

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Σχολή Θετικών Επιστημών

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή



Δυνατότητα αποθήκευσης CO₂ μέσω ορυκτοποίησης

Χιώτη Ελένη-Μαρία

**Επιβλέπων Καθηγητής
Στυλιανού Μαρίνος**

Νοέμβριος 2022

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Σχολή Θετικών Επιστημών

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Δυνατότητα αποθήκευσης CO₂ μέσω ορυκτοποίησης

Χιώτη Ελένη-Μαρία

**Επιβλέπων Καθηγητής
Στυλιανού Μαρίνος**

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή υποβλήθηκε προς μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για απόκτηση μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών στη Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος από τη Σχολή Θετικών και Εφαρμοσμένων Επιστημών του Ανοικτού Πανεπιστημίου Κύπρου.

Νοέμβριος 2022

Περίληψη

Το ποσοστό εκπομπών Αερίων του Θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) ακολουθεί αυξητικό ρυθμό τις τελευταίες δεκαετίες με συνεπακόλουθες επιπτώσεις τόσο στο κλίμα και τα οικοσυστήματα αλλά και στην ανθρώπινη υγεία. Η μείωση της συγκέντρωσης του CO₂ κρίνεται επιβεβλημένη και με αυτό το στόχο η ερευνητική κοινότητα κάνει μεγάλες προσπάθειες για να βρει τις κατάλληλες διεργασίες μείωσης ή αποθήκευσης του. Σύμφωνα με την ερευνητική κοινότητα, η μέθοδος CCS κρίνεται ως η πλέον αποδοτική καθώς ένα μεγάλο εύρος υλικών και μέσων έχει κριθεί ως κατάλληλα για δέσμευση και ασφαλή αποθήκευση του CO₂, όπως είναι οι γεωλογικοί ταμιευτήρες. Η παρούσα εργασία αποτελεί βιβλιογραφική ανασκόπηση της διεργασίας ανθρακικής ορυκτοποίησης, η οποία διερευνά την δυνατότητα αποθήκευσης CO₂.

Η αποθήκευση CO₂ μέσω ορυκτοποίησης (mineral carbonation) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο που αναπτύχθηκε με σκοπό να εκμεταλλευτεί τη φυσική διεργασία αποσάρθρωσης του μαγνησίτη, του ασβεστίτη και των πυριτικών ορυκτών που έχουν σαν βάση οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου (CaO, MgO). Η ορυκτολογική δέσμευση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, είτε στο υπέδαφος (*in situ*), είτε σε βιομηχανίες (*ex-situ*) σε επιφανειακή εκμετάλλευση. Και στις δυο περιπτώσεις το CO₂ εισάγεται στα ορυκτά - πετρώματα για ενανθράκωση για την παραγωγή σταθερών ανθρακικών ορυκτών.

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων αυτών, όπου έγινε ανάλυση των κατάλληλων επιστημονικών εργασιών βάση επιλεγμένων παραμέτρων (PRISMA) όπως είναι: (i) τα πετρώματα και ορυκτά που μελετήθηκαν, (ii) μέθοδοι προ-επεξεργασίας, (iii) έτος δημοσίευσης, (iv) δημοσιεύσεις που αφορούσαν τον Ελλαδικό χώρο, (v) βιωσιμότητα διεργασιών κ.α. Στην εργασία αναλύονται η γεωλογία της Ελλάδας και τα κυριότερα πετρώματα και ορυκτά που μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλα υλικά για δέσμευση και αποθήκευση CO₂. Επίσης, δίνεται έμφαση στα βιομηχανικά απόβλητα, όπου αναλύονται οι σκωριές χάλυβα και υψικαμίνου, τα

απόβλητα τσιμέντου, τα απόβλητα γύψου, τα μαφικά και υπερμαφικά απόβλητα λατομείων, η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς.

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι η δέσμευση CO₂ μπορεί να είναι εφικτή μέσω των βιομηχανικών αποβλήτων λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους όπως η χημική σύσταση και το μέγεθος κόκκων. Οι διεργασίες αυτές λόγω του υψηλού ενεργειακού κόστους χρήζουν βελτιστοποίησης για να καταστούν βιώσιμες. Αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές προτείνουν μεθόδους προ-επεξεργασίας των υλικών αλλά και εκχυλίσεων για δέσμευση των πολύτιμων μετάλλων και σπάνιων γαιών, ώστε να παραχθούν νέα πολύτιμα υλικά και πρώτες ύλες. Το χαρακτηριστικό παράδειγμα της ερυθράς ιλύος όπου μπορεί να εξαχθούν προϊόντα όπως το Σκάνδιο, Σίδηρος κ.α. παρέχουν το κατάλληλο πλαίσιο για εφαρμογή του μοντέλου κυκλικής οικονομίας και να προωθηθεί η βιομηχανική συμβίωση μέσω της παραγωγής νέων πρώτων υλών αλλά και παράλληλα της αποθήκευσης CO₂.

Στο τέλος της εργασίας, γίνεται εφαρμογή SWOT ανάλυσης για να προταθούν οι κατάλληλες στρατηγικές όπου θα ενισχύσουν και υποστηρίξουν τέτοια μοντέλα στον Ελληνικό χώρο.

Summary

In the last decades, the worldwide percentage of Greenhouse Gas emissions in the atmosphere, specifically carbon dioxide (CO₂), has been increasing with consequent effects on the climate, the ecosystems as well as on human health. The reduction of the CO₂ concentration is considered imperative, so the research community has been making great efforts to find the most suitable processes for this purpose. According to the research community, the CCS method is the most efficient process since a wide range of materials and media have been found to be suitable for the capture and safe storage of CO₂, such as geological reservoirs. This paper constitutes a literature review that investigates the possibility of CO₂ storage through the carbonate mineralization process.

CO₂ storage through the mineral carbonation process is a promising method developed to take advantage of the natural weathering process of magnesite, calcite and oxide-based silicate minerals (CaO, MgO). Mineralogical capture can be carried out in two ways, either underground (in situ), or at the surface (ex-situ) inside facilities. In both cases CO₂ is introduced into the minerals - rocks in order to produce stable carbonate minerals.

This paper is a bibliographic review of these methods, where an analysis of the appropriate scientific papers was made based on selected parameters (PRISMA) such as: (i) the rocks and minerals studied, (ii) pre-treatment methods, (iii) year of publication, (iv) publications concerning Greece, (v) sustainability of processes, etc. The paper analyzes the geology of Greece and the main rocks and minerals that could be suitable for capturing and storing CO₂. Industrial waste is also emphasized, and materials such as steel and blast furnace slag, cement waste, gypsum waste, mafic and ultramafic quarry waste, fly ash and red mud are analyzed.

From the literature review it was found that CO₂ sequestration can be achieved through industrial waste due to their physicochemical characteristics, such as chemical composition and grain size. Due to the high energy costs, these processes need optimization to become sustainable. Several literature references propose pre-treatment methods as well as extractions to bind the precious metals and rare earths, in order to

produce new valuable and raw materials. The typical example of red mud where products such as Scandium, Iron etc. can be extracted, provide the appropriate framework for the implementation of the circular economy model and for the promotion of industrial symbiosis through the production of new raw materials, while at the same time permanently storing CO₂.

At the end of this research, a SWOT analysis is applied to propose the appropriate strategies to strengthen and support such models in the Greek area.

Περιεχόμενα

Contents

Περίληψη.....	4
Summary.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	11
1.1. Εισαγωγή.....	11
1.2. Καταγραφή προβλήματος - Κλιματική αλλαγή	12
1.3. Σημασία και Αναγκαιότητα Έρευνας	15
1.4. Σκοποί και Στόχοι Έρευνας	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	17
2.1. Γεωλογία και ορυκτός πλούτος της Ελλάδας	17
2.1.1. Λατομικά ορυκτά	17
2.1.2. Βιομηχανικά ορυκτά	18
2.1.3. Μάρμαρα	18
2.1.4. Αδρανή	19
2.1.5. Μεταλλευτικά ορυκτά	19
2.2. Γεωλογία, δέσμευση και αποθήκευση CO ₂ (Carbon Capture Storage)	20
2.2.1. Θεσμικό Πλαίσιο	22
2.2.2. Κριτήρια καταλληλότητας	23
2.3. Ανθρακική ορυκτοποίηση με προσθήκη CO ₂	24
2.3.1 Μέθοδος In-situ	26
2.3.2 Μέθοδος Ex-situ	27
2.3.3 Πλεονεκτήματα ορυκτογένεσης μέσω προσθήκης CO ₂	32
2.3.4 Προ-επεξεργασία.....	34
2.3.5 Ορυκτά και Απόβλητα για CCS	35
2.3.6 Πλεονεκτήματα χρήσης αποβλήτων	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	41
3.1 Σκοποί και Στόχοι	41
3.2. Ερευνητικά Ερωτήματα	42
3.2. Σχεδιασμός Έρευνας - Εύρεση Δεδομένων	42
3.2.1. Περιοχή Μελέτης Έρευνας	43
3.3 Μέθοδος Ανάλυσης Αποτελεσμάτων - Ανάλυση SWOT	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	48
4.1 CCS στην Ελλάδα.....	48
4.2. Ανθρακική ορυκτοποίηση.....	49
4.3. Εφαρμογή ανθρακικής ορυκτοποίησης σε βιομηχανικά απόβλητα.....	52
4.3.1. Σκωριές υψικαμίνου	54
4.3.2 Σκωριές Χάλυβα.....	59
4.3.3 Ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (Coal fly ash)	65
4.3.4 Απόβλητα Γύψου	69
4.3.5 Απόβλητα τσιμέντου.....	72
4.3.6. Συγκρίσεις υλικών.....	72

4.4. Προκαταρκτική οικονομική ανάλυση και προσεγγίσεις	75
4.5 Βιομηχανικές εφαρμογές της ανθρακικής ορυκτοποίησης	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	83
5.1. Ερυθρά Ιλύς (Red-Mud)	83
5.2.1. Σύσταση της ερυθράς ιλύος	84
5.3. Αποθήκευση, διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ερυθράς ιλύος.....	90
5.4. Ερυθρά Ιλύς - Ελλάδα	91
5.4.1. Χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος στην Ελλάδα.....	94
5.5. Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος.....	98
5.5.1. Μέταλλα και Σπάνιες γαίες	98
5.5.2. Οικονομικά ζητήματα	100
5.5.3. Ερυθρά ιλύς και ανθρακική ορυκτοποίηση	102
5.5.4. Ανάκτηση μετάλλων από ερυθρά ιλύ	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	113
6.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	113
6.2. SWOT ανάλυση	115
6.3 Συμπεράσματα.....	118
6.4 Προτάσεις	120
Βιβλιογραφία.....	123
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1. Εισαγωγή

