

1. ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

1.1 Τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας

Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την θερμική επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η *αποτέφρωση*, η *πυρόλυση*, η *αεριοποίηση* και η *τεχνολογία πλάσματος*. Η αποτέφρωση αποτελεί συμβατική τεχνολογία, ενώ οι άλλες υπάγονται στις προχωρημένες τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας. Όλες αυτές οι τεχνολογίες σχεδιάζονται για την εκτροπή των επικινδύνων αποβλήτων από χώρους υγειονομικής ταφής και την ανάκτηση ενέργειας.

1.1.1 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση (incineration) χρησιμοποιεί την θερμική οξείδωση υπό ελεγχόμενες συνθήκες για την ελάττωση της μάζας και του όγκου του αποβλήτου και την μετατροπή του σε αέρια προϊόντα και τέφρα, με σύγχρονη παραγωγή ενέργειας. Κάποιοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τους όρους αποτέφρωση και *καύση* χωρίς διάκριση (π.χ., Niessen, 1994, σελ. 1), ενώ άλλοι τους διαφοροποιούν. Έτσι, ως καύση (combustion) ορίζεται η ταχεία εξώθερμος αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου και του οξυγόνου, ενώ αποτέφρωση είναι η εφαρμογή της καύσεως για την θερμική καταστροφή του αποβλήτου. Στις εφαρμογές της αποτέφρωσης το καύσιμο είναι κυρίως το απόβλητο (αν και μπορεί να συναποτεφρώνεται και ορυκτό καύσιμο) και η πηγή του οξυγόνου είναι ο αέρας (NRC, 2000). Όμως, η καύση έχει ποικίλες βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές, ενώ η αποτέφρωση είναι μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων.

1.1.2 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η θερμική αποδόμηση ενός οργανικού υλικού σε απουσία οξυγόνου (DEFRA, 2013). Η διεργασία απαιτεί εξωτερική πηγή θερμότητας για την επίτευξη της απαιτούμενης θερμοκρασίας, η οποία εξαρτάται από την φύση του υλικού και τους στόχους της πυρολύσεως. Για την καλή λειτουργία της απαιτούνται υλικά τροφοδοσίας με σταθερή σύνθεση, γι' αυτό και δεν εφαρμόζεται στο οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων σε εμπορική κλίμακα. Εφαρμόζεται, όμως σε βιομηχανικά απόβλητα, χρησιμοποιημένα ελαστικά και ρυπασμένα εδάφη. Ενδεικτικές θερμοκρασίες είναι μεταξύ 250 και 700°C (Neuwahl et al., 2019). Τα προϊόντα της πυρολύσεως περιλαμβάνουν ένα στερεό υπόλειμμα, ένα υγρό μείγμα και ένα μείγμα αερίων (αέριο σύνθεσης – syngas). Το στερεό εξανθράκωμα αποτελείται από οπτάνθρακα (κώκ) και μη καύσιμα υλικά. Το υγρό είναι μείγμα πίσσας, ελαίου και ύδατος και

περιέχει υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, φαινόλες και οργανικά οξέα. Το συνθετικό αέριο περιέχει καύσιμα συστατικά, όπως υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακος, μεθάνιο και πτητικά συστατικά (DEFRA, 2013 και Astrup and Bilitewski, 2011).

1.1.3 Αεριοποίηση

Αεριοποίηση είναι η θερμική και χημική μετατροπή του οργανικού υλικού με μερική οξείδωση (συνήθως με αέρα, οξυγόνο ή υδρατμούς) σε κυρίως αέρια προϊόντα (Astrup and Bilitewski, 2011). Όταν χρησιμοποιείται αέρας, η θερμοκρασία ανέρχεται στην περιοχή των 800 – 1.000 °C, ενώ με οξυγόνο μπορεί να υπερβαίνει τους 1.500 °C. Συνολικά η διεργασία είναι εξώθερμη, αλλά υπάρχουν και κάποιες ενδόθερμες αντιδράσεις οι θερμικές απαιτήσεις των οποίων ικανοποιούνται με προσθήκη υδρατμών. Τα προϊόντα της αεριοποίησης είναι παρόμοια με αυτά της πυρόλυσεως και εξαρτώνται σημαντικά από το είδος του οργανικού υλικού και τις συνθήκες της διεργασίας. Συνήθως το αέριο μείγμα περιλαμβάνει υψηλότερη περιεκτικότητα CO₂ και έχει ενδεικτική κατώτερη θερμογόνο δύναμη 4 – 10 MJ/Nm³, δηλαδή πολύ χαμηλότερη αυτής του φυσικού αερίου που είναι περίπου 38 MJ/Nm³ (DEFRA, 2013). Η σύγκριση της αποτέφρωσης, πυρόλυσης και αεριοποίησης παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Υπάρχουν πολλές και πολύπλοκες αντιδράσεις, ομοιογενείς και ετερογενείς, κάποιες από τις οποίες είναι κοινές στην πυρόλυση και στην αεριοποίηση. Συχνά η διάκριση των όρων πυρόλυση και αεριοποίηση δεν γίνεται συστηματικά και, ενώ συνυπάρχουν, χρησιμοποιείται μόνον ο όρος αεριοποίηση για και τις δύο. Όμως, τροποποιώντας τις συνθήκες των αντιδράσεων, η διαφοροποίηση των δύο διεργασιών είναι δυνατή. Από πρακτική άποψη, η πυρόλυση και η αεριοποίηση μπορούν να εφαρμοσθούν χωριστά ή να συνδυάζονται σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες εν σειρά, ξεκινώντας με την πυρόλυση (Astrup and Bilitewski, 2011).

Η πυρόλυση και η αεριοποίηση διαφέρουν από την αποτέφρωση, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάκτηση των χημικών προϊόντων της διεργασίας και όχι για την απ' ευθείας ανάκτηση ενέργειας. Τα εν λόγω προϊόντα μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για άλλες διεργασίες. Όταν, όμως, εφαρμόζονται σε απόβλητα είναι συνηθέστερο η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η αποτέφρωση να συνδυάζονται για ανάκτηση ενέργειας, όπως θα γινόταν και στην συμβατική αποτέφρωση (Neuwahl et al., 2019).

Πίνακας 1. Ενδεικτικές συνθήκες και προϊόντα της αποτέφρωσης, πυρόλυσης και αεριοποίησης (Πηγή: Neuwahl et al., 2019, Astrup and Bilitewski, 2011, DEFRA, 2013)

Συνθήκες/προϊόντα	Αποτέφρωση	Πυρόλυση	Αεριοποίηση
Θερμοκρασία (°C)	800 – 1.450	250 – 700	500 – 1.600
Πίεση (bar)	1	1	1 – 45
Ατμόσφαιρα	Αέρας	Αδρανές αέριο/άζωτο	O ₂ , H ₂ O
Στοιχειομετρική αναλογία οξυγόνου	>1	0	<1
Στερεά προϊόντα/ Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	Τέφρα, σκωρία	Τέφρα, οπτάνθρακας/ 10 – 35	Τέφρα, σκωρία
Υγρά προϊόντα/ Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)		Πίσσα, έλαιον, νερό, οργανικές ουσίες/5 – 15	
Αέρια προϊόντα/ Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/Nm ³)	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂	H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂ , υδρογονάνθρακες/3 – 12	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ O/ 4 – 10

1.1.4 Τεχνολογία πλάσματος

Η τεχνολογία πλάσματος χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες (5.000 °C – 15.000 °C) για την θερμική καταστροφή επικινδύνων αποβλήτων. Το πλάσμα είναι ιονισμένο αέριο σε υψηλή θερμοκρασία αποτελούμενο από μείγμα ηλεκτρονίων, ιόντων, ατόμων και μορίων, αλλά συνολικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Θεωρείται ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης και δημιουργείται από την αλληλεπίδραση ενός αερίου με ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο (Auciello and Flamm, 1989, Neuwahl et al., 2019). Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και των χημικά δραστικών συστατικών του πλάσματος, οι επικίνδυνες χημικές ουσίες (π.χ., PCBs, χλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, φυτοφάρμακα, μέταλλα) που αντιδρούν με αυτό αποσυντίθενται σε απλούστερα (κάποια σε ατομική μορφή) και σε αδρανή προϊόντα (αέρια, νερό, σκωρίες, γυαλί, ακόμη και αέριο σύνθεσης κάτω από συνθήκες αεριοποίησης). Απαιτείται επεξεργασία των παραγομένων απαερίων πριν την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα. Η τεχνολογία πλάσματος είναι δόκιμη για κάποια είδη επικινδύνων αποβλήτων με

αποτελεσματικότητα επεξεργασίας >99,99%, όμως η εφαρμογή της μπορεί να είναι πολύπλοκη και δαπανηρή (Neuwahl et al., 2019). Για περισσότερες πληροφορίες και τα είδη των αποβλήτων που δύναται να εφαρμοσθεί, ο αναγνώστης παραπέμπεται στην ανασκοπική εργασία των Gomez et al. (2009).

