	-	-	-
Μαγκεμίτης	2	-	1	1	1	1	1
Πλαγιόκλαστα	36	22	25	21,5	26	34	38
Πορτλανδίτης	-	-	-	1,5	i	1	-
Χαλαζίας	4,5	2,5	6	4	2,5	3,5	3
Σύνολο	99,5	99,5	100	100	100	99,5	100

Πίνακας 5.4. Τέφρες τεφρολεκάνης από τους καυστήρες του ΑΗΣ Μελίτη.

Δείγμα/Φάσεις	TPMel 4-8mm	TPMel 8-10mm	TPMel >10mm
Άμορφο	56	58	56
Αιματίτης	1,5	i	i
Ερκονίτης	7	8	7
Μουλλίτης	3,5	3	4
Πλαγιόκλαστα	22	22	24
Χαλαζίας	10	9	9
Σύνολο	100	100	100

i = ίχνη

Στον **Πίνακα 5.3** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων των πυροσυσσωματωμένων μειγμάτων. Το ποσοστό της άμορφης φάσης έχει μειωθεί, ιδιαίτερα σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό των τεφρών τεφρολεκάνης. Οι σημαντικότερες κρυσταλλικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο γκελενίτης και ο ανορθίτης (πλαγιόκλαστα). Παρατηρείται ότι η αύξηση της μίας φάσης, από ένα μείγμα σε άλλο, οδηγεί σε μείωση της έτερης φάσης. Αυτό οφείλεται στην διαφοροποίηση που παρουσιάζει η χημική σύσταση των μειγμάτων και συγκεκριμένα στην μεταβολή των ποσοστών SiO₂ και CaO.

Στον **Πίνακα 5.4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των τριών κοκκομετρικών κλασμάτων της τέφρας τεφρολεκάνης ΤΠΜελ (σε

πυροσυσσωματωμένη μορφή). Και τα τρία κλάσματα έχουν υψηλό ποσοστό άμορφης φάσης 56-58%, ενώ η κύρια κρυσταλλική φάση είναι ο ανορθίτης (πλαγιόκλαστα).

5.4. Χαρακτηρισμός δομής μέσω Στερεοσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

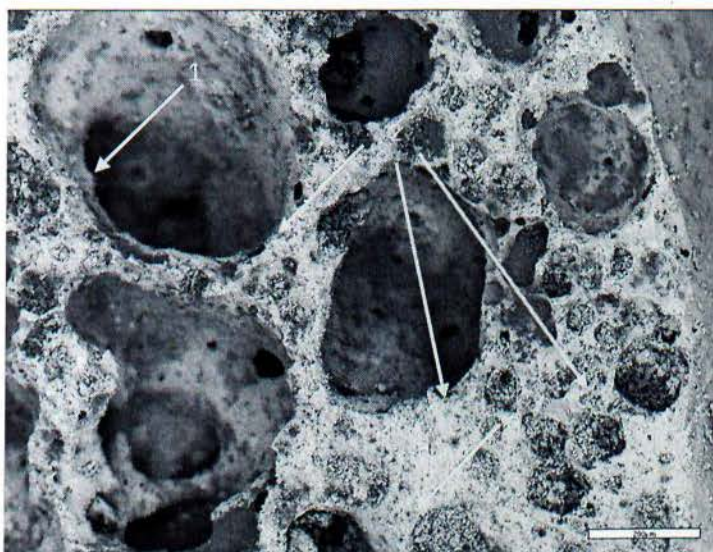
Η μορφολογική εξέταση των πυροσυσσωματωμένων σφαιριδίων έγινε με στερεοσκόπιο. Στην **Εικόνα 5.6** φαίνεται η πορώδης δομή στο εσωτερικό του πυροσυσσωματωμένου σφαιριδίου και η εξωτερική επικάλυψη από τον σχηματισμό υαλώδους φάσης.



Εικόνα 5.6. Άποψη πυροσυσσωματωμένου σωματιδίου σε στερεοσκόπιο.

Το σκούρο γκρι στο εσωτερικό τμήμα οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη μαγνητίτη, ενώ το κόκκινο χρώμα που παρατηρείται στην εξωτερική επικάλυψη της πελλέτας οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη αιματίτη. Ο μαγνητίτης σχηματίζεται, πιθανότατα, λόγω των τοπικά αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό του σφαιριδίου εξ' αιτίας της σχηματιζόμενης υαλώδους επικάλυψης. Φαίνεται επίσης το έντονο πορώδες του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος.

Με την βοήθεια του SEM μελετήθηκε σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το εσωτερικό των πυροσυσσωμάτων. Στην **Εικόνα 5.7**, μπορούν να διακριθούν τρεις διαφορετικές περιοχές. Η περιοχή 3 αποτελείται από συμπαγές υλικό που προήλθε, πιθανότατα, από την ψύξη ρευστού υλικού και καταλήγει στον σχηματισμό άμορφης-υαλώδους φάσης, ενώ οι περιοχές 1 και 2 από πορώδες. Στην περιοχή 2 φαίνεται το μικροπορώδες το οποίο οφείλεται πιθανότατα στον σχηματισμό μικροκρυσταλλικού υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωση, ενώ στην περιοχή 1 φαίνεται το ανοιχτό πορώδες που οφείλεται στην διαφυγή αερίων κατά την πυροσυσσωμάτωση.



Εικόνα 5.7. Πυροσυσσωματωμένο σφαιρίδιο.

5.5. Φυσικές Ιδιότητες

Για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων όλων των πυροσυσσωματωμένων μιγμάτων, όσον αφορά στην χρήση τους ως ελαφροαδρανών υλικών, μετρήθηκαν οι εξής φυσικές ιδιότητες:

- 1) πορώδες (%)
- 2) φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)
- 3) υδατοαπορροφητικότητα (%)

Για τις ανάγκες των μετρήσεων, έγινε θραύση του υλικού σε κοκκομετρία 8-16mm. Βάσει του ASTM C373 – 88 [5], τα δείγματα υποβλήθηκαν σε βρασμό για 5 ώρες και έπειτα διατηρήθηκαν μέσα σε νερό για 24 ώρες. Μετά τις 24 ώρες διατήρησης στο νερό μετρήθηκε το βάρος κάθε δείγματος: α) μέσα στο νερό (S), β) κορεσμένο σε νερό (M), και γ) μετά από ξήρανση στους 110°C (D). Οι εξισώσεις βάσει των οποίων υπολογίστηκαν οι παραπάνω φυσικές ιδιότητες είναι οι εξής:

$$V = M - S \quad (5.1.)$$

Όπου V είναι ο εξωτερικός όγκος σε cm^3 (θεώρηση ότι 1cm^3 νερού ισούται με 1g)

$$P = [(M-D)/V] \times 100 \quad (5.2.)$$

Όπου P το πορώδες (%).