Η παγκόσμια οικονομία σήμερα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτρική ενέργεια για να καλύψει τις ανάγκες σε τρόφιμα, νερό και οποιαδήποτε άλλη καθημερινή δραστηριότητα όπως η θέρμανση και ο φωτισμός. Η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα παγκόσμιο φαινόμενο η οποία επιφέρει επιπτώσεις ως προς τα οικοσυστήματα, το νερό, την τροφή και την ενέργεια. Έτσι, η σχέση νερού-τροφής-ενέργειας-κλίματος είναι μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις για την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης. Λόγω των αναδυόμενων αναπτυσσόμενων χωρών και της παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης, η ζήτηση ενέργειας αυξάνεται σταθερά, αν και πιο αργά από τις προηγούμενες δεκαετίες, με μέσο όρο περίπου 0,7% ετησίως έως το 2050 σε σύγκριση με μέσο όρο άνω του 2% από το 2000 έως το 2015 (Koukouzas, 2021). Αυτή η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια συνεπάγεται αύξηση της χρήσης καυσίμων, και πιο συγκεκριμένα των συμβατικών ορυκτών καυσίμων που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, δηλαδή άνθρακα, πετρέλαιο και φυσικό αέριο (Kelektsoглу K., 2018). Ο συνδυασμός της αυξημένης ζήτησης για ενέργεια με την συνεχόμενη τεχνολογική και βιομηχανική εξέλιξη έχει οδηγήσει σε αύξηση της έντασης των βιομηχανικών διεργασιών, πράγμα που συνεπάγει ραγδαία αύξηση των εκπομπών Αερίων του Θερμοκηπίου (Ατθ) και συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η κατάσταση πρόκειται να επιδεινωθεί αν δεν ληφθούν μέτρα αντιμετώπισης άμεσα. Έτσι, σε μια προσπάθεια μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης πλήθος ερευνητών μελέτησαν την δυνατότητα δέσμευσης του ατμοσφαιρικού CO₂ και αποθήκευσής του σε κατάλληλες δομές εδάφους.

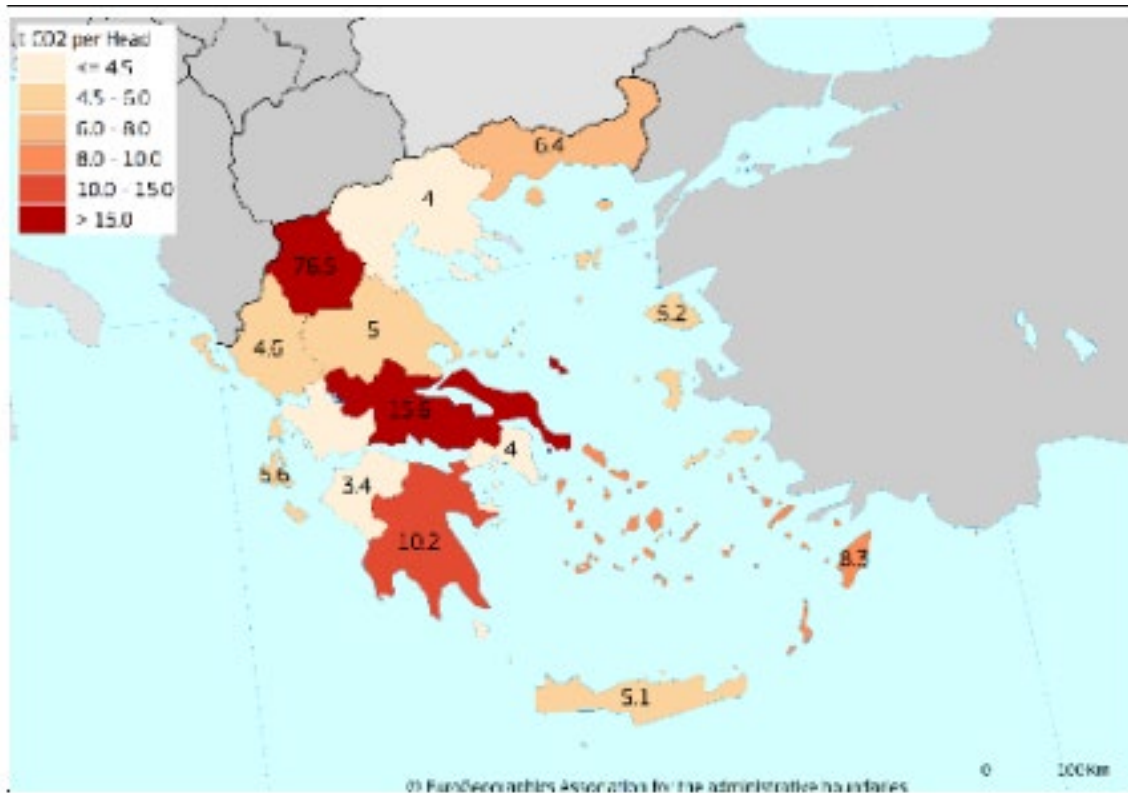
Η Ελλάδα, αποτελεί μια χώρα με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και πλούσιο γεωλογικό υπόβαθρο, καθιστώντας την ως ένα ιδανικό παράδειγμα για την εφαρμογή μεθόδων δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂.

1.2. Καταγραφή προβλήματος - Κλιματική αλλαγή

Η χρήση ορυκτών καυσίμων εκπέμπει υψηλές ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου όπως CO₂ και οξείδιο του αζώτου (N₂O) που συμβάλλουν σημαντικά στην κλιματική αλλαγή και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), μεθανίου (CH₄) και υποοξείδιο του αζώτου (N₂O) έχουν αυξηθεί από το 1750 λόγω της αυξημένης ανθρώπινης δραστηριότητας με τη μέση συγκέντρωση CO₂ (403 ppm) να αυξάνεται κατά 40% από τα μέσα του 1800 (Kelektsoğlu, 2018). Την τελευταία δεκαετία, οι εκπομπές CO₂ έχουν σημειώσει ετήσια αύξηση 2,7% παγκοσμίως (Kelektsoğlu, 2018). Έτσι, ενώ οι αλλαγές στο κλίμα μπορούν να αποδοθούν σε φυσικές διεργασίες (όπως ηφαιστειακές εκρήξεις και ηλιακές διακυμάνσεις), φαίνεται πως μεγάλο μερίδιο ευθύνης κατέχει και η ανθρώπινη δραστηριότητα.

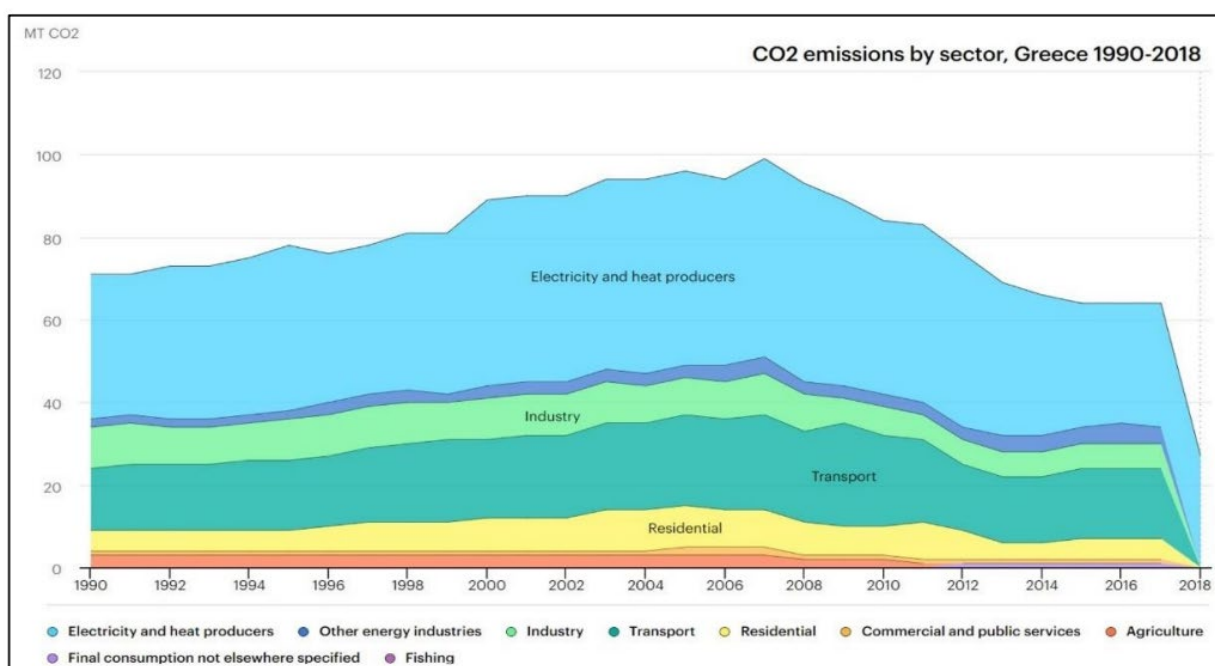
Σύμφωνα με στοιχεία από το 2018, το 81% της ηλεκτρικής ενέργειας παραγόταν μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων (Koukouzas, 2021). Για την ενίσχυση της οικονομικής ανάπτυξης, δημιουργήθηκαν εναλλακτικά σενάρια που βασίζονται σε ένα μείγμα ορυκτών καυσίμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με προοδευτικά αυξανόμενο το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών σε βάρος των ορυκτών καυσίμων προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου για το 2030. Αυτοί οι στόχοι για την ΕΕ-27 είναι: (α) τουλάχιστον 40% μείωση των εγχώριων εκπομπών GHG (σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990), (β) αύξηση της ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές σε τουλάχιστον 32% του ακαθάριστου τελικού ποσοστού κατανάλωσης ενέργειας έως το 2030 και (γ) βελτίωση κατά τουλάχιστον 32,5% της ενεργειακής απόδοσης έως το 2030 (Koukouzas, 2021). Παράλληλα, κατά τη Συμφωνία του Παρισιού που υπογράφηκε το 2015, η άνοδος της παγκόσμιας θερμοκρασίας δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 2 °C σε σύγκριση με τα επίπεδα προ βιομηχανίας και η αύξηση της θερμοκρασίας θα πρέπει να περιοριστεί μέχρι τους 1,5 °C. Σύμφωνα με τον

διεθνή οργανισμό ενέργειας (IEA), η επίτευξη του στόχου που θέτει η Συμφωνία του Παρισιού απαιτεί την αποθήκευση τουλάχιστον 1 γιγατόνου CO₂ ετησίως έως το 2030, σε παγκόσμιο επίπεδο (Kelektsoglou, 2018).