1.2 Νομοθεσία

Τα δύο σημαντικότερα νομοθετήματα για την αποτέφρωση των αποβλήτων είναι:

- Η Οδηγία 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 24ης Νοεμβρίου 2010 «περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης)».
- Η Εκτελεστική Απόφαση 2019/2010/ΕΕ της Επιτροπής της 12ης Νοεμβρίου 2019 «για τη θέσπιση των συμπερασμάτων σχετικά με τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (BAT)», βάσει της οδηγίας 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, όσον αφορά την αποτέφρωση αποβλήτων [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό C(2019) 7987].

1.3 Αποτέφρωση επικινδύνων αποβλήτων

Ο πρώτος στόχος της αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων είναι η μείωση της μάζας και του όγκου τους, με παράλληλη απομάκρυνση ή/και καταστροφή επικινδύνων χημικών ουσιών που υπάρχουν στα απόβλητα ή παράγονται κατά την αποτέφρωση. Ο δεύτερος στόχος είναι η ανάκτηση υλικών και ενέργειας, στις περιπτώσεις που αυτό είναι δυνατό.

Τα κύρια στάδια της αποτέφρωσης είναι τα εξής τρία (Neuwahl et al., 2019):

1. **Ξήρανση και απομάκρυνση πτητικών:** Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώραν απομάκρυνση υγρασίας και πτητικών ουσιών σε θερμοκρασία 100 – 300 °C.
2. **Πυρόλυση και αεριοποίηση:** Έχουν περιγραφεί στο υποκεφάλαιο 2.1 και στον Πίνακα 1 ανωτέρω. Αμφότερες οι διεργασίες αυτές μετατρέπουν το στερεό οργανικό υλικό σε αέρια προϊόντα.
3. **Οξείδωση:** Τα καύσιμα αέρια προϊόντα των δύο προηγούμενων σταδίων οξειδώνονται με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες μεταξύ 850 και 1.450 °C. Η παραγόμενη θερμότητα εξαρτάται από την θερμογόνο δύναμη του αποβλήτου και την ποσότητα του αέρα και μπορεί να οδηγήσει σε αυτο-υποστηριζόμενη καύση, δηλαδή χωρίς την ανάγκη εξωτερικών καυσίμων.

Τα ανωτέρω στάδια δεν μπορούν να διαχωρισθούν χωρικά και χρονικά, παρά μόνον σε περιορισμένο βαθμό, διότι λαμβάνουν χώραν παράλληλα

και αλληλοεπηρεάζονται. Χρησιμοποιώντας, όμως, τεχνικές παρεμβάσεις (π.χ., σχεδιασμός κλιβάνου, κατανομή αέρα), είναι δυνατή η μείωση των ρυπογόνων εκπομπών.

Σε πλήρως οξειδωτική αποτέφρωση, τα κύρια συστατικά των καυσαερίων είναι υδρατμοί, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακος και οξυγόνο. Επί πλέον, σχηματίζονται μικρότερες ποσότητες άλλων προϊόντων, όπως CO, HCl, HF, HBr, HI, NO_x, NH₃, SO₂, VOCs, πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια και ενώσεις βαρέων μετάλλων, τα οποία εξαρτώνται από την χημική σύσταση του αποβλήτου και τις συνθήκες αποτέφρωσης. Οι στερεές εκπομπές αποτελούν την τέφρα του καυστήρα και την ιπτάμενη τέφρα, οι ποσότητες των οποίων επίσης εξαρτώνται από την χημική σύσταση του αποβλήτου και τις συνθήκες αποτέφρωσης. Παράγονται, επίσης, υγρές εκπομπές προερχόμενες από την επεξεργασία των καυσαερίων (Neuwahl et al., 2019).

Για την αύξηση της αποτελεσματικότητας, χρησιμοποιείται περίσσεια αέρα που κυμαίνεται από 1,2 – 2,5 φορές της στοιχειομετρικής απαίτησης. Ο λόγος αυτός εξαρτάται από την φυσική κατάσταση του αποβλήτου (στερεό, υγρό ή αέριο) και το είδος του κλιβάνου (Neuwahl et al., 2019).

Σύμφωνα με στοιχεία της Eurostat (2021), από τους 101.490.000 tonnes επικινδύνων αποβλήτων που παρήχθησαν στην ΕΕ-27 το 2018, οι 82.210.000 tonnes, δηλαδή το 81%, υπεβλήθησαν σε επεξεργασία. Αυτό αντιστοιχεί σε 184 kg/κάτοικο, εκ των οποίων 14 kg/κάτοικο (7,6%) αντιστοιχεί σε ανάκτηση ενέργειας και 10 kg/κάτοικο (5,4%) σε αποτέφρωση χωρίς ανάκτηση ενέργειας. Συγκριτικά, από τους 623.140 tonnes επικινδύνων αποβλήτων που παρήχθησαν στην Ελλάδα το 2018, οι 499.943 tonnes, δηλαδή το 80,2%, υπεβλήθησαν σε επεξεργασία. Αυτό αντιστοιχεί σε 47 kg/κάτοικο, εκ των οποίων 2 kg/κάτοικο (4,3%) αντιστοιχεί σε ανάκτηση ενέργειας και 0 kg/κάτοικο (0%) σε αποτέφρωση χωρίς ανάκτηση ενέργειας. Αν και δεν αναφέρεται από την Eurostat, εικάζεται ότι η ανάκτηση ενέργειας έγινε με αποτέφρωση.

1.4 Χρησιμοποιούμενα καύσιμα

Πολλά οργανικά επικίνδυνα απόβλητα έχουν επαρκή θερμογόνο δύναμη για να στηρίζουν αυτοσυντηρούμενη καύση. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται εξωτερικό βοηθητικό καύσιμο μόνον για την ανάφλεξη του αποβλήτου. Σε άλλες όμως περιπτώσεις, η θερμογόνος δύναμη του επικινδύνου αποβλήτου είναι χαμηλή και απαιτούνται εξωτερικά καύσιμα για την αποτέφρωσή του. Τα καύσιμα αυτά είναι εμπορικά διαθέσιμα σε αέρια, υγρή ή στερεά μορφή (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 179):

- **Αέρια καύσιμα:** κυρίως φυσικό αέριο (80 – 95% μεθάνιο και το υπόλοιπο αιθάνιο, προπάνιο και άλλα αέρια), ελαφρά κλάσματα υδρογονανθράκων από την διύλιση πετρελαίου.
- **Υγρά καύσιμα:** κυρίως προϊόντα από την διύλιση πετρελαίου.
- **Στερεά καύσιμα:** κυρίως άνθρακας, αλλά και οπτάνθρακας (κώκ), ξύλα και στερεά απόβλητα.

Υπάρχουν πάρα πολλά μείγματα αποβλήτων υδρογονανθράκων (π.χ., χρησιμοποιημένοι διαλύτες) με υψηλή θερμογόνο δύναμη, τα οποία δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Έτσι, επιτυγχάνεται η αποτέφρωση του κυρίως επικινδύνου αποβλήτου, αλλά και του αποβλήτου-καυσίμου, συχνά με σημαντικά οικονομικά οφέλη.

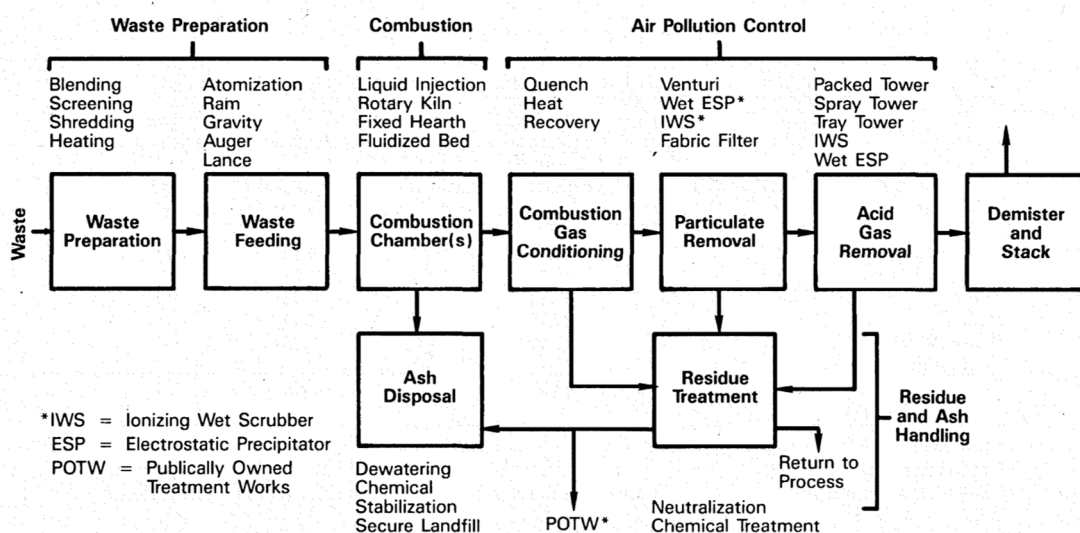
Τα δύο σημαντικότερα κριτήρια επιλογής των καυσίμων είναι η χημική σύσταση και η θερμογόνος δύναμη. Η χημική σύσταση καθορίζει την σύσταση των απαερίων και την αντιρρυπαντική τεχνολογία που απαιτείται. Για παράδειγμα, η παρουσία θείου είναι μη επιθυμητή, διότι κατά την αποτέφρωση παράγονται όξινα αέρια (SO₂, SO₃) και θειϊκό οξύ με σημαντικά προβλήματα διάβρωσης των μεταλλικών εξαρτημάτων της εγκατάστασης, καθώς και παραγωγή όξινης βροχής. Η θερμογόνος δύναμη καθορίζει την ποσότητα της παραγομένης θερμότητας που απαιτείται για την αποτέφρωση.