$$A = [(M-D)/D] \times 100 \quad (5.3.)$$

Όπου Α η υδατοαπορροφητικότητα (%)

$$B = D/V \quad (5.4.)$$

Όπου Β είναι η φαινόμενη πυκνότητα (g/cm³)

Στους **Πίνακες 5.5-5.7.** φαίνονται οι μετρήσεις του πορώδους, της υδατοαπορροφητικότητας και της φαινόμενης πυκνότητας, αντίστοιχα, των πυροσυσσωματωμένων μιγμάτων ΜΜεγ(Α), ΜΜελ και ΜΚ2. Στα υπόλοιπα μίγματα δεν μπόρεσαν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις διότι θρυμματίστηκαν κατά την διάρκεια του βρασμού. Επίσης, στον **Πίνακα 5.8.** μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες εμπορικού προϊόντος φυσικής κίσηρης.

Πίνακας 5.5. Φυσικές ιδιότητες πυροσυσσωματωμένων προϊόντων δοκιμής ΜΜεγ(Α).

ΔΕΙΓΜΑ	No	M (gr)	S (gr)	D (gr)	POROSITY (%)	WATER ABSORPTION(%)	SPECIFIC GRAVITY	BULK DENSITY (gr/cm ³)
ΜΜεγ1(Α)	1	2,9	1,1	1,76	63,3	64,77	2,67	0,98
ΜΜεγ1(Α)	2	2,44	0,78	1,48	57,8	64,86	2,11	0,89
ΜΜεγ1(Α)	3	2,83	0,89	1,65	60,8	71,52	2,17	0,85
ΜΜεγ1(Α)	4	1,46	0,42	0,88	55,8	65,91	1,91	0,85
ΜΜεγ1(Α)	5	2,52	0,81	1,48	60,8	70,27	2,21	0,87
AVERAGE					59,7	67,47	2,21	0,89

Πίνακας 5.6. Φυσικές ιδιότητες πυροσυσσωματωμένων προϊόντων ΜΜελ.

ΔΕΙΓΜΑ	No	M (gr)	S (gr)	D (gr)	POROSITY (%)	WATER ABSORPTION(%)	SPECIFIC GRAVITY	BULK DENSITY (gr/cm ³)
ΜΜελ	1	3,26	0,26	2,15	37,0	51,63	1,14	0,72
ΜΜελ	2	3,71	0,85	2,69	35,7	37,92	1,46	0,94
ΜΜελ	3	1,81	0,08	1,21	34,7	49,59	1,07	0,7
ΜΜελ	4	4,27	0,6	3,2	29,2	33,44	1,23	0,87
ΜΜελ	5	1,44	0,27	0,89	47,0	61,80	1,44	0,76
AVERAGE					36,7	46,87	1,27	0,8

Πίνακας 5.7. Φυσικές ιδιότητες πυροσυσσωματωμένων προϊόντων ΜΚ2.

ΔΕΙΓΜΑ	No	M (gr)	S (gr)	D (gr)	POROSITY (%)	WATER ABSORPTION(%)	SPECIFIC GRAVITY	BULK DENSITY (gr/cm ³)
ΜΚ2	1	0,68	0,29	0,53	38,5	28,30	2,21	1,36
ΜΚ2	2	0,62	0,31	0,51	35,5	21,57	2,55	1,65
ΜΚ2	3	0,53	0,24	0,4	44,8	32,50	2,50	1,38
ΜΚ2	4	0,68	0,29	0,5	46,2	36,00	2,38	1,28
ΜΚ2	5	1,01	0,5	0,76	49,0	32,89	2,92	1,49
AVERAGE					42,8	30,25	2,51	1,43

Πίνακας 5.8. Φυσικές ιδιότητες εμπορικού προϊόντος φυσικής κίσηρης.

ΔΕΙΓΜΑ	No	M (gr)	S (gr)	D (gr)	POROSITY (%)	WATER ABSORPTION(%)	SPECIFIC GRAVITY	BULK DENSITY (gr/cm ³)
ΕΜΠΟΡΙΚΟ	1	2,27	0,85	1,5	54,2	51,33	2,31	1,06
ΕΜΠΟΡΙΚΟ	2	2,85	1,21	2,02	50,6	41,09	2,49	1,23
ΕΜΠΟΡΙΚΟ	3	2,98	1,27	2,23	43,9	33,63	2,32	1,30
ΕΜΠΟΡΙΚΟ	4	1,79	0,65	1,17	54,4	52,99	2,25	1,03
ΕΜΠΟΡΙΚΟ	5	1,7	0,54	1,16	46,6	46,55	1,87	1,00
AVERAGE					49,9	45,12	2,25	1,12

Τα δείγματα ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ παρουσιάζουν χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα (χαμηλότερη από 1g/cm³) ενώ το δείγμα ΜΜεγ1 παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας από το δείγμα ΤΠΜελ. Αντίθετα, το ΜΚ2 εμφανίζει υψηλή φαινόμενη πυκνότητα (εμφανώς μεγαλύτερη από 1g/cm³), χαμηλότερο ποσοστό υδατοαπορροφητικότητας από ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ και χαμηλότερο ποσοστό πορώδους από ΜΜεγ1.

Φαινόμενης πυκνότητας σωρού

Η μέτρηση της φαινόμενης πυκνότητας σωρού των αδρανών υλικών (πυροσυσσωματωμένων υλικών) πραγματοποιήθηκε με βάση το ASTM29M-7 [1]. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα των δύο αδρανών υλικών, όπως επίσης και τα ανώτατα επιτρεπόμενα όρια φαινόμενης πυκνότητας ελαφροαδρανών υλικών βάσει ASTM 330 & 332, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9. Αποτελέσματα μετρήσεων φαινόμενης πυκνότητας σωρού και σύγκριση με τα ανώτατα όρια πυκνότητας ελαφροαδρανών υλικών βάσει προτύπων ASTM.