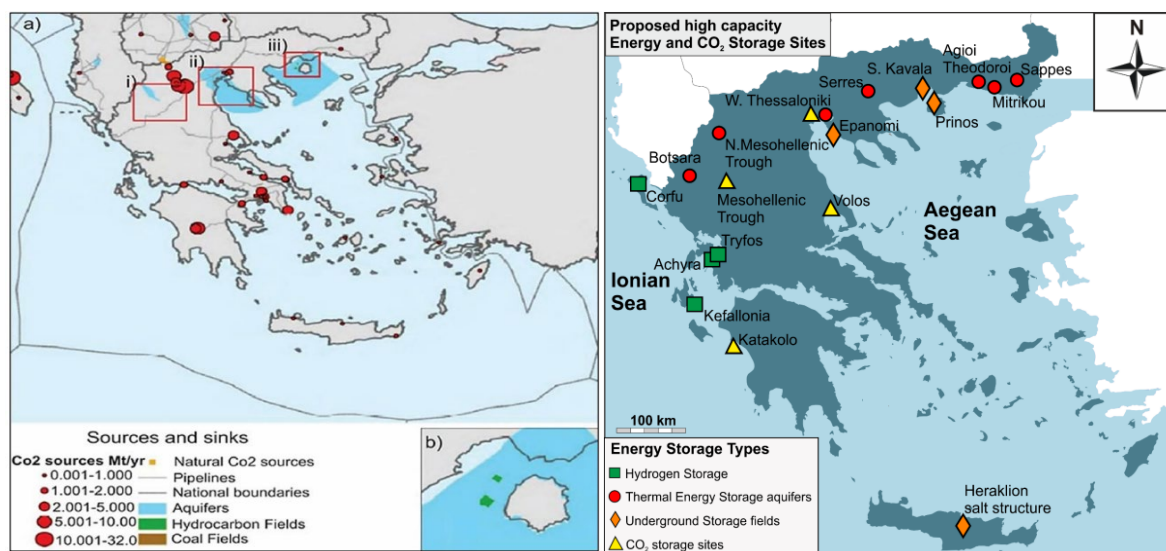
Εικόνα 1. Κατά κεφαλήν εκπομπές CO₂ από ορυκτά καύσιμα για το 2018 (European Commission, 2022).

Σύμφωνα με τον χάρτη της εικόνας 1, στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών CO₂ παρατηρείται σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Πιο αναλυτικά, μία από τις μεγαλύτερες πηγές CO₂ στην Ελλάδα είναι οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής λιγνίτη στην Δυτική Μακεδονία και στην Πελοπόννησο κατατάσσοντας την Ελλάδα δεύτερη ευρωπαϊκά και έκτη παγκοσμίως στην παραγωγή λιγνίτη. Σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής λιγνίτη της ΔΕΗ παράγουν το 56% της ηλεκτρικής ενέργειας της χώρας (ΕΔΕΥ, 2020).



Εικόνα 2. Εκπομπές CO₂ στην Ελλάδα από διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών από σταθμούς παραγωγής ενέργειας (ΕΔΕΥ, 2020).

Κατά το 2018 οι εκπομπές CO₂ στην Ελλάδα έφτασαν τα 64.6 εκατομμύρια τόνους, με το μεγαλύτερο ποσοστό να αναλογεί στην καύση λιγνίτη. Ωστόσο, στο διάγραμμα της εικόνας 2 παρατηρείται σχετική μείωση των εκπομπών CO₂ από το 2010 μέχρι το 2018. Αυτό πιθανόν να οφείλεται είτε στις συνέπειες της μακροχρόνιας οικονομικής κρίσης είτε στις προσπάθειες των κυβερνήσεων για την μείωση των εκπομπών του CO₂, σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα (ΕΔΕΥ, 2020). Στις εικόνες 3 και 4 φαίνονται οι εκπομπές ρύπων στην Ελλάδα καθώς και οι περιοχές που έχουν προταθεί για αποθήκευση CO₂.



Εικόνες 3 και 4. (Αριστερά) Χάρτης των εκπομπών CO₂, των υποδομών και χωρητικότητας στην Ελλάδα: i) Μεσοελληνική Αύλακα ii) Δ. Θεσσαλονίκη iii) Λεκάνη Πρίνου (ΕΔΕΥ, 2020). (Δεξιά) Χάρτης με τις κύριες προτεινόμενες περιοχές μεγάλης χωρητικότητας και αποθήκευσης CO₂ (Αρβανίτης κ.α., 2018)

Έτσι, γίνεται σαφές πως η μείωση των εκπομπών στη βιομηχανία αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για την επίτευξη μηδενικών εκπομπών. Η καύση φυσικού αερίου εκπέμπει 50-60% λιγότερο CO₂ σε σχέση με την καύση άνθρακα (Κουκουζας, 2021). Ως αποτέλεσμα, η χρήση φυσικού αερίου αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια, ενώ η καύση άνθρακα και πετρελαίου θα μειωθεί σημαντικά, εξακολουθώντας όμως να κατέχει μερίδιο στην παραγωγή ενέργειας.

Για την επίτευξη των επιθυμητών μειώσεων, χρήζει βελτίωση της απόδοσης τόσο στον τομέα της ζήτησης όσο και της προσφοράς ενέργειας. Η εφαρμογή πηγών ενέργειας χαμηλών εκπομπών άνθρακα και η δέσμευση CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων και την ατμόσφαιρα αποτελούν κρίσιμες στρατηγικές για τη μείωση των εκπομπών αυτών.

1.3. Σημασία και Αναγκαιότητα Έρευνας

Όπως προαναφέρθηκε, με την παγκόσμια εκβιομηχάνιση οι υπεραυξημένες χρήσεις ορυκτών καυσίμων έχουν οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υποξείδιο του αζώτου,

χλωροφθοράνθρακες και όζον (Karila et al, 2019). Το Πρωτόκολλο του Κιότο όρισε το διοξείδιο του άνθρακα ως τον μεγαλύτερο παράγοντα συνεισφοράς μεταξύ των αερίων του θερμοκηπίου (Mun and Cho, 2013). Με βάση τα δεδομένα που αναφέρει η Αμερικανική Εθνική Υπηρεσία Ωκεανών και Ατμόσφαιρας, η τρέχουσα (2020) ατμοσφαιρική συγκέντρωση CO₂ φτάνει τα 411 ppm και αυξάνεται με ρυθμό 2,8 ppm ετησίως (Administration NOAA, 2020). Από την άλλη πλευρά, η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται συνεχώς και εκτιμάται ότι θα αυξάνεται κατά περισσότερο από 28,6% έως το 2040 (EA, 2019). Για να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών CO₂, νέες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η ενέργεια υδρογόνου αναμένεται να αντικαταστήσουν τις ορυκτές πρώτες ύλες, αλλά κάτι τέτοιο είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί βραχυπρόθεσμα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως. Ως εκ τούτου, η δέσμευση και αποθήκευση CO₂ (CCS) εξακολουθεί να είναι η κύρια στρατηγική για τη μείωση των εκπομπών CO₂ κατά την παρούσα περίοδο, με τις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες να είναι πλέον υποχρεωμένες να μειώσουν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (Mun and Cho, 2013). Υπολογίζεται ότι η τεχνολογία CCS θα εφαρμοστεί ευρέως στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και σε άλλες βιομηχανίες παγκοσμίως και θα είναι σε θέση να δεσμεύσει περισσότερους από 7 δισεκατομμύρια τόνους CO₂ ετησίως έως το 2050 (Liu et al 2021). Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι η μείωση των εκπομπών CO₂ είναι πλέον επιτακτική, και η Ελλάδα ως μια χώρα με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και εκπομπές CO₂, οφείλει να ερευνήσει το δεσμευτικό δυναμικό των υλικών που διαθέτει έτσι ώστε να βρεθεί η ιδανική μέθοδος CCS που θα βοηθήσει στην μείωση του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος.

1.4. Σκοποί και Στόχοι Έρευνας

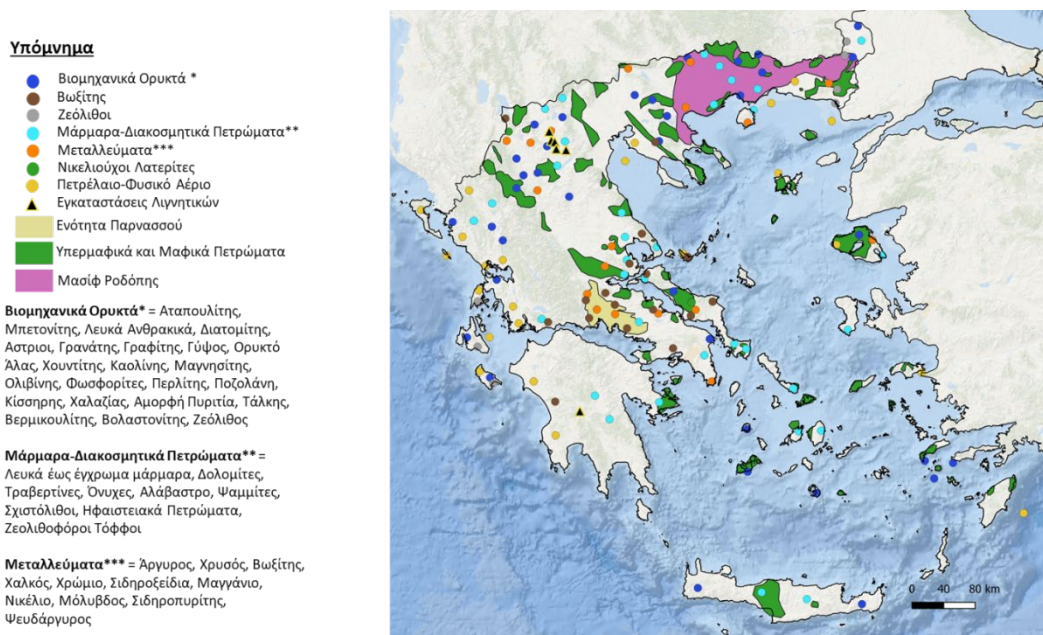
Σκοπός της μελέτης είναι η ανασκόπηση των υφιστάμενων ερευνών σχετικά με την δέσμευση και αποθήκευση CO₂ τόσο στο εξωτερικό όσο και στην Ελλάδα, αλλά και η διερεύνηση της εφαρμογής συγκεκριμένων μεθόδων σε βιομηχανικές περιοχές προκειμένου να επιτευχθούν στόχοι όπως είναι η μείωση των παραγόμενων εκπομπών CO₂ και η διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1. Γεωλογία και ορυκτός πλούτος της Ελλάδας

Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικά αποθέματα ορυκτών τα οποία βρίσκουν πολλές και ποικίλες χρήσεις τόσο στη βιομηχανία όσο και στη καθημερινότητα και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: (i) στα Λατομικά ορυκτά και (ii) στα Μεταλλευτικά ορυκτά.



Εικόνα 5. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας (Τροποποίηση από Charalampides et al. 2014, Tsikouras et al. 2016, Voudouris et al. 2019).

2.1.1. Λατομικά ορυκτά

Λατομικά ορυκτά ονομάζονται τα ορυκτά, τα οποία δεν ανήκουν στην κατηγορία των μεταλλευμάτων ή μεταλλευτικών ορυκτών, κατά τις διατάξεις του Μεταλλευτικού

Κώδικα (ν.δ. 210/1973, ΦΕΚ 277 Α'). Η κατηγορία των Λατομικών ορυκτών περιλαμβάνει (Εικόνα 5):

- τα βιομηχανικά ορυκτά,
- τα μάρμαρα και
- τα αδρανή (Orykta.gr, 2022).