Υπάρχουν κάποιες κατευθυντήριες γραμμές για την επιλογή καυσίμου βάσει του είδους του αποτεφρωτήρα. Για παράδειγμα, αποτεφρωτήρες υγρών επικινδύνων αποβλήτων (liquid injection incinerators) χρησιμοποιούν συνήθως φυσικό αέριο και No. 2 distillate oil. Αποτεφρωτήρες περιστροφικού κυλίνδρου δύνανται να χρησιμοποιήσουν φυσικό αέριο, No. 2 ή No. 6 oil ή λεπτόκοκκο άνθρακα. Αποτεφρωτήρες ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιούν άνθρακα αλλά και υγρά καύσιμα. Για την επιλογή του καυσίμου πρέπει, επίσης, να ληφθούν υπ' όψιν το κόστος, η διαθεσιμότητα και η απόσταση μεταφοράς (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 184).

1.5 Τεχνολογίες αποτέφρωσης

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την αποτέφρωση των διαφόρων μορφών των επικινδύνων αποβλήτων. Στις συχνότερα χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες περιλαμβάνονται: (1) Η αποτέφρωση υγρών επικινδύνων αποβλήτων (liquid injection incineration), (2) η αποτέφρωση σε περιστροφικό κλίβανο (rotary kiln incineration), (3) η αποτέφρωση σε ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed incineration) και (4) η αποτέφρωση σε κλίβανο πολλαπλών εστιών (multiple hearth incineration) (Oppelt, 1987 και Theodore and Reynolds, 1987).

Τα κύρια υποσυστήματα ενός συστήματος αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων είναι τα εξής: (1) Προετοιμασία και τροφοδοσία των αποβλήτων, (2) θάλαμος καύσεως, (3) ανάκτηση θερμότητας για παραγωγή ενέργειας, (4) έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης και (5) διαχείριση τέφρας και υπολειμμάτων. Η διάταξη των υποσυστημάτων αυτών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1, στο οποίο τα υποσυστήματα (3) και (4) παρουσιάζονται μαζί.



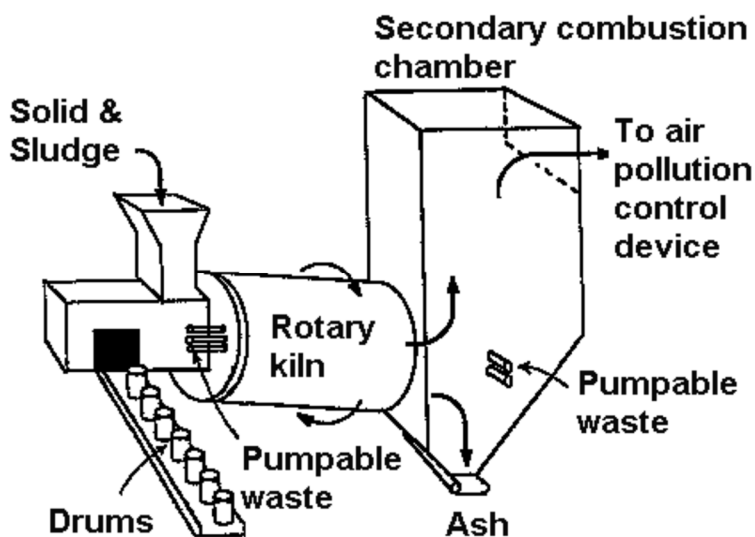
Σχήμα 1. Διάταξη των υποσυστημάτων αποτέφρωσης (Πηγή: Oppelt, 1987).

1.6 Αποτέφρωση σε περιστροφικό κλίβανο

Οι περιστροφικοί κλίβανοι είναι στιβαρά συστήματα αποτέφρωσης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν για κάθε απόβλητο, ανεξαρτήτως τύπου και συστάσεως, συμπεριλαμβανομένων των επικινδύνων αποβλήτων σε ευρεία κλίμακα. Οι χρησιμοποιούμενες θερμοκρασίες κυμαίνονται από 500°C (συνθήκες αεριοποίησης) έως >1.450°C για ειδικές εφαρμογές. Τυπικές θερμοκρασίες για αποτέφρωση επικινδύνων αποβλήτων κυμαίνονται στην περιοχή 900 – 1.200°C.

Για την αποτέφρωση επικινδύνων αποβλήτων, ο περιστροφικός κλίβανος ακολουθείται από θάλαμο μετάκαυσης ενός ή περισσότερων σταδίων, αφού αυτός ο συνδυασμός δύναται να επεξεργασθεί στερεά, υγρά, ιλύες και αέρια απόβλητα. Το σκαρίφημα ενός τέτοιου συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Το μήκος του περιστροφικού κυλινδρικού κλίβανου είναι 10 – 15 m και η σχέση μήκος προς διάμετρο 3 – 6, ενώ το μήκος της εσωτερικής διαμέτρου είναι 1 – 5 m (Neuwahl et al., 2019, σελ. 49). Ο περιστροφικός κύλινδρος είναι ελαφρώς κεκλιμένος προς τον θάλαμο μετάκαυσης. Η κλίση αυτή με την μικρή γωνιακή ταχύτητα

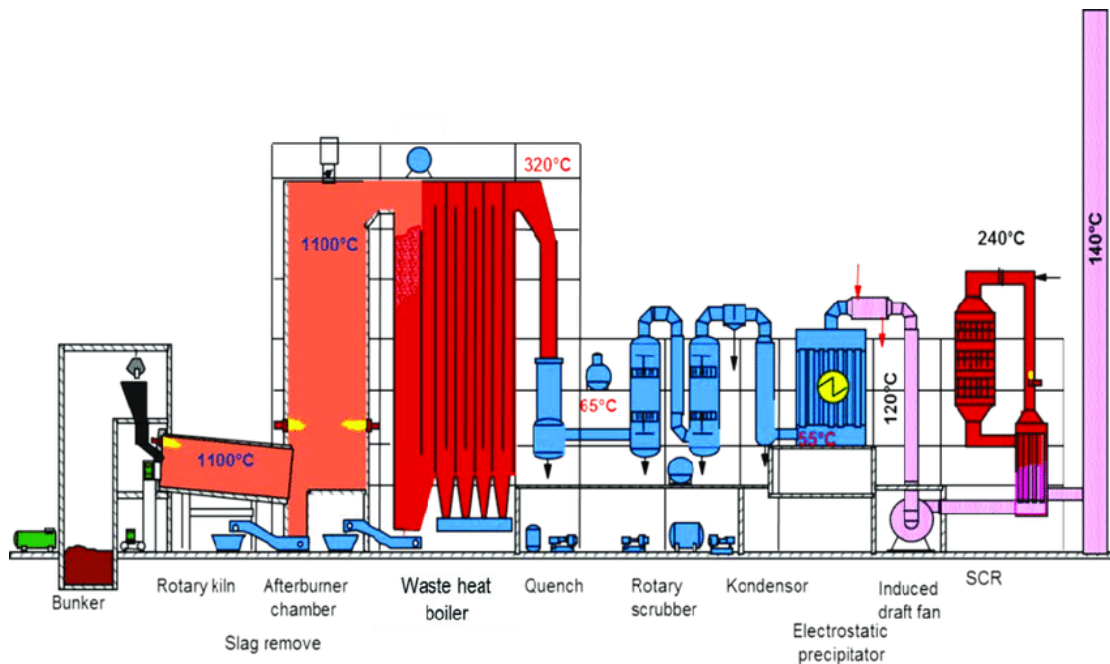
περιστροφής (3 – 40 περιστροφές την ώρα) διευκολύνει την κατάντη μεταφορά των στερεών επικινδύνων αποβλήτων κατά μήκος του κλιβάνου, καθώς και την απομάκρυνση της τέφρας του πυθμένα τόσο από τον κλίβανο όσο και από τον θάλαμο μετάκαυσης. Ο χρόνος παραμονής των στερεών επικινδύνων αποβλήτων στον κλίβανο είναι >30 min (Neuwahl et al., 2019, σελ. 50).



