Έργο: Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διαφόρους βιομηχανικούς κλάδους για την παραγωγή αργιλοπυριτικών πυριμάχων τούβλων και μαζών (REFRACT)

Ενότητα Εργασίας 2:
Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός των ανακυκλούμενων πυριμάχων υλικών και κατάταξή τους

Παραδοτέο 2.1: Σχέδιο δειγματοληψίας των στερεών αποβλήτων (ανακυκλούμενα πυρίμαχα υλικά)

ωπαϊκή Ένωση
παϊκά Διαρθρωτικά
Επενδυτικά Ταμεία
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΝΔΥΣΕΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΕΤΠΑ, ΤΣ & ΕΚΤ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΑνΕΚ
ΕΠΑνΕΚ 2014–2020
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ
ΕΣΠΑ 2014-2020
ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Περιεχόμενα

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 3
2 ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΠΟΥ θα ΕΦΑΡΜΟΣΘει 3
2.1 Κατηγορίες δειγματοληψίας 5
2.1.1 Δειγματοληψία με πιθανότητα 5
2.1.2. Δειγματοληψία κατά κρίση 5
2.2. Στατιστικές παράμετροι δειγματοληψίας 6
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ 8
3.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτων 8
3.2. Απαιτούμενες αναλύσεις και δοκιμές 8
3.3. Μέθοδος δειγματοληψίας 8
3.4. Μηχανική προπαρασκευή δείγματος 9
3.5. Χαρακτηριστικά στοιχεία δειγματοληψίας 9
4. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ 10

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας έκθεσης είναι η περιγραφή της δειγματοληψίας χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους που εξετάσθηκαν στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ του ΕΣΠΑ με τίτλο REFRACT «*Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διαφόρους βιομηχανικούς κλάδους για την παραγωγή αργιλοπυριτικών πυριμάχων τούβλων και μαζών*».

Η δειγματοληψία θα βασίζεται στις αρχές που αναπτύσσονται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14899 «***Χαρακτηρισμός αποβλήτων-Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών-Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας***». Περαιτέρω θα ληφθούν υπόψη οι τεχνικές εκθέσεις και τα κατευθυντήρια έγγραφα για τη δειγματοληψία των αποβλήτων που έχουν αναπτυχθεί από την ευρωπαϊκή επιτροπή προτυποποίησης CEN/TR 15310-1 έως 5.