2.1.2. Βιομηχανικά ορυκτά

Στην κατηγορία των **βιομηχανικών ορυκτών** υπάγονται και τα λατομικά ορυκτά **εκτός** των μαρμάρων και των αδρανών υλικών, των πηγών μετάλλων και εκείνων που δεν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Αποτελούν ορυκτά και πετρώματα που βρίσκουν εφαρμογή σε όλο το φάσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας και όχι μόνο στη βιομηχανία, ενώ σε αντίθεση με τα μέταλλα ανακυκλώνονται σε πολύ μικρό βαθμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι ο καολίνης, ο μπεντονίτης, η κιμωλία, η γύψος, ο περλίτης, η κίσσηρις, ο χαλαζίας, η χαλαζιακή άμμος, οι άργιλοι και οι μάργες πλινθοποιίας, κεραμοποιίας, τσιμεντοβιομηχανίας, καθώς και τα αργιλικά και μαργαϊκά πετρώματα. Σύμφωνα με υπουργικές αποφάσεις που χρονολογούνται από το 1982 έως το 2000, στην κατηγορία αυτή πλέον υπάγονται και οι ζεόλιθοι, ο βερμικουλίτης, ο ολιβίνης, ο αποσαθρωμένος ασβεστόλιθος, ο γνεύσιος και ο βολλαστονίτης. Παραδείγματα χρήσεων στη βιομηχανία αποτελούν οι οικοδομές, η τσιμεντοβιομηχανία καθώς και σε πλήθος άλλων κατασκευαστικών τομέων (Μουστάκας κ.α., 2016).

2.1.3. Μάρμαρα

Στην κατηγορία των **μαρμάρων** υπάγονται πετρώματα ποικίλων χρωμάτων που εξορύσσονται σε μεγάλους όγκους και μπορούν να δεχθούν κοπή, λείανση και στίλβωση, καθώς και ο πορόλιθος, το αλάβαστρο και ο όνυχας. Χρήσεις βρίσκουν σε οικοδομές ως κατασκευαστικά υλικά και υλικά διακόσμησης (Μουστάκας κ.α., 2016).

2.1.4. Αδρανή

Αδρανή υλικά είναι τα υλικά τα οποία προέρχονται από φυσική κατάτμηση ή τεχνητή θραύση των πετρωμάτων. Ονομάστηκαν αδρανή διότι δεν αντιδρούν χημικά με διάφορες συγκολλητικές ύλες. Χρησιμοποιούνται στις οικοδομές, οδοστρώσεις, τεχνικά έργα και σε όλο τον βιομηχανικό τομέα (Μουστάκας κ.α., 2016). Ανάλογα με το μέγεθος θραυσμάτων ταξινομούνται σε: παιπάλη (<0.25mm), άμμος (0.25-7mm) και χαλίκι (7-70mm) (Orykta.gr, 2022).

2.1.5. Μεταλλευτικά ορυκτά

Μεταλλεύματα σύμφωνα με τον Μεταλλευτικό Κώδικα (Ν.Δ. 210/1973, ΦΕΚ 277/Α/73) αποτελούν τα μέταλλα και οι ενώσεις τους, τα ραδιενεργά και ενεργειακά ορυκτά, οι πολύτιμοι λίθοι, το θειάφι, ο τάλκης, ο φθορίτης, ο αμίαντος, οι αστρίοι, το ορυκτό αλάτι, το αέριο ήλιο, τα γηγενή αέρια, τα φυσικά λιπάσματα κ.α. Από τα παραπάνω, όσα χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή ενέργειας χαρακτηρίζονται ως “ενεργειακά” ορυκτά (γεωθερμικά ρευστά, ορυκτοί άνθρακες, φυσικό αέριο, πετρέλαιο) και τα “ραδιενεργά ορυκτά” (π.χ. το ουράνιο). Τα σημαντικότερα από τα μεταλλευτικά κοιτάσματα της Ελλάδας είναι (Orykta.gr, 2022):

1. Το νικέλιο και οι νικελιούχοι λατερίτες με χρήσεις όπως η παραγωγή σιδηρονικελίου, οι οικοδομές, ο οικιακός εξοπλισμός και πλήθος άλλων εφαρμογών, ο βωξίτης από όπου παράγεται η αλουμίνα και το αλουμίνιο με χρήσεις όπως στην παραγωγή του αλουμινίου, στις οικοδομές, σε συσκευασίες και εξοπλισμό και σε άλλες ποικίλες βιομηχανικές και καθημερινές εφαρμογές.
2. Τα μεικτά θειούχα μεταλλεύματα με εφαρμογές όπως στη παραγωγή χρυσού, χαλκού κ.α., σε νομισματικές χρήσεις, σε οικοδομές και σε πολλές ακόμη εφαρμογές.
3. Ο μαγνησίτης (λευκόλιθος) και τα μαγνησιακά προϊόντα με πλήθος εφαρμογών όπως οι ζωοτροφές και τα λιπάσματα, τα μαγνησιακά πυρίμαχα για την χαλυβουργία, σε οικοδομές όπως κεραμικά, λειαντικά και panels και σε πολλές ακόμη εφαρμογές.
4. Η σμύριδα που εμφανίζεται στη νήσο Νάξο, σε εκμεταλλεύσιμη ποσότητα και πολύ καλή ποιότητα βρίσκει εφαρμογές ως λειαντικό και αποξεστικό υλικό, ενώ παρά την

πτώση της ζήτησης τα τελευταία χρόνια, λόγω αντικατάστασής του στην αγορά από το τεχνητό κορούνδιο και το καρβίδιο του πυριτίου, υπάρχουν πλέον σήμερα αρκετές εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης του ορυκτού

- 5. Οι κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες- οι σπάνιες γαίες.** Οι σπάνιες γαίες ανήκουν στα πιο σημαντικά κοιτάσματα της Ελλάδας και του κόσμου καθώς βρίσκονται στην αρχή των αλυσίδων αξίας της μεταποιητικής βιομηχανίας λόγω της τεράστιας συνεισφορά τους στον βιομηχανικό τομέα. Στην Ελλάδα έχουν εντοπισθεί εμφανίσεις σπανίων γαιών στα πολυμεταλλικά κοιτάσματα επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης καθώς και της ζώνης Ροδόπης στη Βορειοανατολική Ελλάδα καθώς και στα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών της Κεντρικής και Βορείου Ελλάδος, τα οποία ήδη υφίστανται εκμετάλλευση για την παραγωγή Al και Ni.

Τέλος στα ενεργειακά ορυκτά ανήκουν οι λιγνίτες, η γεωθερμία και οι υδρογονάνθρακες με εφαρμογές στην ηλεκτροπαραγωγή, στην μεταλλουργία και γενικότερα στην παραγωγή ενέργειας.

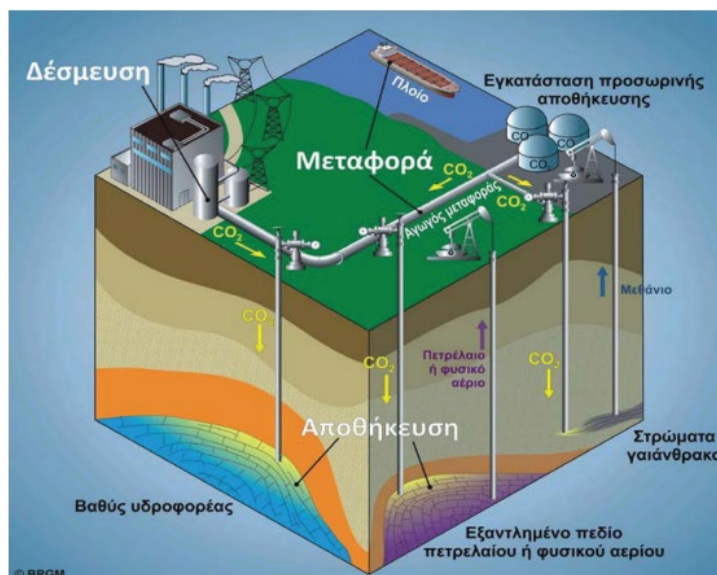
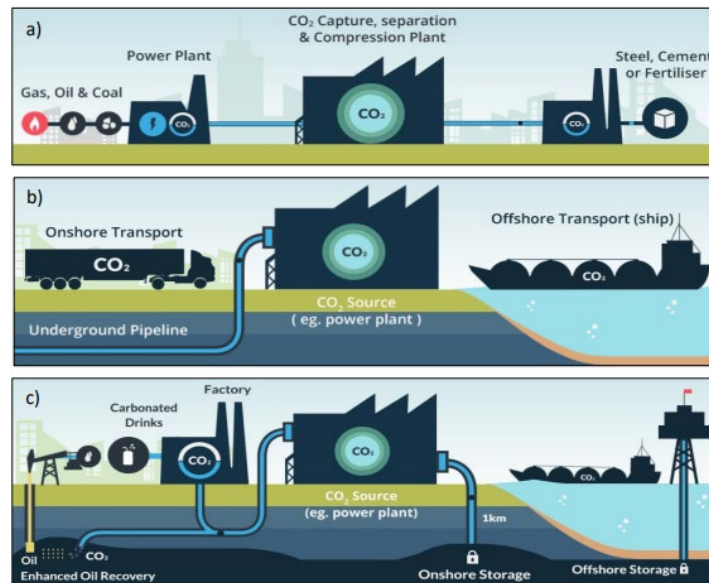
2.2. Γεωλογία, δέσμευση και αποθήκευση CO₂ (Carbon Capture Storage)

Η δέσμευση και η αποθήκευση άνθρακα (Carbon Capture Storage) έχει αναγνωριστεί ως μια πολύ σημαντική τεχνολογία που πρόκειται να βοηθήσει στην επίτευξη των στόχων της Συμφωνίας του Παρισιού (European Council 2022) και περιλαμβάνει τα εξής (Ηλιόπουλος, 2015) (Εικόνες 6 και 7):

- 1.** Τη δέσμευση CO₂ από αέρια που παράγονται σε μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας, όπως για παράδειγμα σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με γαιάνθρακα και φυσικό αέριο, χαλυβουργεία, εργοστάσια τσιμέντου, διυλιστήρια και εξορυκτικές βιομηχανίες. Ανάλογα με το στάδιο της διεργασίας στο οποίο απομονώνεται το CO₂ οι τεχνικές δέσμευσης διακρίνονται σε: δέσμευση μετά την καύση, δέσμευση πριν από την καύση και καύση με υψηλή συγκέντρωση O₂/CO₂. Επίσης, σημειώνεται μεγάλη προσπάθεια στην εύρεση και ανάπτυξη καινοτόμων εφαρμογών δέσμευσης CO₂ όπως η καύση με τον μηχανισμό χημικής ανάδρασης (Chemical Looping Combustion), η οποία λειτουργεί με βάση την χρήση οξειδίων ποικίλων μετάλλων ως φορείς οξυγόνου από τον αέρα καύσης προς το καύσιμο (Ηλιόπουλος, 2015).