Σχήμα 1. Σκαρίφημα αποτέφρωσης σε περιστροφικό κλίβανο με θάλαμο μετάκαυσης και σύστημα τροφοδοσίας στερεών, ιλύος, βαρελιών και υγρών επικινδύνων αποβλήτων (Πηγή: Neuwahl et al., 2019, σελ. 48).

Ο θάλαμος μετάκαυσης παρέχει τον απαραίτητο χρόνο παραμονής για την καύση των καυσαερίων των παραγομένων στον περιστροφικό κλίβανο, καθώς και για την αποτέφρωση των υγρών και αερίων αποβλήτων που εισάγονται απ'ευθείας σε αυτόν, μαζί με την δευτεροβάθμια εισαγωγή αέρα. Έτσι, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης καταστροφή υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και διοξινών.

Οι περιστροφικοί κλίβανοι είναι εσωτερικά επενδεδυμένοι με πυρίμαχα τούβλα υψηλού περιεχομένου σε Al_2O_3 and SiO_2 και έτσι προστατεύονται μέχρι θερμοκρασία $1.200^{\circ}C$. Επίσης, καλύπτονται από μία σκληρή στοιβάδα σκουριάς ή μείγματος υάλου και άμμου. Επί πλέον, χρησιμοποιείται ψύξη με νερό. Η επιλογή των τούβλων και μεθόδων προστασίας εξαρτάται από την χημική σύσταση και φόρτιση των αποβλήτων. Η χημική προσβολή οφείλεται συνήθως σε αλκαλικά συστατικά των αποβλήτων ή στο παραγόμενο HF, που σχηματίζει SiF_4 . Η διάρκεια ζωής του κλιβάνου κυμαίνεται μεταξύ 4.000 και 16.000 ωρών (Neuwahl et al., 2019, σελ. 49, 50).



Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων σε περιστροφικό κλίβανο με συστήματα ανάκτησης θερμότητας και αντιρρυπαντικής τεχνολογίας (Πηγή: Neuwahl et al., 2019, σελ. 50).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται διάγραμμα ροής αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων, το οποίο διαιρείται σε τρία τμήματα: (1) Το τμήμα αποτέφρωσης με τον περιστροφικό κλίβανο και τον θάλαμο μετάκαυσης, (2) το τμήμα με τον λέβητα ανάκτησης θερμότητας και παραγωγής ατμού και (3) το τμήμα επεξεργασίας καυσαερίων.

Ο χρόνος παραμονής των στερεών σε ένα αποτεφρωτήριο μπορεί να προσεγγισθεί από την εξίσωση (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 248):

$$\tau = \frac{0,19L}{NDS} \quad (1)$$

όπου: τ = χρόνος παραμονής, min
 L = μήκος κλιβάνου, L
 N = γωνιακή ταχύτητα κλιβάνου, rpm (στροφές/min)
 D = εσωτερική διάμετρος κλιβάνου, L
 S = κλίση κλιβάνου, L/L

Ο εμπειρικός συντελεστής 0,19 έχει εκτιμηθεί από περιορισμένα πειραματικά δεδομένα και υπάρχουν και άλλες τιμές στην βιβλιογραφία.

Παράδειγμα

Για αποτέφρωση στερεών επικινδύνων αποβλήτων χρησιμοποιείται περιστροφικός κλίβανος μήκους 10 m, διαμέτρου 2 m, κλίσεως 0,015 m/m και επιθυμητού χρόνου παραμονής 1 h. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής.

Λύση

Λύνοντας την εξίσωση του χρόνου παραμονής (1) ως προς την γωνιακή ταχύτητα και αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$N = \frac{0,19L}{\tau DS} = \frac{(0,19)(10m)}{(60 \text{ min})(2m)(0,015m / m)} \approx 1,06 \text{ rpm}$$

1.7 Στοιχειομετρία αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων

Ο σχεδιασμός συστημάτων αποτέφρωσης απαιτεί τον στοιχειομετρικό υπολογισμό της ποσότητας και χημικής σύστασης των καυσαερίων για ένα δεδομένο απόβλητο. Κατά την πλήρη καύση ενός οργανικού αποβλήτου επέρχεται πλήρης ανοργανοποίηση με παραγωγή ανοργάνων αερίων προϊόντων. Έτσι, όλος ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακος, όλο το υδρογόνο σε νερό, όλο το άζωτο σε αέριο άζωτο, όλο το θείο σε διοξείδιο του θείου και όλο το χλώριο σε χλωριούχα ιόντα. Το οξυγόνο του αποβλήτου (και του καυσίμου εάν χρησιμοποιείται) διατίθεται για την καύση και γι' αυτό πιστώνεται στην στοιχειομετρική απαίτηση του οξυγόνου. Ανάλογα με τις συνθήκες της καύσεως, είναι δυνατόν να παράγονται μικρές ποσότητες παραπροϊόντων, όπως Cl_2 , SO_3 και NO_x , τα οποία, όμως, αγνοούνται στις στοιχειομετρικές αντιδράσεις.

Οι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί βασίζονται στην χημική σύσταση του αποβλήτου, που μπορεί να είναι: (1) Γραμμομοριακή ή κατά βάρος σύσταση των χημικών ενώσεων που το αποτελούν, π.χ., ανιλίνη 20%, φαινόλη 50% και ακετόνη 30%, όλα σε w/w. (2) Στοιχειακή, με την κατά βάρος σύσταση των χημικών στοιχείων (στοιχειακή ανάλυση) που περιέχονται στο απόβλητο, π.χ., C 40%, H 5%, Cl 8% w/w κ.λπ. για τα άλλα στοιχεία.

1.7.1 Στοιχειομετρία με βάση την κατά βάρος σύσταση των χημικών ενώσεων του αποβλήτου

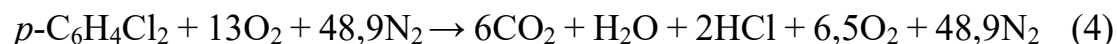
Εάν, για παράδειγμα, το απόβλητο αποτελείται από *p*-διχλωροβενζόλιο, η στοιχειομετρική καύση του με οξυγόνο περιγράφεται από την αντίδραση:



Όμως στην πράξη η αποτέφρωση του διχλωροβενζολίου ως επικινδύνου αποβλήτου γίνεται με αέρα και η στοιχειομετρική αντίδραση καύσεως είναι:



Στην περίπτωση αυτή, το ατμοσφαιρικό άζωτο δεν συμμετέχει στην αντίδραση και ανακτάται στα προϊόντα. Επίσης θεωρείται ότι ο ξηρός αέρας περιέχει 79% v/v άζωτο και 21% v/v οξυγόνο (απλούστευση). Εάν η αποτέφρωση του διχλωροβενζολίου γίνει με 100% περίσσεια αέρα, η αντίδραση θα είναι:



Εάν υπάρχουν περισσότερα καύσιμα συστατικά, ακολουθείται η ανωτέρω διαδικασία για όλα τα συστατικά και αθροίζονται οι αντιδράσεις για τον υπολογισμό της ποσότητας του αέρα και των παραγομένων καυσαερίων.

Εάν το απόβλητο δεν έχει επαρκή θερμογόνο δύναμη, για την αποτέφρωσή του πρέπει να χρησιμοποιηθεί βοηθητικό καύσιμο. Από την χημική σύσταση αυτού πρέπει να υπολογισθεί η αντίστοιχη απαιτούμενη ποσότητα αέρα και η παραγωγή των καυσαερίων, τα οποία πρέπει να προστεθούν στις αντίστοιχες ποσότητες από το απόβλητο αυτό καθ' εαυτό.

Παράδειγμα

Σε αποτεφρωτήρα που λειτουργεί με 100% περίσσεια αέρα, εισάγονται 1000 kg/d επικίνδυνο απόβλητο χλωροβενζολίου, χωρίς βοηθητικό καύσιμο. Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη χημική αντίδραση καύσεως, να υπολογισθούν: (1) Ο ρυθμός εισαγωγής αντιδρώντων στην είσοδο και παραγωγής καυσαερίων στην έξοδο του αποτεφρωτήρα σε kg-mol/d και kg/d. (2) Το κλάσμα μάζας κάθε συστατικού στην είσοδο και έξοδο του αποτεφρωτήρα σε %w/w και % με βάση τα kg-mol. Δίδονται ατομικά βάρη: C=12, H=1, Cl=35,5, O=16, N=14.