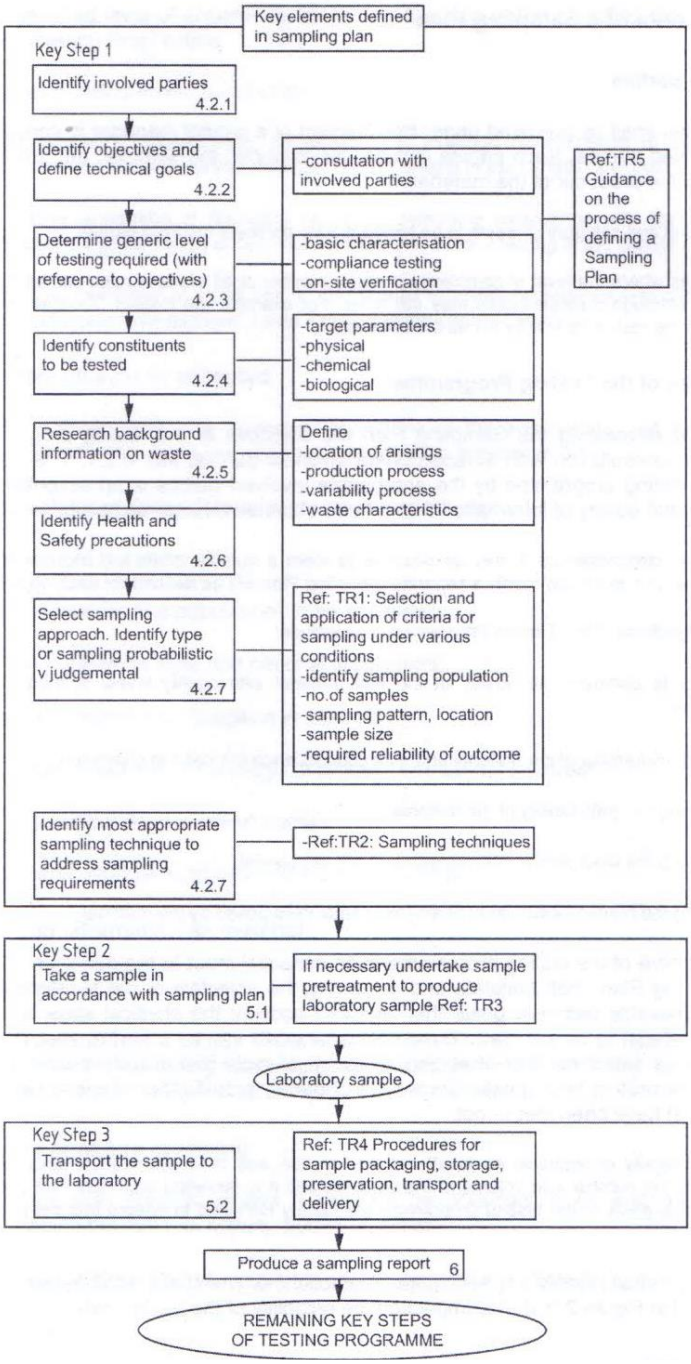
- **CEN/TR 15310-1:2006**: Characterization of waste. Sampling of waste materials. Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions.
- **CEN/TR 15310-2:2006**: Characterization of waste. Sampling of waste materials. Guidance on sampling techniques.
- **CEN/TR 15310-3:2006**: Characterization of waste - Sampling of waste materials - Part 3: Guidance on procedures for sub-sampling in the field.
- **CEN/TR 15310-4:2006**: Characterization of waste - Sampling of waste materials - Part 4: Guidance on procedures for sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- **CEN/TR 15310-5:2006**: Characterization of waste. Sampling of waste materials. Guidance on the process of defining the sampling plan.

2 ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΠΟΥ ΘΑ ΕΦΑΡΜΟΣΘΕΙ

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14899, τα κύρια στοιχεία που θα πρέπει να προσδιορισθούν κατά το στάδιο της δειγματοληψίας περιλαμβάνουν (Σχήμα 2.1):

- Καθορισμό εμπλεκόμενων φορέων
- Καθορισμό αντικειμένου δειγματοληψίας
- Προσδιορισμό απαιτήσεων αναλύσεων και δοκιμών (δοκιμές βασικού χαρακτηρισμού αποβλήτου, δοκιμές συμμόρφωσης, δοκιμές επί τόπου ελέγχου της συμπεριφοράς του αποβλήτου)
- Προσδιορισμό ιδιοτήτων/παραμέτρων αποβλήτου προς ανάλυση
- Συλλογή διαθέσιμων στοιχείων σχετικά με τα απόβλητα (περιοχή δειγματοληψίας, διαδικασία παραγωγής, τύπος και ποσότητα αποβλήτου, χαρακτηριστικά αποβλήτου)

- Προσδιορισμό μέτρων προφύλαξης ως προς την ασφάλεια και υγεία
- Επιλογή προσέγγισης δειγματοληψίας: δειγματοληψία με πιθανότητα ή κρίση
- Καθορισμό βέλτιστης τεχνικής δειγματοληψίας



Σχήμα 2.1: Τα κύρια στοιχεία ενός σχεδίου δειγματοληψίας (EN 14899).

Ακολουθεί η μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο αναλύσεων και η σύνταξη της έκθεσης δειγματοληψίας.

2.1 Κατηγορίες δειγματοληψίας

Τα είδη δειγματοληψίας ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, τη δειγματοληψία με πιθανότητα (probabilistic sampling) και δειγματοληψία χωρίς πιθανότητα ή δειγματοληψία κατά κρίση (judgmental sampling) (Σχήμα 2.2).