2.Τη μεταφορά, η οποία διεξάγεται με: φορτηγά μεγάλης χωρητικότητας, τρένα, βυτιοφόρα πλοία και αγωγούς

3.Την αποθήκευση σε: ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου (EOR), εξαντλημένους ταμιευτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου, αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους, κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα (ECBMR), ωκεανούς μέσω αγωγού ή μέσω βυτιοφόρου πλοίου και αποθήκευση μέσω ορυκτοποίησης (mineralization).



Εικόνες 6 και 7. (Επάνω) α) Καύση ορυκτών καυσίμων, β) Μεταφορά μέσω αγωγών, πλοίων και φορτηγών, γ) Αποθήκευση CO₂ (ΕΔΕΥ, 2020) (Κάτω) Παρουσίαση της δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσης σε διάφορα είδη ταμιευτήρων (Αρβανίτης κ.α., 2018).

2.2.1. Θεσμικό Πλαίσιο

Με την υπ. αριθ. 48416/2037/2011 ΚΥΑ με την οποία ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο η οδηγία 2009/31/EK, καθορίζονται για πρώτη φορά στο ελληνικό θεσμικό πλαίσιο οι προϋποθέσεις τόσο ως προς τις α) άδειες εξερεύνησης με σκοπό την επιλογή τόπων αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα όσο και ως προς τις β) άδειες αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα. Η συγκεκριμένη ΚΥΑ αποτελεί τροποποίηση της υπ' αριθμ. 29457/1511/2005 (Β' 992) ΚΥΑ, του Π.Δ. 51/2007 (Α' 54) και του Π.Δ. 148/2009 (Α' 190). Το θεσμικό πλαίσιο αναφέρεται σε όλη την Ελληνική Επικράτεια, συμπεριλαμβανομένου του θαλάσσιου βυθού, της υφαλοκρηπίδας και του υπεδάφους έως τα όρια της περιοχής όπου η Ελληνική Δημοκρατία έχει κυριαρχικά δικαιώματα ή/και δικαιοδοσία, σύμφωνα με τη Σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών για το Δίκαιο της Θάλασσας (UNCLOS), που κυρώθηκε με το ν.2321/1995 (Α' 136). Πιο συγκεκριμένα:

- Αφορά την αποθήκευση CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς με συνολική προβλεπόμενη αποθήκευση άνω των 100 χιλιοτόνων που δεν διενεργούνται για έρευνα, ανάπτυξη ή δοκιμή νέων προϊόντων και διεργασιών και προβλέπει την απαγόρευση της αποθήκευσης σε περιοχή πέρα τον προβλεπόμενων ορίων, σε στήλη ύδατος και σε υπόγειους υδροφορείς.
- Αρμόδια αρχή για την εφαρμογή της απόφασης ορίζεται η Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος και η Γενική Γραμματεία Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) Ο Υπουργός Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) διατηρεί το δικαίωμα να ορίζει τις κατάλληλες περιοχές για αποθήκευση ή να απαγορεύει αποθήκευση σε τμήματα ή στο σύνολο της Ελληνικής Επικράτειας.
- Για την αποδοχή μιας περιοχής ως κατάλληλη πρέπει προηγηθεί χαρακτηρισμός και αξιολόγηση του δυνητικού συγκροτήματος αποθήκευσης CO₂ και της γύρω περιοχής, καθώς και της διαθέσιμης αποθηκευτικής του ικανότητας σύμφωνα με τα κριτήρια που έχουν οριστεί. Τελικώς, ένας γεωλογικός σχηματισμός επιλέγεται ως τόπος αποθήκευσης μόνον εάν, υπό τις προτεινόμενες προϋποθέσεις χρήσης, δεν υφίσταται σημαντικός κίνδυνος διαρροής, ούτε σημαντικός κίνδυνος για το περιβάλλον ή την υγεία.

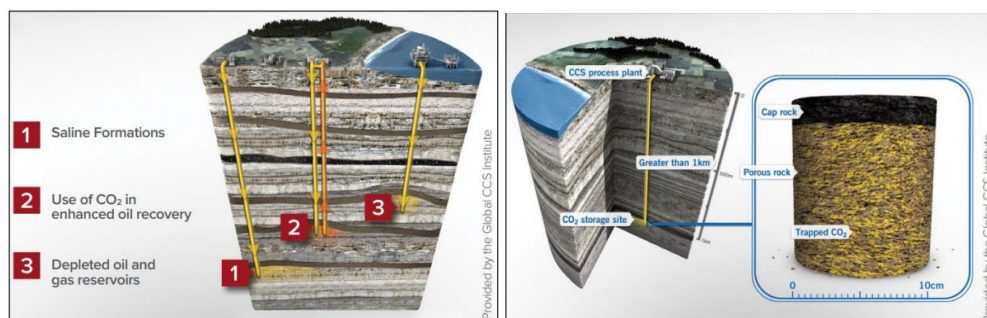
- Σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος ο φορέας εκμετάλλευσης υποχρεούται να διενεργεί παρακολούθηση των περιοχών αποθήκευσης και του γύρω περιβάλλοντος, με σκοπό τη σύγκριση της πραγματικής με την αναπαριστώμενη με μοντέλο συμπεριφορά του CO₂ και του ύδατος του σχηματισμού, την ανίχνευση σημαντικών ανωμαλιών, την ανίχνευση μετανάστευσης ή/και διαρροών του CO₂, την ανίχνευση σημαντικών αρνητικών επενεργειών στο γύρω περιβάλλον, κυρίως στο πόσιμο νερό, τους ανθρώπινους πληθυσμούς ή χρήστες της περιβάλλουσας βιόσφαιρας, την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας τυχόν διορθωτικών μέτρων που έχουν οριστεί, την ενημέρωση σχετικά με την βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη ασφάλεια της περιοχής, καθώς και αξιολόγηση του ποσοστού απομόνωσης και μελλοντικής εξέλιξης του αποθηκευμένου CO₂,
- Ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση των δυνητικών συγκροτημάτων αποθήκευσης και της γύρω περιοχής που αναφέρονται διενεργούνται σε τρεις φάσεις:
 - Φάση 1: Συλλογή δεδομένων
 - Φάση 2: Εκπόνηση του τρισδιάστατου στατικού γεωλογικού μοντέλου της γης
 - Φάση 3: Χαρακτηρισμός της δυναμικής συμπεριφοράς της αποθήκευσης, χαρακτηρισμός ευαισθησίας, εκτίμηση κινδύνου

2.2.2. Κριτήρια καταλληλότητας

Οι ταμιευτήρες αποθήκευσης CO₂ θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από μεγάλη χωρητικότητα, να παρέχουν ένα ασφαλές περιβάλλον αποθήκευσης, να διαθέτουν ένα αρκετά καλό πορώδες και καλή διαπερατότητα. Επίσης, θετικό γεγονός αποτελεί η ύπαρξη σχήματος θόλου καθώς και κάλυψη από ένα πέτρωμα-κάλυμμα (sealing caprock) στο πάνω μέρος του ταμιευτήρα.

Οι αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες αποτελούν επίσης μια από τις πιο ελπιδοφόρες επιλογές αποθήκευσης καθώς χαρακτηρίζονται από τη μέγιστη δυνατότητα αποθήκευσης του CO₂, αφού είναι αρκετά διαδεδομένοι και έχουν σημαντικά μεγαλύτερη χωρητικότητα. Η αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάθρακα (ECBMR, Enhanced Coal-bed Methane Recovery) διεξάγεται μέσω της απορρόφησης στις επιφάνειες των ανθρακούχων στρωμάτων, οι οποίοι στην συνέχεια ελευθερώνουν

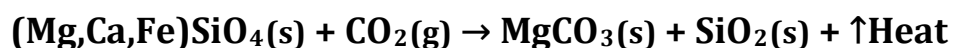
μεθάνιο και ανακτάται ως ελεύθερο αέριο (Εικόνες 8 και 9). Το θετικό στην τελευταία επιλογή βρίσκεται στο γεγονός ότι τα κοιτάσματα αυτά μπορούν να αποθηκεύσουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες CO₂ συγκριτικά με τους συμβατικούς ταμιευτήρες λόγω του ότι ο άνθρακας έχει μεγαλύτερες περιοχές επιφάνειας. Οι ωκεανοί έχουν την δυνατότητα να απορροφούν αλλά και να εκπέμπουν CO₂ μέσω φυσικών διαδικασιών. Το CO₂ μπορεί να εισαχθεί μέσω μίας συσκευής διάχυσης σε βάθη 1.000 έως 2.000 μέτρων, από εκεί το εισαγόμενο νέφος σταγονιδίων CO₂ ανέρχεται προς την επιφάνεια και διαλύεται στο νερό προτού φτάσει σε βάθος 500 μέτρων όπου τα σταγονίδια παίρνουν πλέον μορφή φυσαλίδων. Πειράματα σε εργαστήρια έχουν δείξει ότι μία στιβάδα ένυδρων ουσιών (hydrate film) μπορεί διαμορφωθεί γύρω από τα σταγονίδια του CO₂ καθιστώντας τα βαρύτερα από το νερό της θάλασσας με αποτέλεσμα να βυθίζονται στον πυθμένα. Έτσι το CO₂ εισάγεται σε ακόμη μεγαλύτερα βάθη (>3.000 m), και με την ίδια διεργασία συσσωρεύεται στον πυθμένα δημιουργώντας μία λίμνη όπου και θα παραμείνει. Κάτι τέτοιο όμως εγκυμονεί τον κίνδυνο μετατροπής του περιβάλλοντος του πυθμένα σε όξινο (Ηλιόπουλος, 2015).



Εικόνες 8 και 9: (Αριστερά) Διαθέσιμες επιλογές που υπάρχουν για τη αποθήκευση του CO₂ σε βαθείς γεωλογικούς σχηματισμούς, (Δεξιά) Γεωλογικά χαρακτηριστικά που καθιστούν αποτελεσματική την παγίδευση και αποθήκευση του CO₂ (ΕΔΕΥ, 2020)

2.3. Ανθρακική ορυκτοποίηση με προσθήκη CO₂

Η αποθήκευση CO₂ μέσω ορυκτοποίησης (mineral carbonation) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο που αναπτύχθηκε με σκοπό να εκμεταλλευτεί την φυσική διεργασία αποσάρθρωσης του μαγνησίτη, του ασβεστίτη και των πυριτικών ορυκτών που έχουν σαν βάση οξείδια. Η μέθοδος αυτή μετατρέπει το ατμοσφαιρικό CO₂ σε μορφή ανθρακικών ορυκτών. Η παρακάτω εξίσωση παρουσιάζει την απλοποιημένη χημική διεργασία της ορυκτογένεσης με προσθήκη CO₂ (Li et al, 2018) :



Κατάλληλα πετρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτή τη διεργασία αποτελούν τα υπερβασικά πετρώματα πλούσια σε Mg όπως δουνίτες, περιδοτίτες και σερπεντινίτες και βασάλτες (Koukoulas, 2021)

Το CO₂ μπορεί να δεσμευτεί με την μορφή ανθρακικού άλατος (carbonate). Είναι σύνηθες αυτά τα ανθρακικά άλατα να διαλύονται στο νερό, ενώ κάποια άλλα όμως όπως τα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου και του ασβεστίου είναι ιδιαίτερα σταθερά. Συνεπώς, γίνεται σαφές πως μέσω της διεργασίας ορυκτολογικής δέσμευσης είναι δυνατό να αποθηκευτούν σημαντικές ποσότητες CO₂.