Λύση

Χρησιμοποιείται η αντίδραση



και καταστρώνεται ο κάτωθι πίνακας υπολογισμών:

Αντιδρώντα	Ρυθμός kg-mol/d	MW	Ρυθμός, kg/d	% w/w	% με βάση τα kg-mol
C ₆ H ₅ Cl	89 ¹	112,5	10.000	5,5	1,5
O ₂	1.244 ²	32	39.822 ³	22,0 ⁴	20,7 ⁵
N ₂	4.676	28	130.916	72,4	77,8
Σύνολον	6.009		180.738	100	100,0
Προϊόντα	Ρυθμός kg-mol/d	MW	Ρυθμός, kg/d	% w/w	% με βάση τα kg-mol
CO ₂	533	44	23.467	13,0	8,7
H ₂ O	178	18	3.200	1,8	2,9

HCl	89	36,5	3.244	1,8	1,5
O ₂	622	32	19.911	11,0	10,2
N ₂	4.676	28	130.916	72,4	76,7
Σύνολον	6.098		180.738	100	100

$$^189=10.000/112,5$$

$$^21.244=14 \times 89$$

$$^339.822=1.244 \times 32$$

$$^422,0=39.822 \times 100/180.738$$

$$^520,7=1.244 \times 100/6.009$$

Παρατηρείται ότι υπάρχει ισοζύγιο μάζας σε kg/d, αλλά δεν υπάρχει ισοζύγιο σε kg-mol/d, διότι διατηρείται η μάζα, αλλά όχι ο αριθμός των kg-mol.

1.7.2 Στοιχειομετρία με βάση την στοιχειακή σύσταση του αποβλήτου

Στην περίπτωση αυτή είναι γνωστή η %w/w περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων στο απόβλητο, η οποία προσδιορίζεται με χημική στοιχειακή ανάλυση. Εάν η θερμογόνο δύναμη του αποβλήτου δεν είναι επαρκής, απαιτείται προσθήκη βοηθητικού καυσίμου, η στοιχειακή ανάλυση του οποίου συνεκτιμάται με αυτήν του αποβλήτου. Η εφαρμογή της μεθόδου παρουσιάζεται στο κατωτέρω παράδειγμα.

Επίσης, για την εκτέλεση των στοιχειομετρικών υπολογισμών έχουν αναπτυχθεί κατάλληλες εξισώσεις και ο αναγνώστης παραπέμπεται στους Theodore and Reynolds (1987, σελ. 185).

Παράδειγμα

Μία βιομηχανική περιοχή παράγει στερεά επικίνδυνα απόβλητα (ΕΑ) με επαρκή θερμογόνο δύναμη, τα οποία οδηγούνται σε περιστροφικό κύλινδρο για αποτέφρωση. Η φόρτωση σχεδιασμού του αποτεφρωτήρα είναι 250.000 kg /d με τα εξής χαρακτηριστικά:

Συστατικό	% w/w	kg/d
Κάυσιμα	54,6	136.500
Άκαυστα	24,0	60.000
Νερό	21,4	53.500
Σύνολο	100	250.000

Η στοιχειακή ανάλυση των ΕΑ παρουσιάζεται στον κατωτέρω Πίνακα:

Στοιχείο	% w/w
C	27,4
H	3,6
O	23,0

N	0,5
S	0,1
H ₂ O	21,4
Αδρανή/τέφρα	24,0

(1) Να υπολογισθούν η απαίτηση αέρα και η σύσταση των καυσαερίων για στοιχειομετρική καύση. (2) Να επαναληφθούν οι ανωτέρω υπολογισμοί για καύση με 100% περίσσεια αέρα.

Να χρησιμοποιηθούν οι εξής υποθέσεις:

1. Η τέφρα του καυστήρα περιέχει 5% άκαυστο C.
2. Να θεωρηθεί ότι δεν παράγονται CO, SO₃ και NO_x.
3. Σύσταση αέρα % v/v: N₂ = 78,02, O₂ = 20,69, H₂O = 1,26, CO₂ = 0,03. Η περιεκτικότητα σε άλλα αέρια συμπεριλαμβάνεται στο N₂.
4. Δίδονται ατομικά βάρη: C=12, H=1, O=16, N=14, S=32.

Λύση

(1) **Απαίτηση αέρα και σύσταση καυσαερίων για στοιχειομετρική καύση**

1. Υπολογίζεται το κατά βάρος ποσοστό του άκαυστου άνθρακα (C_a) σε 100 kg EA:

$$\frac{C_a}{C_a + 24} = 0,05 \quad \text{ή}$$

$$C_a \cong 1,3\%$$

Το ποσοστό του άνθρακα που καίγεται είναι:

$$C = 27,4 - 1,3 = 26,1\%$$

2. Καταστρώνουμε τον κάτωθι πίνακα υπολογισμού του αριθμού των απαιτούμενων mol οξυγόνου, για καύση 100 kg και 1 kg EA:

Συστατικό	w/w %	Αριθμός γραμμο ατόμων-kg	Απαιτούμενα kmol O ₂ /100 kg EA	Απαιτούμενα mol O ₂ /kg EA	Χημική αντίδραση
C	26,1	26,1/12 = 2,175	2,175	21,75 (=2,175×1000 /100)	C+O ₂ →CO ₂
H	3,6	3,600	0,900	9	2H ₂ +O ₂ →2H ₂ O

O	23,0	1,438	-1,438/2= -0,719	-7,19	
N	0,5	0,036	0	0	
S	0,1	0,003	0,003	0,03	S+O ₂ →SO ₂
H ₂ O	21,4	1,189	0	0	
C _α	1,3	0,108	0	0	
Αδρανή	24,0		0	0	
Σύνολο	100		2,359	23,59	

Αφού τα 100 mol αέρα περιέχουν 20,69 mol O₂, τα 23,59 mol O₂ αντιστοιχούν σε 23,59/0,2069=114 mol αέρα. Η ποσότητα αυτή απαιτείται για στοιχειομετρική καύση 1 kg ΕΑ. Το μέσο μοριακό βάρος του αέρα για την δοθείσα σύσταση είναι:

$$\frac{(20,69 \times 32) + (78,02 \times 28) + (1,26 \times 18) + (0,03 \times 44)}{100} = 28,7$$

Το βάρος του αέρα που απαιτείται για στοιχειομετρική καύση 1 kg ΕΑ είναι:

$$\frac{(114 \text{ mol} / \text{kgEA})(28,7 \text{ g} / \text{mol})}{1000 \text{ g} / \text{kg}} = 3,27 \text{ kg} / \text{kgEA}$$

Η συνολική απαίτηση αέρα για στοιχειομετρική καύση είναι:

$$(250.000 \text{ kgEA} / d)(3,27 \text{ kg} / \text{kgEA}) = 817.500 \text{ kg} / d$$

3. Καταστρώνουμε τον εξής πίνακα υπολογισμού των mol των προϊόντων στοιχειομετρικής καύσεως 1kg ΕΑ:

Προϊόν	mol/kg ΕΑ από καύση	mol/kg ΕΑ από αέρα	Συνολικά mol/kg ΕΑ	Χημική αντίδραση
CO ₂	21,75	0,0342(=114,03 × 0,03/100)	21,78(=21,75 + 0,0342)	C+O ₂ →CO ₂
H ₂ O ¹	18	1,437(=114,03 × 1,26/100)	19,44	2H ₂ +O ₂ →2H ₂ O
H ₂ O ²	11,89	0	11,89	
O ₂	0	0	0	
N ₂	0,179	88,97(=114,03 × 78,02/100)	89,15	

SO ₂	0,031	0	0,031	S+O ₂ →SO ₂
Σύνολο	51,85	90,44	142,29	

¹Από καύση του υδρογόνου του αποβλήτου.

²Από την υγρασία του αποβλήτου.

(2) Απαίτηση αέρα και σύσταση καυσαερίων για 100% περίσσεια αέρα

1. Η συνολική απαίτηση αέρα θα είναι διπλάσια αυτής που υπολογίστηκε για στοιχειομετρική καύση:

$$(817.500 \text{ kg αέρας} / d)(2) = 1.635.000 \text{ αέρας kg} / d$$

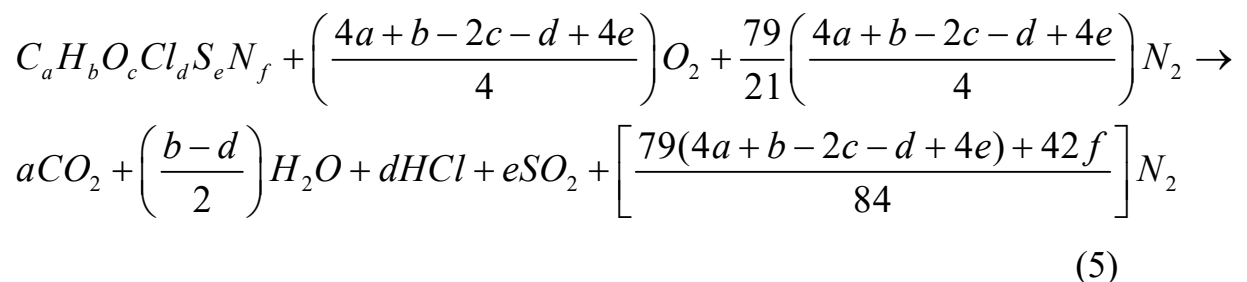
2. Καταστρώνουμε τον εξής πίνακα υπολογισμού των mol των προϊόντων καύσεως 1 kg EA, με 100% περίσσεια αέρος.