2.1.1 Δειγματοληψία με πιθανότητα

Η δειγματοληψία με πιθανότητα ορίζεται ως μια προσέγγιση με βάση τη στατιστική σύμφωνα με την οποία κάθε μέρος του πληθυσμού (population) έχει ίσες πιθανότητες να δειγματισθεί, επιτρέποντας τον υπολογισμό αβεβαιότητας για κάθε αποτέλεσμα. Στη δειγματοληψία με πιθανότητα, διακρίνονται οι παρακάτω τύποι:

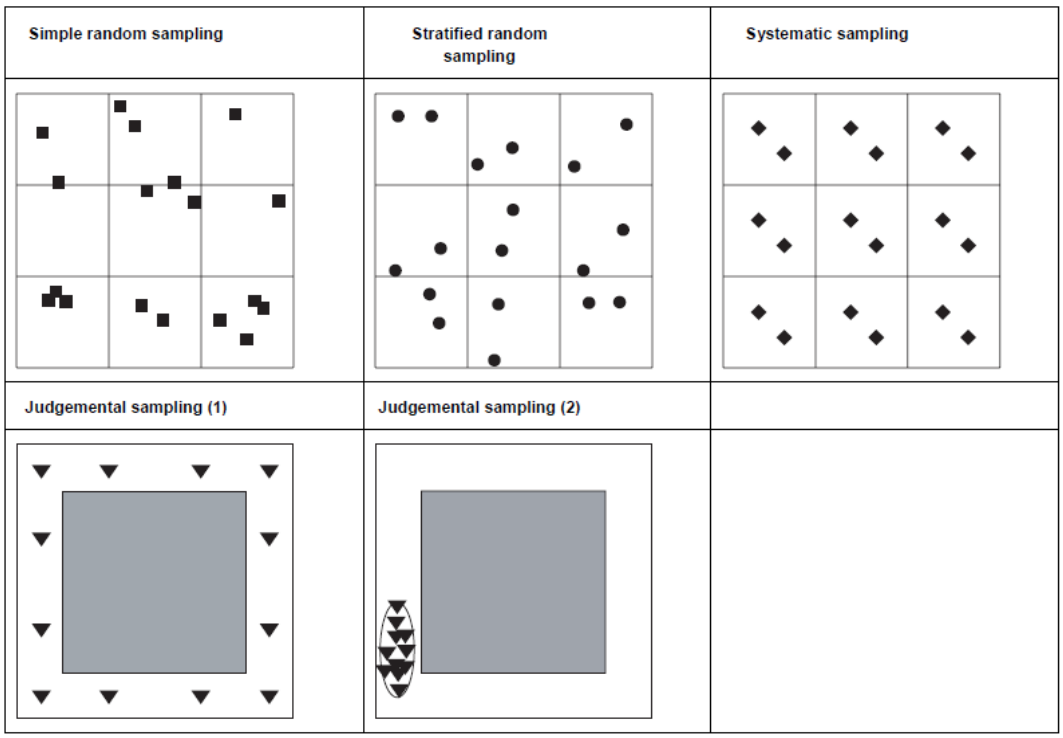
- Απλή τυχαία δειγματοληψία – Simple random sampling, όπου κάθε μέρος του πληθυσμού έχει ίσες πιθανότητες δειγματοληψίας. Τα δείγματα που προκύπτουν μπορεί να μην είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα.
- Τυχαία δειγματοληψία βάσει στρωμάτων – Stratified random sampling, όπου ο πληθυσμός χωρίζεται σε στρώματα και καθορίζεται ο αριθμός των δειγμάτων με τυχαία κατανομή σε κάθε στρώμα.
- Συστηματική δειγματοληψία - Systematic sampling, όπου τα δείγματα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην περιοχή δειγματοληψίας καθώς λαμβάνονται σε συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ τους.

2.1.2. Δειγματοληψία κατά κρίση

Στη δειγματοληψία κατά κρίση τα δείγματα λαμβάνονται από περιορισμένο τμήμα (sub population) (π.χ. στη βάση του σωρού αποβλήτων), μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά του πληθυσμού και ο αριθμός των δειγμάτων και οι θέσεις δειγματοληψίας συνήθως θεωρείται ότι δεν έχουν καμία στατιστική βάση.