Κοκκομετρική ποιότητα (mm)	Φαινόμενη πυκνότητα σωρού (kg/m ³)						Ανώτατο όριο πυκνότητας (ASTM 330 &332)
	ΜΜεγ1	ΜΚ2	ΜΚ3	ΜΠ2	ΜΠ3	ΤΠΜελ >8mm	
0-8	790	973	1023	855	717	649	1120
8-16	393	510	659	563	473	370	880

Από τον Πίνακα 5.9 φαίνεται ότι η τιμή της φαινόμενης πυκνότητας σωρού για τα κοκκομετρικά κλάσματα είναι σαφώς χαμηλότερη των επιτρεπόμενων ορίων που

ορίζονται από τα συγκεκριμένα πρότυπα. Επομένως, βάσει των συγκεκριμένων προτύπων μπορούν να χαρακτηριστούν ως ελαφροβαρή ανδρανή υλικά.

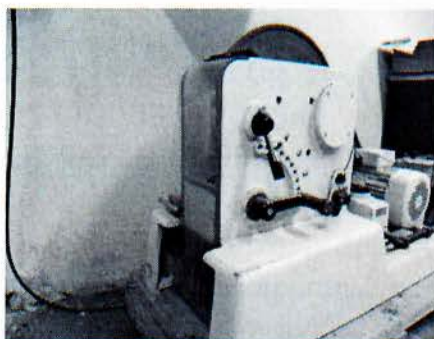
5.6. Παρασκευή ελαφροσκυροδέματος συνθετικής ελαφρόπετρας με τα βέλτιστα προϊόντα πυροσυσσωμάτωσης

Οι δοκιμές για παραγωγή ελαφροσκυροδέματος πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το «METLAB». Σύμφωνα με την αξιολόγηση των προϊόντων δοκιμών πυροσυσσωμάτωσης και των επιλεγμένων κοκκομετρικών κλασμάτων της τέφρας τεφρολεκάνης ΤΠΜελ επιλέχθηκαν: το πυροσυσσωματωμένο μείγμα ΜΜεγ1 και τα κοκκομετρικά κλάσματα ΤΠΜελ [8-10mm] και [>10mm] για την παραγωγή ελαφροσκυροδέματος. Η επιλογή αυτών των δύο (2) ποιοτήτων πυροσυσσωματωμένων λιγνιτικών καταλοίπων έγινε με βάση το ότι έχουν τις στοιχειώδεις μηχανικές αντοχές για περαιτέρω μηχανική επεξεργασία (θραύση, κοσκίνηση) ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν χαμηλό βάρος λόγω της εσωτερικής πορώδους δομής τους. Στην **Εικόνα 5.8** φαίνονται οι δύο ποιότητες ελαφροβαρούς πυροσυσσωματωμένου υλικού που έχουν επιλεγθεί.



Εικόνα 5.8: ΤΠΜελ >8mm (αριστερά) και ΜΜεγ1 (δεξιά) θραυσμένο σε κοκκομετρία 10-16mm.

Επαρκής (για την παραγωγή ελαφροσκυροδέματος) ποσότητα από τις 2 ποιότητες πυροσυσσωματωμένων λιγνιτικών καταλοίπων υπέστη θραύση σε μέγεθος κάτω από 16mm. Η θραύση έγινε με σπαστήρα σιαγώνων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.9**.



Εικόνα 5.9: Σπαστήρας σιαγόνων (jaw crusher) με δυνατότητα θραύσης < 16mm

Παραγωγή δοκιμίων ελαφροσκυροδέματος

Για την παραγωγή δοκιμίων ελαφροσκυροδέματος (ΕΑΣ) προς μέτρηση αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκε ανάμιξη των ελαφροαδρανών υλικών με τσιμέντο τύπου CEM IV και νερό με την βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα (**Εικόνα 5.10**). Οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον **Πίνακα 5.10**.



Εικόνα 5.10: Μηχανικός αναδευτήρας σταθερού κάδου 10L.

Πίνακας 5.10: Σύσταση ΕΑΣ με χρήση ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ ως ελαφροαδρανές υλικό.

Ποιότητα ελαφροαδρανών	Ελαφροαδρανή (kg/m ³)	Τσιμέντο (kg/m ³)	Νερό (kg/m ³)
ΕΑΣ με ΜΜεγ1	156	780	213
ΕΑΣ με ΤΠΜελ	156	691	235

Η αναλογία βάρους λεπτόκοκκων (0-8mm) και χονδρόκοκκων (8-16mm) ελαφροαδρανών που χρησιμοποιήθηκε και στο ΕΑΣ και για τις δύο ποιότητες ελαφροαδρανών είναι περίπου 90% (0-8mm) / 10% (8-16mm).

Το μείγμα μετά το πέρας της ανάμιξης χυτεύθηκε σε δοχεία διαμόρφωσης (καλούπια) διαστάσεων $(0,15\text{m})\times(0,15\text{m})\times(0,15\text{m})$ για την μέτρηση των αντοχών σε θλίψη, και σε καλούπια διαστάσεων $(0,2\text{m})\times(0,2\text{m})\times(0,045\text{m})$ για την μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Η επώαση των δοκιμών ελαφροσκυροδέματος σκυροδέματος έγινε σε κλιματιστικό θάλαμο με 95% υγρασία για τις πρώτες 7 ημέρες και 50% υγρασία - 23°C για τις επόμενες 21 ημέρες [7]. Μετά το πέρας των 28 ημερών μετρήθηκε η πυκνότητα ισορροπίας του κάθε δοκιμίου (Equilibrium density-[8]) για την μέτρηση της αντοχής σε θλίψη και η ξηρή πυκνότητα κλιβάνου (Oven dry density-[8]) για την μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Η μέτρηση της αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκε σε μηχανή θραύσης δοκιμών σκυροδέματος Toni Technik, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.11**.



Εικόνα 5.11: Μηχανή θραύσης δοκιμών σκυροδέματος Toni Technik.

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν για την μέτρηση αντοχής σε θλίψη φαίνονται στις **Εικόνες 5.12, 5.13**.



Εικόνα 5.12: Κυβικό δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ προς μέτρηση αντοχής σε θλίψη.



Εικόνα 5.13: Κυβικό δοκίμιο ΕΑΣ με ΜΜεγ1 προς μέτρηση αντοχής σε θλίψη.