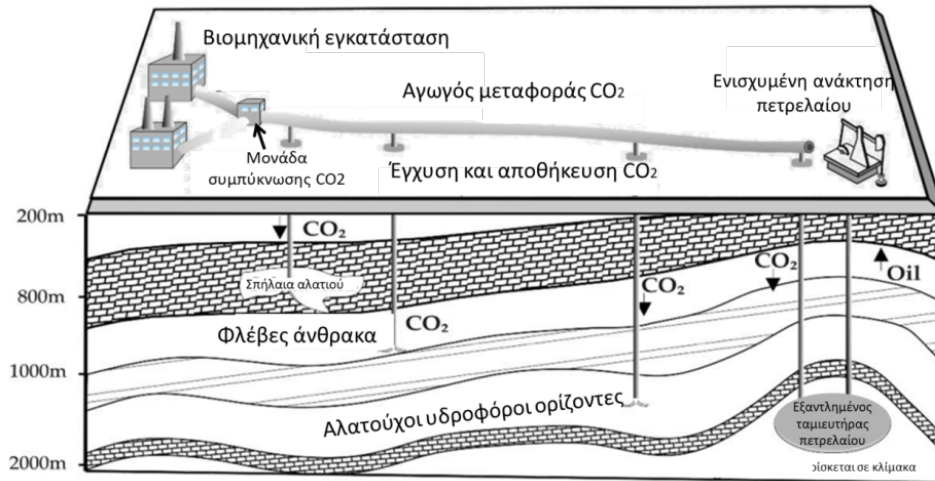
Η δέσμευση CO₂ σε ορυκτά απαιτεί εξόρυξη μεγάλης κλίμακας και τη χρήση φυσικών πρώτων υλών. Μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η χρήση αλκαλικών στερεών αποβλήτων σαν πηγή ασβεστίου ή και μαγνησίου. Παραδείγματα τέτοιων στερεών αποβλήτων αποτελούν υπολείμματα καύσης ορυκτών καυσίμων (ιπτάμενη τέφρα), τέφρα από καύση αποβλήτων, σκωρία από παραγωγή χάλυβα ή κατάλοιπα βωξίτη. Οι πρώτες ύλες αυτές είναι διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες σε βιομηχανικές περιοχές και χρησιμοποιούνται εν μέρει στις κατασκευές. Πολλά από αυτά τα στερεά απόβλητα είναι πλούσια σε ασβέστιο, έχουν αλκαλική φύση και χαρακτηρίζονται από την φυσική τάση να αντιδρούν με το CO₂.

Η ορυκτολογική δέσμευση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, είτε στο υπέδαφος (*in situ*), είτε σε βιομηχανίες (*ex-situ*). Στη πρώτη διαδικασία το CO₂ εισάγεται μέσα στο υπέδαφος σε ορυκτά κοιτάσματα (πορώδη πετρώματα τα οποία περιέχουν πετρώματα μαγνησίου και ασβεστίου) για ενανθράκωση για την παραγωγή σταθερών ανθρακικών ορυκτών, όπως ο ασβεστίτης (CaCO₃), ο δολομίτης (CaO,5MgO,5CO₃), ο μαγνησίτης (MgCO₃) και ο σιδερίτης (FeCO₃) (Sanna et al, 2014). Σε σύγκριση με την αποθήκευση σε ταμειυτήρες πετρελαίου, φυσικού αερίου και υδροφόρου ορίζοντα, η υπόγεια αποθήκευση σε ορυκτά είναι μια μόνιμη αποθήκευση CO₂ γιατί τα αποτελέσματα αυτής της διεργασίας είναι χημικά σταθερά ανθρακικά άλατα. Η αντίδραση μπορεί να βοηθηθεί από φυσικές υψηλές πιέσεις (λόγο υπερκείμενων πετρωμάτων) και μπορεί να προχωρήσει πιο γρήγορα από την ορυκτή αποσάθρωση-διάβρωση στην επιφάνεια της γης.

Η δεύτερη είναι η μέθοδος όπου η διαδικασία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του εδάφους, μέσα σε μια κατάλληλη μονάδα επεξεργασίας (βιομηχανία ή εργαστήριο) (Kelektsoğlu, 2018).

2.3.1 Μέθοδος In-situ

Η *in-situ* ορυκτοποίηση, μέχρι στιγμής, προτιμάται και έχει μελετηθεί περισσότερο καθώς δεν υπάρχει ανάγκη για πρόσθετες εγκαταστάσεις και εξόρυξη. Το CO₂ εκχύνεται κατευθείαν σε πορώδη πετρώματα στο υπέδαφος και αντιδρά απευθείας με αυτά (Εικόνα 10). Επιπλέον, δεν υπάρχει ανάγκη για τη μεταφορά των αντιδρώντων, η οποία θα μπορούσε να αποδειχθεί πρόκληση λόγω του κινδύνου ρύπανσης, ενώ η ποσότητα των ορυκτών είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με ορυκτά από βιομηχανικά απόβλητα. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα που εμποδίζουν την υιοθέτηση της διαδικασίας. Κάποια από τα σημαντικότερα είναι η κρίσιμη επιλογή των κατάλληλων πετρωμάτων, καθώς πρέπει να περιέχουν μέταλλα και να έχουν τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες για να επιταχύνουν την ανθρακοποίηση, η άμεση ανάγκη για επιτάχυνση της διαδικασίας, καθώς σε φυσικές συνθήκες η ορυκτοποίηση γίνεται με εξαιρετικά αργό ρυθμό και η μη αξιοποίηση της θερμότητας που απελευθερώνεται από τις αντιδράσεις (Kelektsoğlu, 2018). Ο μεγαλύτερος όμως κίνδυνος που επιφυλάσσει η διαδικασία είναι οι πιθανές διαρροές CO₂, με επακόλουθη ρύπανση εδαφών και υδροφόρων. Όπως είναι αναμενόμενο μια τέτοια διαδικασία είναι απαραίτητο να συνοδεύεται από αδιάκοπη παρακολούθηση, ακόμη και μετά το πέρας της διεργασίας, προκειμένου να διασφαλιστεί η προστασία του περιβάλλοντος.



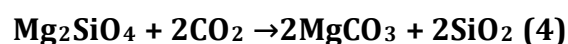
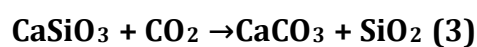
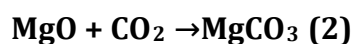
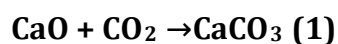
Εικόνα 10. Απεικόνιση της μεθόδου in situ (τροποποίηση από Koukouzas et al, 2021)

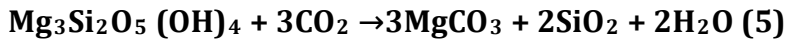
2.3.2 Μέθοδος Ex-situ

Η μέθοδος *Ex-situ* διεξάγεται μέσω δύο οδών: την άμεση και την έμμεση ορυκτοποίηση. Η άμεση ορυκτοποίηση ολοκληρώνεται σε ένα μόνο βήμα αντίδρασης, ενώ η έμμεση εισάγει ένα πρόσθετο βήμα κατά το οποίο αφαιρείται το αντιδρών (Εικόνα 11). Και οι δύο μέθοδοι έχουν δυο διαφορετικές διεργασίες, την ξηρή διεργασία και την υδατική διεργασία οι οποίες διαθέτουν διαφορετικά χαρακτηριστικά ρόφησης CO₂. Στην ξηρή μέθοδο τα μόρια CO₂ προσροφούνται στο στερεό με ισχυρούς χημικούς δεσμούς ή ροφούνται μέσω φυσικών διεργασιών από αδύναμους ενδομοριακούς δεσμούς λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων CO₂ και του ροφητικού μέσου. Στην υδατική διεργασία διαλύεται στο ροφητικό μέσο (Li et al, 2018).

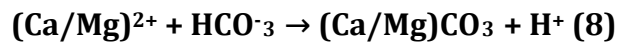
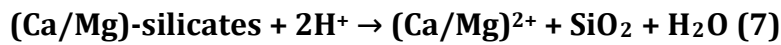
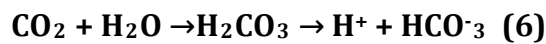
2.3.2.1 Άμεση ορυκτοποίηση

Η τυπική αντίδραση αέριου-στερεού που λαμβάνει χώρα μπορεί να εκφραστεί με τις παρακάτω αντιδράσεις (Song et al, 2019):





Για την διεκπεραίωση της αντίδρασης απαιτείται υψηλή θερμοκρασία και πίεση, που εμποδίζουν την εφαρμογή της. Επιπλέον, τόσο ο αργός ρυθμός αντίδρασης όσο και η έλλειψη αποθήκευσης οξειδίων ή υδροξειδίων που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο στη φύση περιορίζουν τη βελτίωση της. Όταν το CO₂ και ένα αλκαλικό ορυκτό καθιζάνουν σε μια υδατική φάση απευθείας, η διεργασία μπορεί να θεωρηθεί ως υδατική ανθρακοποίηση ορυκτών. Γενικά, υπάρχουν τρεις αντιδράσεις εκφράζουν την διαδικασία (αντίδραση 6, 7, 8) (Song et al, 2019) :



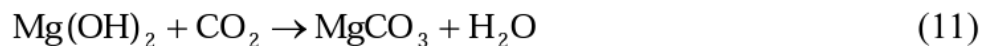
Αρχικά, το CO₂ διαλύεται στο νερό για να σχηματίσει διττανθρακικά είδη που αντιδρούν με το ορυκτό. Στη συνέχεια, το απελευθερωμένο πρωτόνιο από την αντίδραση 6 διασπάει τα ορυκτά που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο με αποτέλεσμα ιόντα μετάλλου (αντίδραση 7), τα οποία θα ανθρακοποιηθούν μέσω της καθίζησης (αντίδραση 8). Προκειμένου να ενισχυθεί η διεργασία, έχουν δοκιμαστεί πολλές μέθοδοι όπως η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και η ρύθμιση της τιμής του pH (Song et al, 2019).