Οι παράμετροι που θα πρέπει να καθοριστούν για την επιλεχθείσα προσέγγιση δειγματοληψίας περιλαμβάνουν:

- Το μέγεθος του δείγματος
- Το μέγεθος του υποδείγματος (Increment size)
- Τη λήψη μεμονωμένων ή σύνθετων δειγμάτων
- Τον αριθμό των δειγμάτων
- Τη θέση των δειγμάτων
- Τη συχνότητα δειγματοληψίας (εφόσον απαιτείται)



Σχήμα 2.2: Τύποι δειγματοληψίας (CEN/TR 15310-1: 2006)

2.2. Στατιστικές παράμετροι δειγματοληψίας

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της δειγματοληψίας είναι:

α) Ελάχιστη ποσότητα υποδείγματος

Η ελάχιστη ποσότητα υποδείγματος, όταν το 95% κ.β. του υλικού έχει μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 3 mm, δίνεται από την εξίσωση (1) (CEN/TR 15310-1: 2006).

$$M_{inc} = 10^{-9}\rho(3D_{95})^3 = 2.7 \times 10^{-8}\rho D_{95} \quad (1)$$

όπου

M_{inc} ελάχιστη μάζα του υποδείγματος, kg,

D_{95} το μέγεθος κόκκων από όπου διέρχεται το 95% κ.β. του υλικού, mm

ρ το φαινόμενο βάρος του υλικού, kg/m^3.

Το πλάτος, μήκος και ύψος του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία των υλικών πρέπει να έχει τριπλάσια τιμή από την παράμετρο D_{95}.

β) Ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος

Η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος δίνεται από την εξίσωση (2) (CEN/TR 15310-1:2006).

$$M = \frac{1}{6}\pi \times (D_{95})^3 \times \rho \times g \times \frac{(1-p)}{CV^2 \times p} \quad (2)$$

Όπου:

M: Μάζα δείγματος (g)

D_{95}: Μέγιστο μέγεθος κόκκων, cm (μέγεθος από το οποίο διέρχεται το 95% κ.β. του υλικού)

ρ: ειδικό βάρος υλικού (g/cm^3)

g: διορθωτικός παράγοντας για την κοκκομετρική κατανομή του υλικού

- Για ευρεία κοκκομετρική κατανομή $D_{95}/D_{05} > 4$, g: 0,25
- Για μεσαία κοκκομετρική κατανομή $D_{95}/D_{05} \leq 4$, g: 0,50
- Για στενή κοκκομετρική κατανομή $D_{95}/D_{05} \leq 2$, g: 0,75
- Κόκκοι ίδιας διαμέτρου $D_{95}/D_{05} = 1$, g: 1,00

p: Κλάσμα του υλικού που έχει το εξεταζόμενο χαρακτηριστικό (m/m)

Εάν κάθε κόκκος του υλικού περιέχει την ίδια ποσότητα της εξεταζόμενης παραμέτρου, p=1. Για τις κύριες παραμέτρους σε ένα δείγμα, π.χ. υγρασία, απώλεια πύρωσης, η τιμή του p είναι 0,1. Για παραμέτρους που περιέχονται σε μικρή ποσότητα σε ένα υλικό, όπως η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων, η τιμή του p που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι 0,001.

CV: επιθυμητός συντελεστής διακύμανσης. Η τιμή που χρησιμοποιείται συνήθως είναι 0,1.

γ) Αριθμός δειγμάτων

Ο αριθμός των δειγμάτων που απαιτούνται για τον υπολογισμό της μέσης τιμής με επιθυμητή πιστότητα, d (precision) και επίπεδο εμπιστοσύνης, C (confidence level) δίνεται από τη σχέση (3) (CEN/TR 15310-1:2006).

$$n = \left(\frac{u_a}{d}\right)^2 (\sigma_s^2 + \sigma_e^2) \qquad (3)$$

Όπου

u_a: συντελεστής που αντιστοιχεί στο επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης, για C: 95%, u_a: 1,96

d: επιθυμητή πιστότητα

σ_s: τυπική απόκλιση των μετρήσεων που σχετίζονται με τα διαφορετικά δείγματα

σ_e: τυπική απόκλιση των μετρήσεων που σχετίζονται με τις μεθόδους ανάλυσης

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ

3.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτων

Η δειγματοληψία αφορά στα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα τούβλα που θα αποξηλωθούν από τις καμίνους εργοστασίων παραγωγής μεταλλουργικών προϊόντων και τσιμέντου, όπως:

- τούβλα των περιστροφικών καμίνων της Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ,
- τούβλα από τον κλίβανο ανόδων της μονάδας μεταλλουργίας της Μυτιληναίος Α.Ε.,
- αργιλοπυριτικά τούβλα από το εργοστάσιο της εταιρείας LAFARGE-HOLCIM.