Το δοκίμιο με ΤΠΜελ παρουσιάζει μετά τις 28 ημέρες επώασης την απαραίτητη συνεκτικότητα για μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Αντίθετα, το δοκίμιο με ΜΜεγ1 παρουσιάζει εμφανέστερες ρωγμές και έχει διογκωθεί. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει κάποιο συστατικό στο μείγμα ΜΜεγ1 το οποίο τις προκαλεί (πιθανότατα ελεύθερο CaO). Ως συνέπεια είναι αδύνατη η μέτρηση της αντοχής του δοκιμίου με ΜΜεγ1.

Η συσκευή μέτρησης συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας φαίνεται στην **Εικόνα 5.14**. Η συσκευή λειτουργεί βάσει του προτύπου ISO 8301 και έχει την δυνατότητα μέτρησης θερμοκρασίας μεταξύ $-7,5^{\circ}\text{C}$ και $62,5^{\circ}\text{C}$.

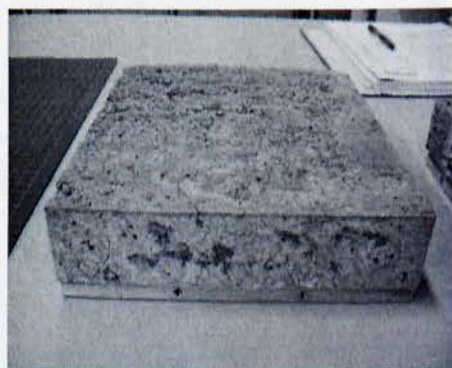


Εικόνα 5.14: Συσκευή μέτρησης συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν για την μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας φαίνονται στις **Εικόνες 5.15, 5.16**.



Εικόνα 5.15: Δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ προς μέτρηση συντελεστή αγωγιμότητας.



Εικόνα 5.16: Δοκίμιο ΕΑΣ με ΜΜεγ1 προς μέτρηση συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Αντίστοιχη εικόνα, με αυτή των δοκιμών ΕΑΣ για μέτρηση αντοχής σε θλίψη, παρουσιάζουν και τα δοκίμια ΕΑΣ προς μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στις **Εικόνες 5.15** και **5.16**. Ως συνέπεια, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας μόνο στο δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι λόγοι για τους οποίους εμφανίστηκαν ρωγματώσεις στα δοκίμια ΕΑΣ με ΜΜεγ1 χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

Μέτρηση αντοχής σε θλίψη και συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε θλίψη, όπως επίσης και χαμηλότερα επιτρεπόμενα όρια βάσει προτύπου [7] φαίνονται στον **Πίνακα 5.11**.

Πίνακας 5.11: Μέτρηση αντοχής σε θλίψη δοκιμίου ΕΑΣ με ΤΠΜελ και σύγκριση με το πρότυπο ASTM 330 [7].

	1 ^ο Δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ	2 ^ο Δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ	Μέσος Όρος
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	7,08	5,32	6,2
Ελάχιστη μέση τιμή αντοχής σε θλίψη (MPa) 28 ημερών βάσει ASTM 330 [2]			17
Πυκνότητα ισορροπίας (kg/m ³)	1273	1263	1268
Μέγιστη τιμή πυκνότητα ισορροπίας (kg/m ³) βάσει ASTM 330 [2]			1600

Από τον **Πίνακα 5.11** φαίνεται ότι το δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ έχει σαφώς χαμηλότερη τιμή αντοχής από την ελάχιστη τιμή (17 MPa) που ορίζεται από το πρότυπο ASTM. Η τιμή της πυκνότητας ισορροπίας των δοκιμών, όμως, είναι επαρκώς χαμηλότερη από την μέγιστη τιμή (1600 kg/m³) που επιτρέπει το πρότυπο. Σαν συμπέρασμα το ελαφροαδρανές υλικό ΤΠΜελ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δομικού ΕΑΣ όπως ορίζεται από πρότυπο ASTM 330. Παρόλα αυτά, η σχετικά χαμηλή τιμή πυκνότητας ισορροπίας πιθανότατα μπορεί να επιτρέψει την χρήση της ΤΠΜελ σε συνεργασία με κάποιο άλλο αδρανές υλικό για την παραγωγή δομικού ΕΑΣ βάσει προτύπου ASTM 330.

Πίνακας 5.12: Μέτρηση συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας δοκιμίου ΕΑΣ με ΤΠΜελ και σύγκριση με το πρότυπο ASTM 332 [9].

	Δοκίμιο ΕΑΣ με ΤΠΜελ
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [W/(mK)] στους -7,5 °C	0,3023
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [W/(mK)] στους 22,5 °C	0,3150
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [W/(mK)] στους 62,5 °C	0,3271
Μέγιστη μέση τιμή θερμικής αγωγιμότητας [W/(mK)] βάσει ASTM 332 [4]	0,4300
Ξηρή πυκνότητα κλιβάνου (kg/m ³)	990
Μέγιστη τιμή ξηρής πυκνότητας κλιβάνου (kg/m ³) βάσει ASTM 332 [4]	1400

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.12 φαίνεται ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας είναι σαφώς χαμηλότερος από την μέγιστη τιμή που ορίζεται από το πρότυπο ASTM 332 [4] για ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος τιμών μεταξύ (-7,5°C) και (62,5 °C). Συνεπώς, η ποιότητα ελαφροαδρανούς υλικού «ΤΠΜελ >8mm» μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμομονωτικού ελαφροσκυροδέματος σύμφωνα με το αντίστοιχο πρότυπο [9]. Επιπλέον, η σχετικά χαμηλή τιμή της ξηρής πυκνότητας κλιβάνου (990 kg/m³) σε σχέση με την μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του προτύπου (1400 kg/m³) επιτρέπει, πιθανότατα, και την συνεργασία της ποιότητας ΤΠΜελ με άλλα αδρανή υλικά για την βελτίωση της μηχανικής αντοχής του παραγόμενου ελαφροσκυροδέματος.