Καυσαέριο	mol/kg EA, στοιχ. καύση	mol/kg EA, 100% περίσσεια αέρα	Συνολικά mol/kg EA	Χημική αντίδραση
CO ₂	21,78	0,0342	21,82	C+O ₂ →CO ₂
H ₂ O ¹	19,44	1,437	20,87	2H ₂ +O ₂ →2H ₂ O
H ₂ O ²	11,89	0	11,89	
O ₂	0	23,59	23,59	
N ₂	89,15	88,97	178,12	
SO ₂	0,031	0	0,031	S+O ₂ →SO ₂
Σύνολο	142,29	114,03	256,32	

¹Από καύση του υδρογόνου του αποβλήτου.

²Από την υγρασία του αποβλήτου.

Όταν στο απόβλητο υπάρχει χλώριο, δεν είναι προφανής η απαίτηση οξυγόνου, όπως είναι στην περίπτωση του άνθρακα και του θείου. Όμως, από την στοιχειακή ανάλυση είναι δυνατόν να υπολογισθεί ο εμπειρικός χημικός τύπος του αποβλήτου, ο οποίος χρησιμοποιείται στην αντίδραση στοιχειομετρικής καύσεως:



Κατόπιν, ακολουθείται η διαδικασία της παραγράφου 12.7.1. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζεται στην λύση του παραδείγματος που ακολουθεί.

Παράδειγμα

Μία βιομηχανική περιοχή παράγει στερεά επικίνδυνα απόβλητα (ΕΑ) με επαρκή θερμογόνο δύναμη, τα οποία οδηγούνται σε περιστροφικό κύλινδρο για αποτέφρωση. Η στοιχειακή ανάλυση των ΕΑ σε %w/w έχει ως εξής: C=61,4, H=4,2, O=15,1, Cl=4,9, S=3, N=1, H₂O=6,3, και τέφρα = 4,1%, όλα επί υγρού βάρους. (1) Να υπολογισθεί ο εμπειρικός χημικός τύπος του αποβλήτου που αποτεφρώνεται. (2) Να υπολογισθούν η απαίτηση αέρα και η σύσταση των καυσαερίων για στοιχειομετρική καύση. Να χρησιμοποιηθούν οι εξής υποθέσεις:

1. Εισροή ΕΑ στον αποτεφρωτήρα = 10.000 kg/d.
2. Να θεωρηθεί ότι δεν παράγονται CO, SO₃ και NO_x.
3. Σύσταση ξηρού αέρα % v/v: N₂ = 79, O₂ = 21. Η περιεκτικότητα σε άλλα αέρια συμπεριλαμβάνεται στο N₂.
4. Δίδονται ατομικά βάρη: C=12,011, H=1,008, O=15,999, Cl=35,45, S=32,06 N=14,007.

Λύση

(1) Υπολογισμός εμπειρικού χημικού τύπου

Ξεκινώντας από την στοιχειακή ανάλυση, μετατρέπομε τις %w/w περιεκτικότητες σε kg κάθε στοιχείου, εκτός από την τέφρα, η οποία δεν καίγεται και ανακτάται ως στερεό υπόλειμμα προς διαχείριση. Διαιρώντας με το ατομικό βάρος, υπολογίζεται ο αντίστοιχος αριθμός kg-γραμμοατόμων. Κατόπιν διαιρούμε τον αριθμό kg-γραμμοατόμων κάθε στοιχείου με τον μικρότερο αριθμό kg-γραμμοατόμων και τα αποτελέσματα αυτά είναι οι αντίστοιχοι δείκτες a, b, c, d, e, f του εμπειρικού χημικού τύπου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 κατωτέρω.

Πίνακας 1

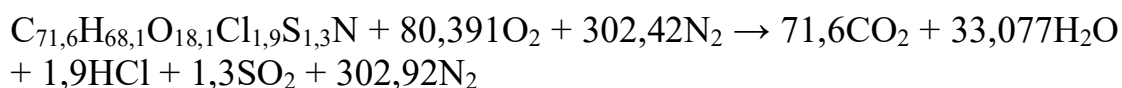
Στοιχείο	%w/w	kg στοιχείου	Ατομικό βάρος	Αριθμός kg-γραμμοατόμων	Σχέση kg-γραμμοατόμων	Δείκτες εμπειρικού τύπου
C	61,4	61,4	12,011	5,112 (=61,4/12,011)	71,6 (=5,112/0,071)	a
H	4,2	4,9 [=4,2+ (2/18)*6,3]	1,008	4,861	68,1	b
O	15,1	20,7	15,999	1,294	18,1	c
Cl	4,9	4,9	35,45	0,138	1,9	d

S	3	3	32,06	0,094	1,3	e
N	1	1	14,007	0,071	1,0	f
H ₂ O	6,3					
Τέφρα	4,1	4,1				
Σύνολον	100	100				

Με βάση τον Πίνακα 1, ο εμπειρικός χημικός τύπος είναι:
 $C_{71,6}H_{68,1}O_{18,1}Cl_{1,9}S_{1,3}N$.

(2) Απαίτηση αέρα και σύσταση καυσαερίων για στοιχειομετρική καύση

Η γενική στοιχειομετρική αντίδραση (5) εξειδικεύεται για τον ανωτέρω εμπειρικό χημικό τύπο ως εξής:



Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2

	kg/d	%w/w	MW	kg-mol/d	% με βάση kg-mol/d
Αντιδρώντα					
Απόβλητο	10.000	10,8 ³	1.343,3	7,4 ⁴	0,26 ⁵
O ₂	19.150 ¹	20,8	31,998	598	20,9
N ₂	63.071	68,4	28,014	2.251	78,8
Αέρας	82.221 ²	89,2		2.850	99,7
Σύνολον	92.221	100		2.857	100
Προϊόντα					
CO ₂	23.459	25,4	44,009	533	17,4
H ₂ O	4.436	4,8	18,015	246	8,05
HCl	525	0,57	36,458	14,4	0,47
SO ₂	625	0,68	64,058	9,8	0,32
N ₂	63.175	68,5	28,014	2.255	73,7

O ₂	0	0,0	31,998	0	0,00
Σύνολον	92.221	100		3.059	100

$$^1 19.150 = (10.000)(80,391)(31,998)/1.343,3$$

$$^2 82.221 = 19.150 + 63.071$$

$$^3 10,8 = (100)(10.000)/92.221$$

$$^4 7,4 = 10.000/1.343,3$$

$$^5 0,26 = (100)(7,4)/2.857$$

1.8 Ενθαλπίες αποτέφρωσης

Ενθαλπία είναι το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο ενός στοιχείου ή μίας ενώσεως (μονάδες kJ). Υπάρχουν διάφορα είδη ενθαλπίας, τα οποία εμπλέκονται στην αποτέφρωση επικινδύνων αποβλήτων, όπως (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 141):

- Αισθητή ενθαλπία
- Λανθάνουσα θερμότητα
- Ενθαλπία ή θερμότητα της αντίδρασης
- Ενθαλπία αραιώσεως
- Ενθαλπία διαλύσεως

Η ενθαλπία αραιώσεως και διαλύσεως αναφέρεται σε αλληλεπιδράσεις προϊόντων καύσεως με νερό ή άλλους διαλύτες και είναι αμελητέα σε υπολογισμούς αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων. Τα υπόλοιπα είδη ενθαλπίας παρουσιάζονται περιληπτικά κατωτέρω.

1.8.1 Αισθητή ενθαλπία

Αυτή είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και, για τα αέρια, δύναται να υπολογισθεί από την εξίσωση:

$$dH = C_p dT \quad (6)$$

Όπου: H = ενθαλπία, kJ/kmol

C_p = ειδική θερμότητα (θερμοχωρητικότητα) αερίου υπό σταθερά πίεση, kJ/kmol.°K

T = απόλυτη θερμοκρασία, °K

Η θερμοχωρητικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (7)$$

Όπου: α, β, γ = σταθερές και η C_p υπολογίζεται σε kJ/kmol.°K.