Τα τούβλα θα αποτεθούν σε ειδικό χώρο στις επιμέρους εγκαταστάσεις. Στην περίπτωση της Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ γίνεται χειροδιαλογή και συσκευασία των τούβλων σε big bag.

Τα τούβλα είναι γενικά καθαρά χωρίς ψιλά κλάσματα με διαστάσεις της τάξης των 20–30 cm. Επίσης επειδή χρησιμοποιείται συγκεκριμένη ποιότητα τούβλων στις καμίνους των επιμέρους εγκαταστάσεων θεωρείται ότι τα τούβλα έχουν σχετικά ομοιογενή χαρακτηριστικά.

3.2. Απαιτούμενες αναλύσεις και δοκιμές

Τα δείγματα των πυρίμαχων θα χρησιμοποιηθούν για τον περιβαλλοντικό χαρακτηρισμό τους, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι δεν έχουν επικίνδυνες ιδιότητες και η ανακύκλωσή τους είναι περιβαλλοντικά ασφαλής. Οι δοκιμές που θα πραγματοποιηθούν περιλαμβάνουν χημική ανάλυση με έμφαση στα στοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, ορυκτολογική ανάλυση, προσδιορισμός pH και οξύτητας/αλκαλικότητας καθώς και πρότυπες δοκιμές εκπλυσιμότητας για τον προσδιορισμό της εκχυλισιμότητας μετάλλων και ανιόντων.

3.3. Μέθοδος δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία των χρησιμοποιημένων τούβλων θα γίνει από τους σωρούς, όπου συλλέγονται. Στην περίπτωση των δειγμάτων σε big bag, προβλέπεται άδειασμα των τούβλων σε επίπεδη και καθαρή επιφάνεια, πριν τη δειγματοληψία, σε συμφωνία με τις κατευθύνσεις που δίνονται στην τεχνική έκθεση CEN/TR 15310-2:2006 (παρ. 12.1).

Ο σωρός των χρησιμοποιημένων τούβλων θα χωριστεί σε τεταρτημόρια και θα πραγματοποιηθεί συλλογή τούβλων σε κάθε τεταρτημόριο.

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση 3, για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των στοιχείων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος στα δείγματα χρησιμοποιημένων τούβλων με επιθυμητή πιστότητα (precision) 15% και επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και θεωρώντας με βάση διαθέσιμα στοιχεία ότι η τυπική απόκλιση των μετρήσεων που σχετίζονται με τα διαφορετικά δείγματα είναι 20% και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων που σχετίζονται με τις μεθόδους ανάλυσης είναι 5%, ο αριθμός των δειγμάτων υπολογίζεται σε 8, δηλαδή 2 δείγματα ανά τεταρτημόριο.

Δεδομένου ότι τα δείγματα αφορούν τούβλα χωρίς ψιλά κλάσματα, το κάθε δείγμα αντιστοιχεί σε ένα τούβλο.

Στην περίπτωση που θα πραγματοποιηθεί δειγματοληψία σωρού αποξηλωμένων τούβλων και με λεπτομερές υλικό, προβλέπεται η εφαρμογή των εξισώσεων (1) και (2) για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας δείγματος.

3.4. Μηχανική προπαρασκευή δείγματος

Για την προετοιμασία ενός σύνθετου δείγματος, στο οποίο θα πραγματοποιηθούν οι χημικές αναλύσεις και δοκιμές, θα πραγματοποιηθεί επί τόπου θραύση των τούβλων σε μέγεθος κόκκων < 10 mm. Στη συνέχεια θα γίνει ομογενοποίηση του δείγματος και διαχωρισμός με τη μέθοδο του σταυρού ενός δείγματος βάρους 5 kg. Το δείγμα θα συσκευαστεί σε πλαστικό σάκο και θα αποσταλεί στο εργαστήριο αναλύσεων.