2.3.2.2 Έμμεση ορυκτοποίηση

Η έμμεση ορυκτοποίηση διαφέρει από την άμεση καθώς διεξάγεται σε περισσότερα βήματα. Το πρώτο βήμα είναι η εξαγωγή του αντιδρώντος συστατικού από την πρώτη ύλη, όπως Ca και Mg. Δεύτερο βήμα αποτελεί η αντίδραση με το CO₂ προς επίτευξη καθίζησης. Πιο αναλυτικά, η έμμεση οδός περιλαμβάνει εκχύλιση Ca ή Mg από ορυκτά με χρήση διαφόρων χημικών ουσιών σε όξινη κατάσταση, ακολουθούμενη από ανθρακοποίηση του εκχυλιζόμενου Ca και Mg σε αλκαλική κατάσταση. Η έμμεση διεργασία έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των ήπιων συνθηκών ανθρακοποίησης (αποφυγή των λειτουργιών υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης), της υψηλότερης απόδοσης και των καθαρότερων υποπροϊόντων (Liu et al, 2021). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφορετικών εκχυλίσεων όπως είναι (Song et al, 2019):

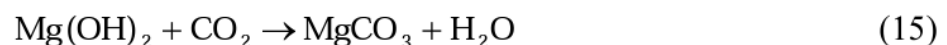
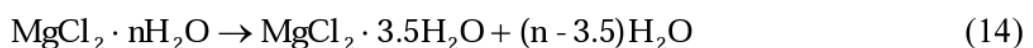
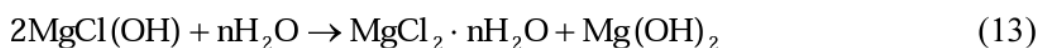
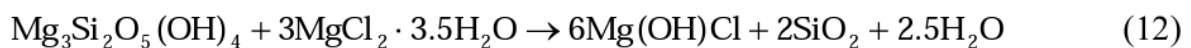
Όξινη εκχύλιση

Πολλά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή του αντιδρώντος συστατικού από τα ορυκτά, όπως π.χ HCl, HNO₃ και οξικό οξύ. Η τυπική διαδικασία εκχύλισης HCl προτείνεται για την εξαγωγή Mg από σερπεντίνη, η οποία μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια όπως φαίνεται στην αντίδραση (9-11). Το ορυκτό διαλύεται σε διάλυμα HCl για να σχηματίσει MgCl₂·2H₂O, στη συνέχεια αλλάζει σε Mg(OH)₂ ακολουθούμενη από ενανθράκωση σε MgCO₃. Λόγω του υψηλού ενεργειακού κόστους, η διαδικασία εξαγωγής με HCl δεν έχει προσελκύσει ενδιαφέρον (Song et al, 2019).



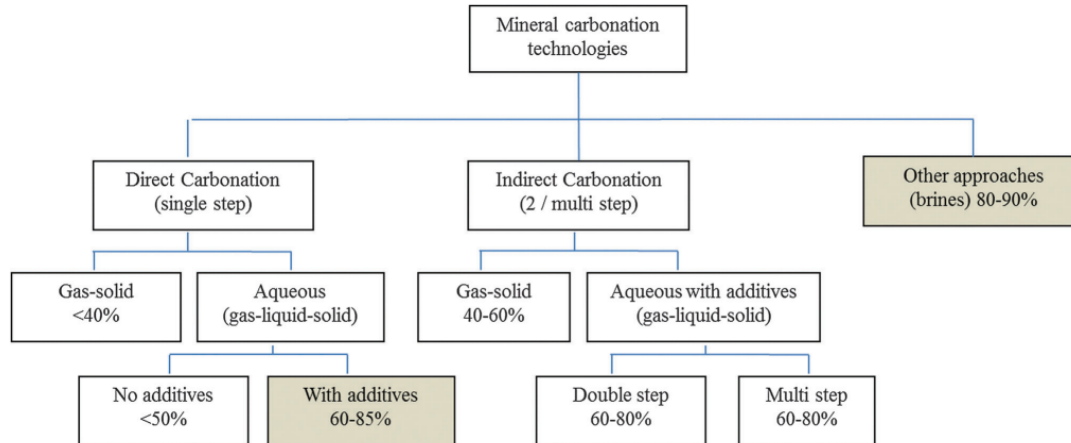
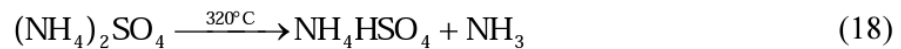
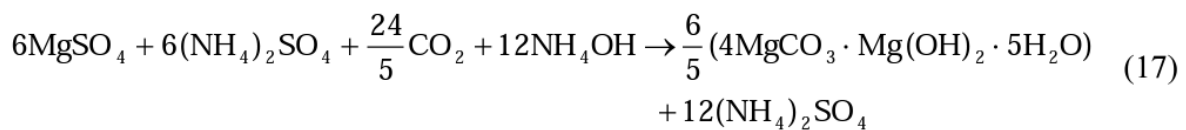
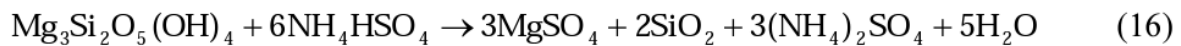
Διαδικασία με άλατα:

Προκειμένου να μειωθεί το υψηλό κόστος της εκχύλισης με οξύ, προτάθηκε η διαδικασία εκχύλισης τηγμένου άλατος. Σε αυτή τη διαδικασία, το MgCl₂ χρησιμοποιείται ως παράγοντας εκχύλισης για την εξαγωγή μαγνησίου από τον σερπεντίνη και η αντίδραση φαίνεται στις εξ 12-15. Αφού το τηγμένο άλας MgCl₂·5H₂O προστεθεί στον αντιδραστήρα, σχηματίζεται Mg(OH)Cl. Στη συνέχεια, η κατακρήμνιση Mg(OH)₂ παράγεται μετά την προσθήκη νερού και το παραγόμενο MgCl₂ μπορεί να ανακυκλωθεί στη διαδικασία. Στο τελευταίο στάδιο, το Mg(OH)₂ διαχωρίζεται και ανθρακοποιείται (Song et al, 2019).



Εκχύλιση αμμωνίας:

Διαπιστώθηκε ότι τα άλατα αμμωνίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή μετάλλων από πυριτικά πετρώματα (Εξ. 16-18). Φαίνεται ότι το Mg^{2+} εκπλένεται πρώτα με την προσθήκη αλάτων αμμωνίας NH_4HSO_4 που ακολουθείται από ενανθράκωση σε ανθρακικό μαγνήσιο και το NH_4HSO_4 μπορεί να αναγεννηθεί με θερμική αποσύνθεση του $(NH_4)_2SO_4$ (Song et al, 2019).



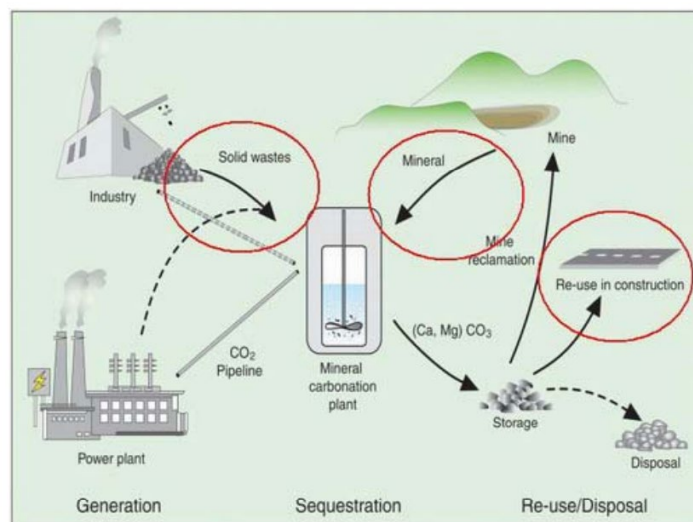
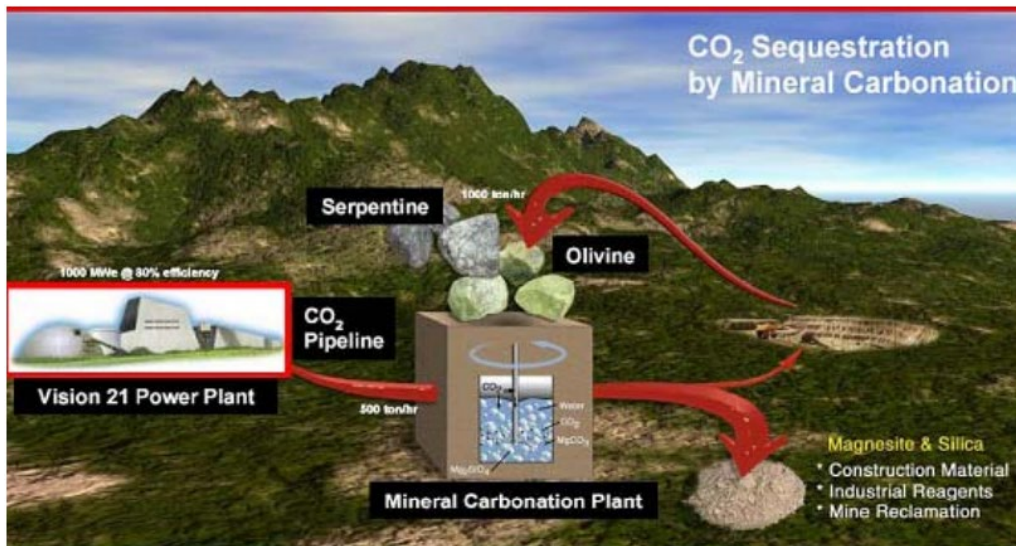
Εικόνα 11. Οδοί καθίζησης ανθρακικών ορυκτών (Sanna et al, 2014). Με σκούρο χρώμα απεικονίζονται οι πιο υποσχόμενες τεχνολογίες κατά το επίπεδο έρευνας και ανάπτυξης για το 2014.

Σε αντίθεση με την *in-situ*, η μέθοδος *ex-situ* (Εικόνες 12 και 13), δεν εγκυμονεί τον κίνδυνο διαρροής και μόλυνσης του περιβάλλοντος, ούτε απαιτεί παρακολούθηση μετά το πέρας της διαδικασίας. Η μεγάλη διαθεσιμότητα των ορυκτών που απαιτούνται για την εκπόνηση της μεθόδου και το χαμηλό τους κόστος αποτελούν κάποια από τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας, ενώ τα υλικά αυτά παράλληλα χαρακτηρίζονται από

πολύ υψηλή αντιδραστικότητα, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τα φυσικά ορυκτά (Kelektivoglou, 2018).