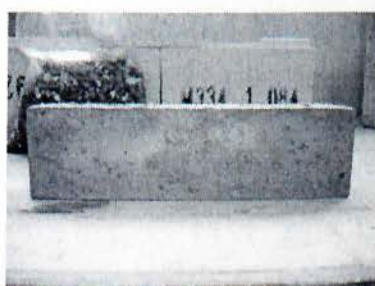
Έλεγχος πυρανθεκτικότητας

Για τον έλεγχο της πυρανθεκτικότητας των πυροσυσσωματωμένων λιγνιτικών τεφρών ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ(>8mm) πραγματοποιήθηκε η παρασκευή κατάλληλων δοκιμών διαστάσεων (0,235m)×(0,055m)×(0,065m). Στα παραγόμενα δοκίμια ελέγχθηκε η αντοχή σε θλίψη σε τρεις θερμοκρασίες 110 °C, 800 °C, 1100 °C και η γραμμική μεταβολή (διαστολή) στους 1100°C. Η κατηγοριοποίηση των παραγόμενων δοκιμών έγινε βάσει του EN 1402-1 [10]. Η σύσταση των δοκιμών φαίνεται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13: Σύσταση δοκιμίων ελέγχου πυρανθεκτικότητας

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
Ποιότητες πυροσυσσωματωμένων ελαφροαδρανών (ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ) ή ελαφροβαρούς chamotte	66,5
Chamotte	6,5
Αλουμινούχο τσιμέντο	25
Ball clay	2

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με ελαφροαδρανές ΤΠΜελ(>8mm) και ΜΜεγ1 φαίνονται στις **Εικόνες 5.17 και 5.18** αντίστοιχα. Το δοκίμιο με χρήση ΤΠΜελ παρουσιάζεται συμπαγές και μπορεί πραγματοποιηθεί ο απαιτούμενος έλεγχος πυρανθεκτικότητας, ενώ αντίθετα το δοκίμιο με ΜΜεγ1 παρουσιάζει εμφανείς ρωγμές, όπως και τα αντίστοιχα δοκίμια ελαφροσκυροδέματος προς έλεγχο αντοχής σε θλίψη και θερμικής αγωγιμότητας.



Εικόνα 5.17: Πυρίμαχο δοκίμιο με ΤΠΜελ προς έλεγχο πυρανθεκτικότητας.



Εικόνα 5.18: Πυρίμαχο δοκίμιο με ΜΜεγ1 προς έλεγχο πυρανθεκτικότητας.

Τα αποτελέσματα του ελέγχου παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.14**, όπου γίνεται σύγκριση με δοκίμιο στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ελαφροβαρές chamotte αντί των ποιοτήτων ΜΜεγ1 και ΤΠΜελ.

Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα μετρήσεων πυρανθεκτικότητας πυρίμαχου δοκιμίου με χρήση ΤΠΜελ(>8mm).

	Πυκνότητα δοκιμίου (gr/cm ³)	Αντοχή σε θλίψη (MPa) στους 110°C	Αντοχή σε θλίψη (MPa) στους 800°C	Αντοχή σε θλίψη (MPa) στους 1100°C	Μόνιμη γραμμική μεταβολή (%) στους 1100°C
ΤΠΜελ	1,22	5,2	4,2	4,3	+0,41
Chamotte	1,57	18	10,8	9,6	+0,03

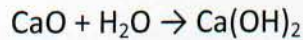
Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.14 φαίνεται ότι η χρήση ΤΠΜελ για την παραγωγή πυρίμαχου προϊόντος προσδίδει μείωση του βάρους κατά περίπου 22%, αλλά παρουσιάζει αντοχή πολύ χαμηλότερη σε όλες τις θερμοκρασίες ενώ η μόνιμη γραμμική μεταβολή είναι σε μεγάλο βαθμό αυξημένη (εντός όμως του ορίου +1,5% [10]).

5.7. Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Στα πυροσυσσωματωμένα προϊόντα από τα μίγματα ΙΤ και ΤΠ από των σταθμών του Μελίτη, Μεγαλόπολης, Καρδιάς και Πτολεμαΐδας έγινε χημική και ορυκτολογική ανάλυση, καθώς και μέτρηση των φυσικών ιδιοτήτων. Στα μίγματα από Μεγαλόπολη και Μελίτη μπόρεσαν και μετρήθηκαν λόγω καλών αντοχών οι ιδιότητές τους, ενώ στα μίγματα από Καρδιά και Πτολεμαΐδα δεν ήταν δυνατό, εκτός από το μίγμα ΜΚ2. Ακόμη και στο δείγμα ΜΚ2, που μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες, η αντοχή του υλικού ήταν αρκετά χαμηλή, ώστε η υπόλοιπη ποσότητα του υλικού να καταστραφεί κατά την μεταφορά.

Τα μίγματα της Καρδιάς και της Πτολεμαΐδας έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο σε αντίθεση με τα μίγματα από την Μεγαλόπολη και τον Μελίτη, που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο. Το πυρίτιο βοηθά στην δημιουργία πιο ισχυρών δεσμών μεταξύ των πελλετών κατά την πυροσυσσωμάτωση, με συνέπεια τις αυξημένες μηχανικές αντοχές σε σχέση με τα άλλα μίγματα. Αντιθέτως, το ασβέστιο δρα καταστροφικά για το σκληρυμένο προϊόν. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο

συνεπάγεται και σε μεγάλη περιεκτικότητα σε ελεύθερο ασβέστιο (free CaO), το οποίο διογκώνεται αφού αντιδρά με την υγρασία του περιβάλλοντος και σχηματίζει υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂), με αποτέλεσμα να διαρρηγνύεται η συνοχή του υλικού.



Τα προϊόντα Μελίτη, σε σύγκριση με τα προϊόντα από τον σταθμό της Μεγαλόπολης, έχουν παρόμοια περιεκτικότητα σε πυρίτιο, αλλά αρκετά μικρότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Αναμένεται, λοιπόν, να έχουν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με τα σκληρυμένα προϊόντα από την Μεγαλόπολη.

Από τις δοκιμές δημιουργίας ελαφροσκυροδέματος προκύπτει ότι τα δοκίμια με υλικό από την Μεγαλόπολη παρουσιάζουν ρωγμές με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατόν να μετρηθούν οι ιδιότητές τους. Τα δοκίμια με υλικό από τον Μελίτη παρουσίασαν χειρότερες ιδιότητες σε σχέση με τα ήδη εμπορικά διαθέσιμα υλικά και ως συνέπεια η χρήση τους ως συστατικό παραγωγής ελαφροσκυροδέματος δεν μπορεί να είναι ανταγωνιστική. Παρ' όλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να διερευνηθεί η αιτία για την οποία δεν κατέστη δυνατή η παραγωγή ελαφροσκυροδέματος υψηλής αντοχής με πυροσυσσωματωμένα προϊόντα προερχόμενα από τον σταθμό του Μελίτη και της Μεγαλόπολης με απώτερο σκοπό τη βελτιστοποίηση του τελικού προϊόντος.