3.5. Χαρακτηριστικά στοιχεία δειγματοληψίας

Τα χαρακτηριστικά στοιχεία δειγματοληψίας χρησιμοποιημένων πυρίμαχων τούβλων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

4. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η δειγματοληψία θα πραγματοποιείται σύμφωνα με το σχέδιο δειγματοληψίας χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους που προετοιμάστηκε για τις ανάγκες του προγράμματος τίτλο REFRACT «Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διαφόρους βιομηχανικούς κλάδους για την παραγωγή αργιλοπυριτικών πυριμάχων τούβλων και μαζών» του ερευνητικού προγράμματος ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ του ΕΣΠΑ όπως αυτό περιγράφεται αναλυτικά στην τεχνική έκθεση REFRACT 01/2021 του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ και που δίδεται συνημμένα στην παρούσα τεχνική έκθεση. Η υλοποίηση του σχεδίου δειγματοληψίας θα περιγράφεται επίσης αναλυτικά στο συνημμένο πρωτόκολλο δειγματοληψίας (Πίνακας 1) που προέβλεπε το άδειασμα του περιεχομένου των μεγάλων σάκων σε σωρό, χωρισμό του σωρού στα τέσσερα και λήψη δύο δειγμάτων από κάθε τεταρτημόριο.

Πίνακας 4.1: Πρωτόκολλο δειγματοληψίας που θα εφαρμοσθεί στα χρησιμοποιημένα πυρότουβλα των βιομηχανικών κλάδων.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Προετοιμασία σχεδίου δειγμ/ψίας: **Υπεύθυνος**:	Όνομα Εργαστηρίου Όνομα Υπευθύνου
Πελάτης: **Υπεύθυνος**:	Όνομα Πελάτη Όνομα Υπευθύνου
Εκτέλεση δειγματοληψίας: **Υπεύθυνος**: **Συμμετοχή:**	Όνομα Εργαστηρίου Όνομα Υπευθύνου Όνομα Υπευθύνου 1 Όνομα Υπευθύνου 2 Όνομα Υπευθύνου 3
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Δειγματοληψία ***χρησιμοποιημένων αργιλοπυριτικών πυρότουβλων*** για εκτέλεση χημικών αναλύσεων και περιβαλλοντικών δοκιμών
ΤΡΟΠΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Περιγραφή τρόπου δειγματοληψίας • Άδειασμα των big bags και δημιουργία σωρού • Χωρισμός του σωρού με τη μέθοδο του σταυρού σε τέσσερα (4) τεταρτημόρια • Συλλογή δύο (2) τούβλων από κάθε τεταρτημόριο
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ **Τύπος**: **Προέλευση** :	Χρησιμοποιημένα πυρίμαχα τούβλα Όνομα βιομηχανικού κλάδου προέλευσης
ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ **Τόπος δειγματοληψίας**: **Θέση και σημείο δειγματοληψίας**: **Ημ/νία και ώρα δειγματοληψίας**: **Τεχνική δειγματοληψίας**: **Εξοπλισμός**: **Αριθμός δειγμάτων που λήφθηκαν**:	 Όνομα τόπου δειγματοληψίας Όνομα Θέσης και σημείου δειγματοληψίας XX-XX-XXXX, XX:XX Δειγματοληψία με πιθανότητα α) Συστηματική δειγματοληψία στο σύνολο β) Τυχαία δειγματοληψία σε κάθε σωρό Περιγραφή εξοπλισμού X

Μέγεθος δειγμάτων: **Μέτρα ασφαλείας**:	Τούβλα διαφόρων διαστάσεων (περίπου 10x20x25cm) Εφαρμογή γενικών κανόνων ασφαλείας.
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	Περιγραφή διαχωρισμού δειγμάτων
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ, ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ, ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ **Συσκευασία**: **Αποθήκευση**:	Περιγραφή και στοιχεία διαδικασίας συσκευασίας, συντήρησης, αποθήκευσης και μεταφοράς. Περιγραφή συσκευασίας Μέρος αποθήκευσης