Η μεταβολή της ενθαλπίας μεταξύ της πρότυπης θερμοκρασίας ($T_o = 298^\circ\text{K}$) και της υπό μελέτην θερμοκρασίας (T_1) δύναται να υπολογισθεί από συνδυασμό των εξισώσεων 6 και 7 και ολοκλήρωση:

$$\Delta H = \int_{H_o}^{H_1} dH = \alpha \int_{T_o}^{T_1} dT + \beta \int_{T_o}^{T_1} TdT + \gamma \int_{T_o}^{T_1} T^2 dT \quad \text{ή}$$

$$\Delta H = \alpha(T_1 - T_o) + \frac{\beta}{2}(T_1^2 - T_o^2) + \frac{\gamma}{3}(T_1^3 - T_o^3) \quad (8)$$

Οι τιμές των σταθερών α , β , γ για ενδεικτικά αέρια παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Τιμές των σταθερών α , β , γ για ενδεικτικά αέρια για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ σε $\text{kJ/kmol}\cdot^\circ\text{K}$ (Πηγή: Kyle, 1984)

Αέριο	α	β	γ
Άζωτο	28,90	$-0,1571 \times 10^{-2}$	$0,8081 \times 10^{-5}$
Οξυγόνο	25,48	$1,520 \times 10^{-2}$	$-0,7155 \times 10^{-5}$
Αέρας	28,11	$0,1967 \times 10^{-2}$	$0,4802 \times 10^{-5}$
Διοξείδιο του άνθρακος	22,26	$5,981 \times 10^{-2}$	$-3,501 \times 10^{-5}$
Υδρατμός	32,24	$0,1923 \times 10^{-2}$	$1,055 \times 10^{-5}$
Διοξείδιο του θείου	25,78	$5,795 \times 10^{-2}$	$-3,812 \times 10^{-5}$
Υδροχλώριο	30,33	$-0,7620 \times 10^{-2}$	$1,327 \times 10^{-5}$

Για τον υπολογισμό της αισθητής θερμότητας των **στερεών** δύναται να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Kopp (Niessen, 1994):

$$C_p = 6n \quad (9)$$

Όπου: C_p = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερά πίεση σε $\text{kcal/kmol}\cdot^\circ\text{C}$
 n = συνολικός αριθμός ατόμων στο μόριο

Για πολλές ανόργανες ενώσεις (π.χ., τέφρα), μία μέση θερμοχωρητικότητα $0,2 - 0,3 \text{ kcal/kg}\cdot^\circ\text{C}$ αποτελεί αποδεκτή προσέγγιση. Για σκωρίες ισχύουν οι εξισώσεις Voskoboïnikov (Niessen, 1994):

Για θερμοκρασίες $20 - 1350^\circ\text{C}$ ισχύει:

$$C_p = 0,169 + 0,201 \times 10^{-3} T - 0,277 \times 10^{-6} T^2 + 0,139 \times 10^{-9} T^3 + 0,17 \times 10^{-4} T \left(1 - \frac{CaO}{\Sigma} \right) \quad (10)$$

$$\text{Όπου: } \Sigma = SiO_2 + Al_2O_3 + FeO + MgO + MnO \quad (11)$$

Για θερμοκρασίες 1350 – 1600°C ισχύει:

$$C_p = -0,876 + 0,15 \times 10^{-2} T - 0,478 \times 10^{-6} T^2 + 0,016 \left(1 - \frac{CaO}{\Sigma} \right) \quad (12)$$

1.8.2 Λανθάνουσα θερμότητα

Η αλλαγή φυσικής κατάστασης μίας ουσίας, π.χ., από στερεό σε υγρό ή από υγρό σε αέριο και αντιστρόφως, συνοδεύεται από απορρόφηση ή απελευθέρωση ενέργειας. Το ποσό της ενέργειας που συνοδεύει μία διεργασία μετατροπής φάσεως ονομάζεται *λανθάνουσα θερμότητα*. Ειδικότερα, η ενέργεια που απορροφάται κατά την τήξη ονομάζεται *λανθάνουσα θερμότητα τήξεως* και αυτή που απορροφάται κατά την ατμοποίηση (εξαέρωση, εξάτμιση) μίας ουσίας ονομάζεται *λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης*. Κατά την συμπύκνωση των ατμών μίας ουσίας και υγροποίησή της απελευθερώνεται ενέργεια ίση με την λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης. Το μέγεθος της λανθάνουσας θερμότητος εξαρτάται από την θερμοκρασία και πίεση που γίνεται η μετετροπή φάσεως. Ενδεικτικά, σε πίεση 1 atm, η λανθάνουσα θερμότητα τήξεως του ύδατος είναι 333,7 kJ/kg, ενώ η λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσεως είναι 2256,5 kJ/kg (Cengel et al., 2020, σελ. 111).

1.8.3 Ενθαλπία ή θερμότητα της αντίδρασης

Ως *ενθαλπία* (ή *θερμότητα*) *αντίδρασης* ορίζεται η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας των προϊόντων και της ενθαλπίας των αντιδρώντων στην ίδια κατάσταση πίεσης και θερμοκρασίας για μία πλήρη αντίδραση (Cengel et al., 2020, σελ. 766). Αυτή η διαφορά της ενθαλπίας (ΔH) είναι το ποσό της θερμότητος που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση. Αν $\Delta H < 0$, εκλύεται θερμότητα και η αντίδραση είναι εξώθερμος. Αν $\Delta H > 0$, απορροφάται θερμότητα και η αντίδραση είναι ενδόθερμος. Για τις διεργασίες καύσεως, η ενθαλπία αντίδρασης αναφέρεται ως *ενθαλπία καύσης*.

Εάν τα αντιδρώντα και προϊόντα ευρίσκονται σε *πρότυπη κατάσταση αναφοράς* (1 atm και 25°C), η μεταβολή της ενθαλπίας δύναται να υπολογισθεί από:

$$\Delta H^o = \left(\sum_i n_i \Delta H_{f,i}^o \right)_{\text{πρ}} - \left(\sum_j n_j \Delta H_{f,j}^o \right)_{\text{αντ}} \quad (13)$$

Όπου: $\Delta H^o =$ μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες, kJ/kmol

$\Delta H_{f,i}^o =$ ενθαλπία σχηματισμού του προϊόντος i σε πρότυπες συνθήκες, kJ/kmol

$\Delta H_{f,j}^o =$ ενθαλπία σχηματισμού του αντιδρώντος j σε πρότυπες συνθήκες, kJ/kmol

$n_i =$ στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i

$n_j =$ στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος j

Ως *ενθαλπία σχηματισμού* ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας σε μία χημική αντίδραση, στην οποία 1 mol προϊόντος σχηματίζεται από τα στοιχεία που το αποτελούν (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 142). Σε πρότυπες συνθήκες, όλα τα στοιχεία έχουν πρότυπη ενέργεια σχηματισμού = 0. Ομοίως, ιδανικό διάλυμα H^+ με συγκέντρωση 1 mol/L σε πρότυπες συνθήκες έχει ενέργεια σχηματισμού = 0.

Στο πεδίο της αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων δεν χρησιμοποιείται η ενθαλπία καύσεως, όταν δεν είναι γνωστές οι χημικές ουσίες που αποτελούν το απόβλητο. Αντ' αυτής χρησιμοποιείται η *ανώτερη θερμογόνος δύναμη* (*higher heating value* – HHV) και η *κατώτερη θερμογόνος δύναμη* (*lower heating value* – LHV). Η HHV αναφέρεται στην μεταβολή της ενθαλπίας ή στην εκλυόμενη θερμότητα όταν 1 kg του αποβλήτου καίγεται στοιχειομετρικά και τα προϊόντα επιστρέφουν στην κατάσταση των αντιδρώντων, με το νερό να είναι σε υγρή κατάσταση. Η LHV διαφέρει από την HHV στο ό,τι το νερό είναι σε κατάσταση ατμών. Συνεπώς, η διαφορά μεταξύ της HHV και της LHV είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσεως του ύδατος (Cengel et al., 2020, σελ. 768).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH_T^o) περιγράφεται από την εξίσωση (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 147):

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (14)$$

$$\text{Όπου: } \Delta C_p = \left(\sum_i n_i C_{p,i} \right)_{\pi\rho} - \left(\sum_j n_j C_{p,j} \right)_{\alpha\nu\tau} \quad (15)$$

Θεωρώντας ότι ισχύει η εξίσωση 7 για κάθε αντιδρών και προϊόν, η εξίσωση 15 γίνεται:

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + (\Delta\beta)T + (\Delta\gamma)T^2 \quad (16)$$

$$\text{Όπου: } \Delta\alpha = \left(\sum_i n_i \alpha_i \right)_{\pi\rho} - \left(\sum_j n_j \alpha_j \right)_{\alpha\nu\tau} \quad (17)$$

Όμοιοι ορισμοί ισχύουν για τα $\Delta\beta$ και $\Delta\gamma$. Από τις εξισώσεις 14 και 16 προκύπτει:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T [\Delta\alpha + (\Delta\beta)T + (\Delta\gamma)T^2] dT \quad \eta$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + (\Delta\alpha)(T - 298) + \left(\frac{\Delta\beta}{2} \right) (T^2 - 298^2) + \left(\frac{\Delta\gamma}{3} \right) (T^3 - 298^3) \quad (18)$$