5.8. Βιβλιογραφία

- [1] R.H. Tupkary (2nd ed.), Introduction to Modern Iron Making. Delhi: Khana Publishers Delhi (1985).
- [2] J.M. Bijen, Manufacturing processes of artificial lightweight aggregates from fly ash, The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 8 (1986) 191-199.
- [3] F. Cappel und F. Wendeborn, Sintern von Eisenerzen, Verlag Stahleisen, M.B.H. Dusseldorf, 1973.
- [4] M. Erol, S. Kucukbayrak and A. Ersoy-Mericboyu, Characterization of sintered coal fly ashes, Fuel, 86, 5-6 (2007) 706-714.
- [5] ASTM C373 – 88, Standard test method for water absorption, bulk density, Apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products. Annual Book of ASTM standards, USA, 2002.
- [6] M. Aineto, A. Acosta, J.M. Rincon and M. Romero, Production of lightweight aggregates from coal gasification fly ash and slag, 2005 World of Coal Ash Symposium, April 11-15, Lexington, Kentucky, USA.
- [7] ASTM C 330 – 97, Standard Specification for Lightweight Aggregates for Structural Concrete. Annual book of ASTM Standards, Philadelphia, USA, August 1998.
- [8] ASTM C567-05a, Standard Test Method for Determining Density of Structural Lightweight Concrete, Annual book of ASTM Standards, Philadelphia, p.314-316, USA, 2002.
- [9] ASTM C 332 – 9, Standard Specification for Lightweight Aggregates for Insulating Concrete. Annual book of ASTM Standards, Philadelphia, USA, 2002.
- [10] EN 1402-1:2003 , Μη μορφοποιημένα πυρίμαχα προϊόντα – Μέρος 1: Εισαγωγή και ταξινόμηση.

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΕΛΑΦΡΟΠΕΤΡΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΩΦΕΛΗ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1. Συμπεράσματα και προτάσεις.

Στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής ηλεκτροπαραγωγικής καύσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες στις διεργασίες σφαιροποίησης και πυροσυσσώματωσης με σκοπό να παραχθεί ένα πορώδες υλικό με όσο το δυνατόν χαμηλότερο βάρος και ταυτόχρονα με υψηλές αντοχές, με απώτερο σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως ελαφροαδρανές υλικό.

Οι δοκιμές πυροσυσσώματωσης μίγμάτων ΤΠ/ΙΤ είχαν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό σκληρυμένου πορώδους κέικ. Οι φυσικές ιδιότητες του παραγόμενου υλικού διαφοροποιούνται ανάλογα με τις διαφορετικές αναλογίες ΤΠ/ΙΤ και την χημική σύσταση των πρώτων υλών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και βάση μετρήσεων των φυσικών ιδιοτήτων (πορώδες – φαινόμενη πυκνότητα σφαιριδίων – υδατοαπορροφητικότητα – φαινόμενη πυκνότητα) τα μίγματα ΜΜεγ1 και ΜΜελ μπορούν να χαρακτηριστούν ως ελαφροαδρανή. Η φαινόμενη πυκνότητα σφαιριδίου κυμαίνεται μεταξύ 0.8gr/cm^3 και $0,89\text{gr/cm}^3$, το ποσοστό πορώδους φτάνει το 60% ενώ τα ποσοστά υδατοαπορροφητικότητας είναι επίσης υψηλά, μέχρι και 67,5%. Η φαινόμενη πυκνότητα (ASTM C29) του παραγόμενου υλικού κυμαίνεται ανάμεσα σε $370\text{-}393\text{ kg/m}^3$. Οι τιμές αυτές της φαινόμενης πυκνότητας βρίσκονται σαφώς κάτω από το ανώτατο όριο των 880 kg/m^3 , το οποίο αποτελεί και μια από τις βασικές προϋποθέσεις για να χαρακτηριστεί ένα ελαφροαδρανές υλικό κατάλληλο για παραγωγή δομικού και θερμομονωτικού ελαφροσκυροδέματος (ASTM332 – ASTM 330). Τα υπόλοιπα μίγματα είχαν πολύ χαμηλές μηχανικές ιδιότητες.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της παραγωγής ελαφροαδρανών με πυροσυσσώματωση σε κάδο (sinterpot) στερεών παραπροϊόντων λιγνιτικής καύσης είναι τα εξής:

- Αξιοποίηση ΤΠ (δεν έχει εφαρμογή μέχρι σήμερα)
- Απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων ΤΠ
- Ταυτόχρονη απορρόφηση μικρότερων ποσοτήτων ΙΤ
- Αξιοποίηση υπολειμματικού άνθρακα ΤΠ
- Χαμηλό κόστος παραγωγής λόγω ενεργειακής αυτάρκειας των πρώτων υλών (ΤΠ)

- Δυνατότητα παραγωγής ελαφροαδρανών χωρίς προ-επεξεργασία των πρώτων υλών (άλεση, ξήρανση)

Παρόλα αυτά, η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος έχει, πιθανότατα, περιθώρια βελτίωσης (πορώδες – χαμηλό βάρος – αντοχές). Η ποιότητα των ελαφροαδρανών μπορεί να μεταβληθεί με την προ-επεξεργασία των πρώτων υλών. Η άλεση των πρώτων υλών, και ιδιαίτερα της ΤΠ, αναμένεται να βελτιώσει την ομοιογένεια του μίγματος προς πυροσυσσώματωση. Η ομοιογένεια της κοκκομετρίας θα επηρεάσει τον σχηματισμό των πελλετών, κατά την διάρκεια της διεργασίας σφαιροποίησης, και την δημιουργία πορώδους δομής, κατά την διάρκεια της πυροσυσσώματωσης. Η άλεση της ΤΠ προϋποθέτει και την ξήρανση του υλικού. Το αποτέλεσμα, θα είναι η αύξηση του κόστους παραγωγής λόγω προσθήκης επιπλέον σταδίων στην παραγωγική διαδικασία, όπως η άλεση και η ξήρανση.

Για την παραγωγή ελαφροσκυροδέματος από τεχνητά ελαφροαδρανή θεωρείται χρήσιμη η ο σχεδιασμός και η δημιουργία δοκιμίων ελαφροσκυροδέματος και να διερευνηθεί η συνεργασία μεταξύ τσιμέντου – τεχνητών ελαφροαδρανών. Χρειάζεται να πραγματοποιηθούν μετρήσεις θλιπτικών αντοχών σε διαφορετικές αναλογίες αδρανές – τσιμέντο – νερό, και σε χρονικά διαστήματα ωρίμανσης του ελαφροσκυροδέματος. Με τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων, θα μπορούν να εξαχθούν πιο ασφαλή συμπεράσματα για την αποδοτικότητα της συνεργασίας τους σε σχέση με την ποσότητα που χρησιμοποιούνται αλλά και τον χρόνο. Επίσης, χρειάζεται να πραγματοποιηθούν αντίστοιχα δοκιμές αντοχών και θερμομόνωσης στο ελαφροσκυρόδεμα.

6.2. Εκτίμηση Απορρόφησης Στερεών Λιγνιτικών Παραπροϊόντων από την Παραγωγή Τεχνητών Ελαφροαδρανών

Η δυνατότητα παραγωγής τεχνητών ελαφροαδρανών από τα στερεά παραπροϊόντα της λιγνιτικής καύσης(ΤΠ και ΙΤ) μπορεί να αποτελέσει μια από τις βασικές εφαρμογές αξιοποίησής τους. Η μέθοδος αξιοποίησης που προτείνεται στην έρευνα αυτή, έχει την δυνατότητα να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες της ΤΠ, η οποία δεν αξιοποιείται έως σήμερα λόγω του υψηλού ποσοστού άνθρακα που περιέχει, ενώ αποτελεί και την κυριότερη πρώτη ύλη (65-90%κβ) κατά την παραγωγή των τεχνητών ελαφροαδρανών.

Για να διαπιστωθεί το μέγεθος της απορρόφησης (αξιοποίησης) των λιγνιτικών τεφρών της Μεγαλόπολης που μπορεί να επιτευχθεί από την παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών μέσω πυροσυσσώματωσης, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση της μέγιστης δυνατής παραγωγής που μπορεί να προκύψει από την πλήρη αντικατάσταση της κίσηρης (φυσικό ελαφροαδρανές). Η λατόμευση και διάθεση κίσηρης από την

νήσο Γυαλί (πλησίον Νισύρου) αγγίζει σήμερα το $1 \cdot 10^6$ t/year, εκ του οποίου το 50% διοχετεύεται στην εσωτερική αγορά ενώ το υπόλοιπο εξάγεται.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών, το βάρος τελικού προϊόντος ελαφροβαρούς υλικού, αντιστοιχεί στο 80% του βάρους των πρώτων υλών τα οποία είναι παραπροϊόντα της λιγνιτικής καύσης. Η συνολική ποσότητα των πρώτων υλών (ΤΠ – ΙΤ) που απαιτούνται για την παραγωγή $1 \cdot 10^6$ t/year τεχνητών ελαφροαδρανών παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6.1**. Η εκτίμηση πραγματοποιήθηκε βάσει των απωλειών βάρους (~20%) που υπολογίστηκαν κατά την διάρκεια των δοκιμών.

Παραγωγή Τεχνητών Ελαφροαδρανών (t/year)	Συνολική Απαιτούμενη Ποσότητα Α' Υλών (t/year)
1.000.000	1.200.000

Πίνακας 6.1. Εκτίμηση συνολικής ποσότητας πρώτων υλών για την παραγωγή ελαφροαδρανών

6.3. Περιβαλλοντικά Οφέλη

Η αξιοποίηση των στερεών παραπροϊόντων λιγνιτικής καύσης στην παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών υλικών θα έχει πολλαπλά περιβαλλοντικά οφέλη για τις ευρύτερες περιοχή πλησίον των ενεργειακών σταθμών αλλά και για τη νήσο Γυαλί από την εκσκαφή φυσικών ελαφροαδρανών (κίσηρη).

Σύμφωνα με την εκτίμηση που πραγματοποιήθηκε στην παράγραφο §9.1, περισσότερο από το 75% της παραγόμενης ΤΠ μπορεί να απορροφηθεί στην παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών υλικών. Επίσης, ένα επιπλέον ποσοστό ΙΤ (9.6% της παραγόμενης ΙΤ) μπορεί να απορροφηθεί από την συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία. Τα αποτελέσματα της εκτίμησης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης ΤΠ (ετησίως), όπως επίσης και μια σημαντική ποσότητα της παραγόμενης ΙΤ (4 φορές μεγαλύτερη παραγωγή από την ΤΠ) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες σε μια άλλη παραγωγική διαδικασία. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφευχθεί η επιβάρυνση και υποβάθμιση της ευρύτερης περιοχής από την εναπόθεση των μεγάλων ποσοτήτων ΤΠ και ΙΤ που παράγονται.

Μια τέτοια παραγωγική διαδικασία έχει επιπλέον την δυνατότητα να αντικαταστήσει την εκσκαφή και χρήση ενός φυσικού πόρου, όπως είναι η κίσηρης. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τον τερματισμό εργασιών εκσκαφής και περαιτέρω υποβάθμισης και καταστροφής του φυσικού περιβάλλοντος στη Νήσο Γυαλί. Η αξιοποίηση (βιομηχανικών) παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες σε μια άλλη παραγωγική

διαδικασία και ταυτόχρονα η μείωση της κατανάλωσης, μέχρις εξαντλήσεως, των φυσικών πόρων (αιεφόρος ανάπτυξη) αποτελεί σήμερα πρωταρχικό στόχο για την προστασία του περιβάλλοντος και την ανάπτυξη της κοινωνίας συμβάλλοντας έτσι στην πιο αρμονική συνύπαρξη του ανθρώπου με το φυσικό περιβάλλον.