Ομαδοποιώντας τους σταθερούς όρους της εξισώσεως 18, σύμφωνα με την εξίσωση 19, προκύπτει η τελική μορφή για την ΔH_T^o στην εξίσωση 20:

$$\Delta H_o = \Delta H_{298}^o - 298(\Delta\alpha) - 298^2 \left(\frac{\Delta\beta}{2} \right) - 298^3 \left(\frac{\Delta\gamma}{3} \right) \quad (19)$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o + (\Delta\alpha)T + \left(\frac{\Delta\beta}{2} \right) T^2 + \left(\frac{\Delta\gamma}{3} \right) T^3 \quad (20)$$

1.9 Θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας

Η θερμοκρασία αυτή είναι η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία των καυσαερίων, η οποία θα προκύψει όταν η αποτέφρωση γίνει κάτω από αδιαβατικές συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή, όλη η θερμότητα που παράγεται από την καύση εμφανίζεται ως αισθητή θερμότητα για την θέρμανση των καυσαερίων και ισχύει η εξίσωση (Theodore and Reynolds, 1987, σελ. 149):

$$\Delta H_c^o + \Delta H_{\pi\rho} = 0 \quad (21)$$

Όπου: $\Delta H_c^o =$ ενθαλπία καύσεως σε πρότυπες συνθήκες
 $\Delta H_{\pi\rho} =$ μεταβολή αισθητής ενθαλπίας καυσαερίων από 25°C στην θεωρητική θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί η θεωρητική θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας για την καύση του *p*-διχλωροβενζολίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Να χρησιμοποιηθούν οι κάτωθι τιμές ενθαλπίας σχηματισμού σε πρότυπες συνθήκες ($\Delta H_{f,i}^o$), όλες σε kJ/kmol: $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2=23.012$, $\text{CO}_2=-393.520$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})=-241.820$ και $\text{HCl}(\text{g})=-92.312$.

Να χρησιμοποιηθούν οι κάτωθι προσεγγιστικές συναρτήσεις για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας των καυσαερίων (C_p), με διαστάσεις kJ/mol.°K (Πίνακας 4, ανωτέρω):

$$C_{p,\text{N}_2} = 28,90 - 0,1571 \times 10^{-2} T + 0,8081 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_{p,\text{CO}_2} = 22,26 + 5,981 \times 10^{-2} T - 3,501 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_{p,\text{H}_2\text{O},\text{g}} = 32,24 + 0,1923 \times 10^{-2} T + 1,055 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_{p,\text{HCl},\text{g}} = 30,33 - 0,7620 \times 10^{-2} T + 1,327 \times 10^{-5} T^2$$

Λύση

(1) Υπολογισμός της ενθαλπίας καύσεως του *p*-διχλωροβενζολίου:

Θεωρείται στοιχειομετρική καύση σε πρότυπη κατάσταση.

$$\Delta H_c^o = \left(\sum_i n_i \Delta H_{f,i}^o \right)_{\pi\rho} - \left(\sum_j n_j \Delta H_{f,j}^o \right)_{\text{αντ}} =$$

$$(6)(-393.520) + (-241.820) + (2)(-92.312) - (23.012)$$

$$= -2.810.575 \text{ kJ / kmol}$$

(2) Υπολογισμός μεταβολής αισθητής ενθαλπίας κάθε καυσαερίου, *i*, και συνολικής αισθητής ενθαλπίας από 25°C στην θεωρητική θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας:

$$\Delta H_i = \int_{298}^T C_{p,i} dT$$

Με ολοκλήρωση προκύπτει η εξίσωση 8 ανωτέρω:

$$\Delta H_i = \alpha_i (T - 298) + \frac{\beta_i}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\gamma_i}{3} (T^3 - 298^3)$$

Η συνολική αισθητή ενθαλπία είναι:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\pi\rho} &= \sum_i n_i \Delta H_i \\ &= \sum_i n_i \left[\alpha_i (T - 298) + \frac{\beta_i}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\gamma_i}{3} (T^3 - 298^3) \right] \quad \text{ή} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\pi\rho} = \sum_i n_i \alpha_i (T - 298) + \sum_i \frac{n_i \beta_i}{2} (T^2 - 298^2) + \sum_i \frac{n_i \gamma_i}{3} (T^3 - 298^3)$$

Υπολογίζουμε τα αθροίσματα με βάση τον κάτωθι πίνακα και αντικαθιστούμε:

Συστατικό	α_i	β_i	γ_i	n_i	$n_i \alpha_i$	$n_i \beta_i / 2$	$n_i \gamma_i / 3$
CO ₂ (g)	22,26	5,98 $\times 10^{-2}$	-3,50 $\times 10^{-5}$	6	133,56	1,79 $\times 10^{-1}$	-7,00 $\times 10^{-5}$
H ₂ O(g)	32,24	1,92 $\times 10^{-3}$	1,06 $\times 10^{-5}$	1	32,24	9,62 $\times 10^{-4}$	3,52 $\times 10^{-6}$
HCl(g)	30,33	-7,62E $\times 10^{-3}$	1,33 $\times 10^{-5}$	2	60,66	-7,62 $\times 10^{-3}$	8,85 $\times 10^{-6}$
N ₂ (g)	28,9	-1,57 $\times 10^{-3}$	8,08 $\times 10^{-6}$	24,45	706,61	-1,92 $\times 10^{-2}$	6,59 $\times 10^{-5}$
Άθροισμα					933	0,154	8,20 $\times 10^{-6}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\pi\rho} &= (933)(T - 298) + (0,154)(T^2 - 298^2) \\ &+ (8,20 \times 10^{-6})(T^3 - 298^3) \end{aligned}$$

(3) Υπολογισμός θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας:

Σύμφωνα με την εξίσωση 21,

$$\begin{aligned} \Delta H_c^o + \Delta H_{\pi\rho} &= 0 \quad \text{ή} \\ -2.810.575 + (933)(T - 298) + (0,154)(T^2 - 298^2) \\ &+ (8,20 \times 10^{-6})(T^3 - 298^3) = 0 \quad \text{ή} \end{aligned}$$

$$8,20 \times 10^{-6} T^3 + 0,154 T^2 + 933 T - 3.102.483 = 0$$

Αυτή είναι μία εξίσωση 3^{ου} βαθμού που μπορεί να λυθεί με την μέθοδο «δοκιμής και σφάλματος». Από την λύση προκύπτει:

$$T = 2.325^\circ\text{K} \text{ ή } 2.052^\circ\text{C}.$$

1.10 Βιβλιογραφία

- Astrup, T., Bilitewski, B. (2011). Pyrolysis and gasification, Chapter 8.8 in Solid Waste Technology & Management, Edited by Thomas H. Christensen, © 2011 Blackwell Publishing Ltd. ISBN: 978-1-405-17517-3.
- Auciello, O., Flamm, D.L. (1989). Plasma diagnostics: Plasma-materials interactions, vol. 1. Academic Press, Boston.
- Cengel, Y.A., Boles, M.A., Kanoglu, M. (2020). *Θερμοδυναμική για μηχανικούς*, 9^η έκδοση. Μετάφραση: Α.Ι. Μάργαρης και Δ.Ν. Τερτίπης. Επιστημονική επιμέλεια: Π. Τσιακάρας και Σ. Κατσαβούνης, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- DEFRA – Department for Environment, Food and Rural Affairs (2013). Advanced thermal treatment of municipal solid waste. https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/221035/pb13888-thermal-treatment-waste.pdf
- Eurostat (2021). Στατιστικές αποβλήτων. Πρόσβαση στις 30 Μαρτίου 2021 στην διεύθυνση https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wastrt/default/table?lang=en
- Gomez, E., Amutha Rani, D., Cheeseman, C.R., Deegan, D., Wise, M., Boccaccini, A.R. (2009). Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 614–626.
- Kyle, B.G. (1984). *Chemical and Process Thermodynamics*, Prentice – Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- NRC – National Research Council, committee on health effects of waste incineration (2000). Waste incineration and public health. National Academies Press, ISBN-10: 0-309-06371-X, Washington, DC.
- Neuwahl, F., Cusano, G., Gómez Benavides, J., Holbrook, S., Roudier, S. (2019). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). EUR 29971 EN,

Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-12993-6 (online), doi: 10.2760/761437 (online) , JRC118637. Files accessed on 19 January 2021 from: file:///C:/Users/Dell/AppData/Local/Temp/jrc118637_wi_bref_2019_published.pdf

Niessen, W.R. (1994). Combustion and incineration processes. Applications in environmental engineering, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., ISBN 0-8247-9267-X, New York.

Oppelt, E.T. (1987) Incineration Of Hazardous Waste, *Journal of Air Pollution Control Association*, 37:5, 558–586, <https://doi.org/10.1080/08940630.1987.10466245>

Theodore, L., Reynolds, J. (1987). Introduction to hazardous waste incineration. John Wiley and Sons, Inc., New York.

VDI (2002). Thermal waste treatment: state of the art – a summary (The future of waste treatment in Europe 2002, Strasbourg), 2002.