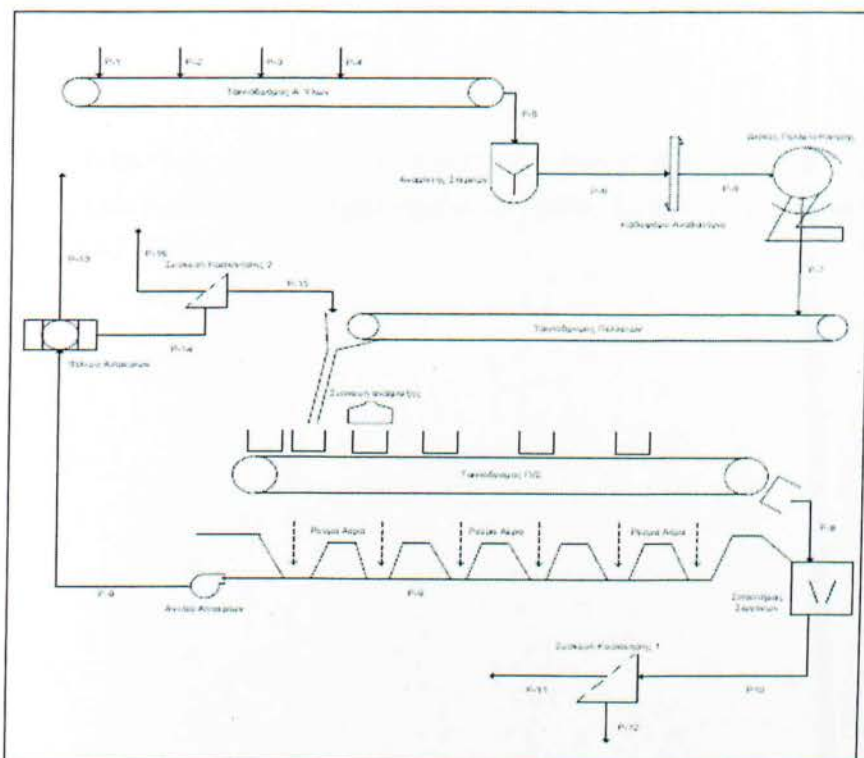
6.4. Εγκατάσταση Βιομηχανικής Μονάδας Παραγωγής Τεχνητής Ελαφρόπετρας

Βασική προϋπόθεση για την εγκατάσταση βιομηχανικής μονάδας αποτελεί η τοποθεσία των πρώτων υλών. Η κοντινότερη απόσταση της εγκατάστασης από την πηγή των πρώτων υλών ελαχιστοποιεί το κόστος μεταφοράς τους, όπως επίσης και τα πιθανά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν λόγω της μεγάλης απόστασης (καθυστερήσεις τροφοδοσίας).

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η καταλληλότερη τοποθεσία για την εγκατάσταση μονάδας βιομηχανικής παραγωγής τεχνητής ελαφρόπετρας από τα στερεά λιγνιτικά παραπροϊόντα των ενεργειακών σταθμών της Μεγαλόπολης είναι αυτή εντός του εργοστασιακού χώρου (in-situ), όπως φαίνεται και στο σχεδιάγραμμα της **Εικόνας 6.1**.

Η ΤΠ (συλλέγεται από τους λέβητες των μονάδων) και η ΙΤ (συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα των μονάδων) θα φορτώνονται σε εξωτερικούς ταινιόδρομους (1 για Μονάδα IV και 2 για Μονάδες I, II, III) πλησίον των μονάδων διανύοντας απόσταση μερικών δεκάδων μέτρων με προορισμό τα σιλό εντός της μονάδας παραγωγής τεχνητής ελαφρόπετρας για (προσωρινή) αποθήκευση, πριν την επεξεργασία τους. Με την επιλογή της συγκεκριμένης in-situ εγκατάστασης ελαχιστοποιείται το κόστος μεταφοράς των πρώτων υλών και εξασφαλίζεται η συνεχής τροφοδοσία της παραγωγικής μονάδας.

Για την βιομηχανική παραγωγή τεχνητών ελαφροαδρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί μηχανή τύπου Dwight-Lloyd (§ 3.2.9). Η μηχανή αυτή αποτελείται από κινητά βαγόνια μέσα στα οποία τοποθετείται το σφαιροποιημένο υλικό και πραγματοποιείται η πυροσυσσωμάτωση με αντίστοιχο τρόπο που πραγματοποιείται στον ακίνητο κάδο πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 6.2. Διάγραμμα ροής μονάδας βιομηχανικής παραγωγής τεχνητής ελαφρόπετρας από στερεά λιγνιτικά παραπροϊόντα

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [1] έχουν πραγματοποιηθεί τεχνο-οικονομικές μελέτες με σκοπό την δυνατότητα βιομηχανικής παραγωγής ελαφροαδρανών από ΙΤ μέσω πυρσοσσωμάτωσης.

Οι πρώτες ύλες μεταφέρονται από τα σιλό αποθήκευσης μέσω ενός ταινιοδρόμου στον αναμικτή με σκοπό την ομογενοποίηση του μίγματος. Το ομογενοποιημένο μίγμα φορτώνεται μέσω ενός καδοφόρου αναβατήρα (bucket elevator) στο δίσκο σφαιροποίησης για τον μετασχηματισμό των κόνων σε σφαιρίδια. Μετά το πέρας της σφαιροποίησης τα σφαιρίδια φορτώνονται μέσω ενός δεύτερου ταινιοδρόμου στα βαγόνια μηχανής Dwight-Lloyd για την πραγματοποίηση πυρσοσσωμάτωσης σε σχάρα (grate sintering). Το πυρσοσσωματωμένο υλικό ψύχεται για μικρό χρονικό διάστημα προτού περάσει σε σπαστήρα σιαγόνων για την θραύση του πυρσοσσωματωμένου υλικού στα επιθυμητά κοκκομετρικά κλάσματα.

Η κύρια πρώτη ύλη της διεργασίας πυρσοσσωμάτωσης είναι η ΤΠ, από την οποία αξιοποιείται ο περιεχόμενος άνθρακας. Το ποσοστό περιεχόμενου άνθρακα της ΤΠ αναμένεται να παρουσιάζει διακύμανση (παραπροϊόν καύσης) με χαμηλότερο ή υψηλότερο ποσοστό από το επιθυμητό. Στην περίπτωση που ο περιεχόμενος άνθρακας της ΤΠ είναι υψηλότερος από το επιθυμητό ποσοστό μπορεί να μειωθεί το ποσοστό της ΤΠ και να αυξηθεί αντίστοιχα της ΙΤ. Στην περίπτωση που το ποσοστό άνθρακα της ΤΠ είναι χαμηλότερο από το επιθυμητό μπορεί να προστεθεί κατάλληλη ποσότητα ανθρακίτη (90%κβ C).

6.5. Βιβλιογραφία

- [1] C.L. Verna, S.K. Handa, S.K. Jain and R.K. Yadav, Techno-commercial perspective study for sintered fly ash light-weight aggregates in India, Construction and Building Materials, 12 (1998) 341-346.