Μερικά από τα μειονεκτήματα της απλής ορυκτοποίησης μέσω πρωτογενών και φυσικών ορυκτών θα μπορούσαν να αποφευχθούν με τη χρήση στερεών αποβλήτων που παράγονται από βιομηχανικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας, όπως μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή σχιστόλιθου, αποτεφρωτή στερεών αποβλήτων, εργοστάσια τσιμέντου, βιομηχανία χάλυβα και χαρτιού, και εξορυκτικές βιομηχανίες, ως πρώτη ύλη. Αυτή η προσέγγιση έχει μια σειρά από πλεονεκτήματα:

- 1) τα υλικά αυτά συχνά συνδέονται με τις σημειακές εκπομπές CO₂.
- 2) τείνουν να είναι χημικά λιγότερο σταθερά από τα γεωλογικώς προερχόμενα ορυκτά και επομένως απαιτούν λιγότερη προ-επεξεργασία και ενεργοβόρες συνθήκες λειτουργίας για την ενίσχυση της απόδοσης της ορυκτογένεσης
- 3) τα απόβλητα υλικά θα μπορούσαν να παρέχουν μια άμεσα διαθέσιμη πηγή ασβεστίου ή ορυκτού μαγνήσιου (κατά προτίμηση σε μορφή CaO ή Ca(OH)₂) χωρίς την ανάγκη εξόρυξης, είναι συνήθως λεπτόκοκκοι με υψηλές επιφάνειες αντιδράσεως.
- 4) τα επικίνδυνα απόβλητα μπορούν να επαναταξινομηθούν μέσω εξουδετέρωσης του pH και μετασχηματισμού ορυκτών και τέλος
- 5) το τελικό προϊόν του σταδίου δέσμευσης μπορεί να τροποποιηθεί για επαναχρησιμοποίηση σε προϊόντα όπως βάση δρόμου ή άλλο δομικό υλικό καθώς και καθαρό και καταβυθισμένο ανθρακικό Ca ή Mg (Sanna et al, 2014)



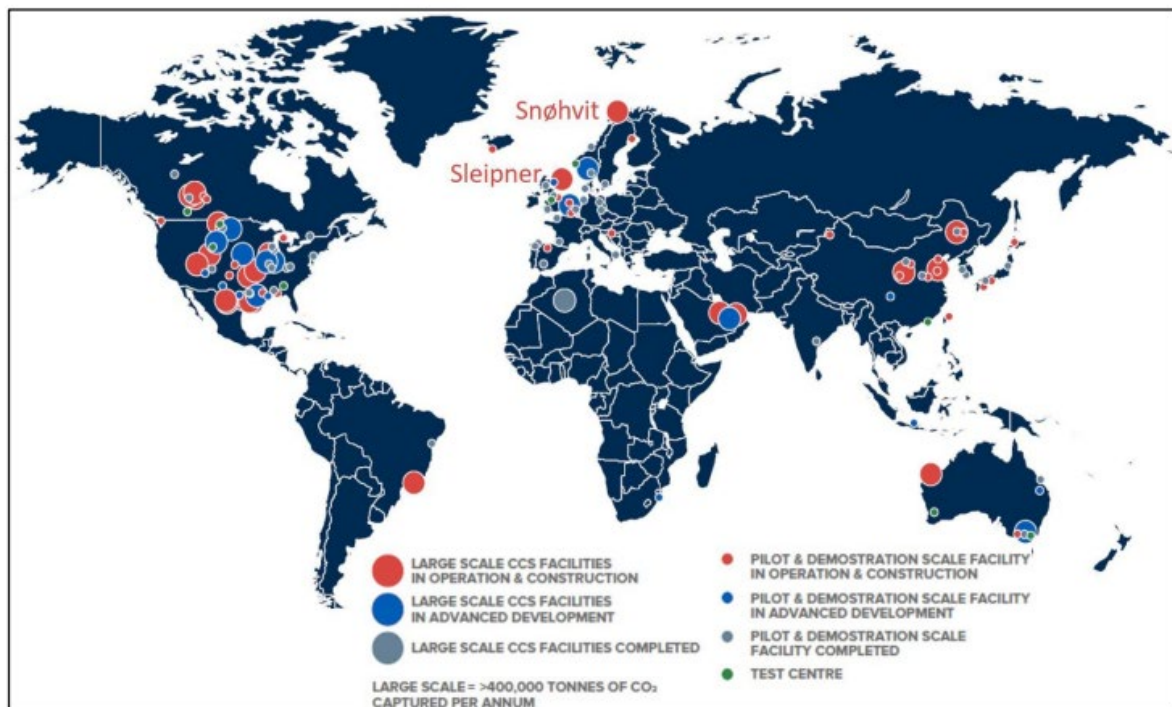
Εικόνες 12 και 13. Απεικόνιση της μεθόδου ex-situ (τροποποίηση από Koukouzas, 2021 και Ηλιόπουλος, 2015)

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂ για την κάθε χώρα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την γεωλογία και την διαθεσιμότητα των εγχώριων υλικών της. Η Ελλάδα χαρακτηρίζεται ως μια χώρα με εκτενή ορυκτό πλούτο καθώς φιλοξενεί μια ιδιαίτερα σημαντική ποικιλία ορυκτών και σχηματισμών που έχουν μελετηθεί για την εφαρμογή της μεθόδου.

2.3.3 Πλεονεκτήματα ορυκτογένεσης μέσω προσθήκης CO₂

Η ορυκτογένεση μέσω προσθήκης CO₂ δοκιμάζεται σε έργα παγκοσμίως σήμερα (Εικόνα 14) και έχει διαπιστωθεί πως περιλαμβάνει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις

υπόλοιπες τεχνικές αποθήκευσης CO₂. Ένα από τα μεγαλύτερα είναι η εξώθερμη φύση της χημικής αντίδρασης (Ηλιόπουλος, 2015) η οποία αν εκμεταλλευτεί μπορεί να βοηθήσει την ενεργειακή αποδοτικότητα της μεθόδου. Επίσης, τα ανθρακικά άλατα είναι θερμοδυναμικώς σταθερά και δεν μπορούν να απελευθερώσουν CO₂, γεγονός που καθιστά την μέθοδο ως την ασφαλέστερη τεχνολογία χωρίς τον κίνδυνο διαρροής, ενώ τα σχηματιζόμενα πετρώματα είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Επιπλέον, η ορυκτογένεση μέσω προσθήκης CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιοχές όπου άλλες τεχνικές αποθήκευσης, όπως η γεωλογική δέσμευση άνθρακα, δεν είναι διαθέσιμες ή δεν είναι εφικτές, αφού τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου που απαιτούνται για τον σχηματισμό των σταθερών ορυκτών ανθρακικών αλάτων είναι διαθέσιμα στη φύση σε μεγάλες ποσότητες. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η μέθοδος αυτή, μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μόνο βήμα, ενώ η άμεση ανθρακοποίηση ορυκτών, η απλότητα της διαδικασίας και η ελάχιστη χρήση χημικών αντιδραστηρίων αποτελούν πρόσθετα πλεονεκτήματα (Bobicki et al, 2012).



Εικόνα 14: Παγκόσμιος χάρτης έργων CCS μεγάλης κλίμακας (ΕΔΕΥ, 2020)

2.3.4 Προ-επεξεργασία

Όπως είναι γνωστό, η αντίδραση κατά την οποία το CO₂ αντιδρά με τα ανθρακικά στοιχεία του πετρώματος είναι εξαιρετικά αργή όταν εξελίσσεται με φυσικούς ρυθμούς. Το γεγονός αυτό για πολλά χρόνια αποτελούσε ανασταλτικό παράγοντα στην υιοθέτηση της μεθόδου CCS και της εφαρμογής της σε μεγάλη κλίμακα καθώς βασική αρχή της διεργασίας δέσμευσης του CO₂ με την μορφή ανθρακικών ορυκτών αποτελεί η επιτάχυνση των διεργασιών που συμβαίνουν στην φύση. Για αυτό τον λόγο, πολλοί ερευνητές προτείνουν την εφαρμογή προ-επεξεργασίας του μέσου πριν την προσθήκη CO₂ έτσι ώστε η διεργασία να μπορεί να διεξάγεται σε εμπορικούς ρυθμούς και η να χαρακτηριστεί ως οικονομικά βιώσιμη (ΕΔΕΥ, 2020). Όλες οι επιλογές προ-επεξεργασίας είτε στοχεύουν στην καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος είτε στη διαταραχή της κρυσταλλικής δομής, αυξάνοντας έτσι την ειδική επιφάνεια, απελευθερώνοντας μερικά από τα απαιτούμενα κατιόντα (π.χ. Ca και Mg) και δημιουργώντας μια άμορφη φάση. Η προ-επεξεργασία μπορεί να διεξαχθεί από θερμικά χημικά ή μηχανικά μέσα (Li et al, 2018). Κοινός σκοπός των διεργασιών αυτών είναι η επιτάχυνση της κινηματικής της αντίδρασης. Κάποιες από τις πιο γνωστές και αποτελεσματικές μεθόδους προ-επεξεργασίας αποτελούν: (1) η κονιοποίηση, (2) ο μαγνητικός διαχωρισμός στην περίπτωση ύπαρξης μεταλλικών στοιχείων, (3) η θερμική επεξεργασία και (4) η εκχύλιση με οξέα (Samal et al, 2021).

Η θερμική επεξεργασία αφαιρεί το χημικά δεσμευμένο νερό, το οποίο μπορεί να αυξήσει το πορώδες και την διαθέσιμη επιφάνεια για αντίδραση και είναι κατάλληλη μόνο για ορυκτά της ομάδας σερπεντίνη. Ο μαγνητικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται σε πετρώματα με μαγνητίτη. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θερμική επεξεργασία ο μαγνητίτης οξειδώνεται μειώνοντας κατά πολύ το δυναμικό του πετρώματος. Έτσι με την εφαρμογή του μαγνητικού διαχωρισμού το μεγαλύτερο ποσοστό μαγνητίτη απομακρύνεται (Koukouzas et al, 2009). Η χημική ενεργοποίηση στοχεύει στην πόλωση και την αποδυνάμωση των δεσμών ασβεστίου ή μαγνησίου εντός της πυριτικής δομής, έτσι ώστε η διαλυτότητα των ορυκτών πυριτικού μαγνησίου να αυξηθεί, υπερνικώντας έτσι την αργή διάλυσή του. Η μηχανική ενεργοποίηση όχι μόνο μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων και αυξάνει την επιφάνεια των ορυκτών, αλλά επίσης εισάγει ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ο συνδυασμός δύο μεθόδων προ-επεξεργασίας, όπως η θερμική-χημική ενεργοποίηση, η χημική-μηχανική ενεργοποίηση και η θερμομηχανική ενεργοποίηση μπορεί να επιτύχει απροσδόκητα ποσοστά ενεργοποίησης.

Εκτός από τις προαναφερθείσες μεθόδους προ-επεξεργασίας, ενδιαφέρον παρουσιάζουν κάποιες νέες διαδικασίες που έχουν προταθεί για την ενίσχυση του ρυθμού ανθρακοποίησης σε βιομηχανικά απόβλητα. Κάποιες από τις πιο σημαντικές είναι η συν-χρησιμοποίηση με λύματα (ή διάλυμα άλμης), η βιολογική ενίσχυση με χρήση ενζύμων και μικροοργανισμών, η ενσωμάτωση αντιδραστήρα όπως η περιστρεφόμενη κλίνη, η επεξεργασία με υπέρηχους και η επεξεργασία ηλεκτρόλυσης (Agrawal and Dhawan, 2021). Αν και αυτές οι νέες μέθοδοι δεν μπόρεσαν να ενεργοποιήσουν υλικά σε αντίστοιχο βαθμό με τις τρεις πρώτες μεθόδους, αποτελούν κάποιες από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνικές για την εκβιομηχάνιση της ανθρακοποίησης αποβλήτων που περιέχουν Ca/Mg και σχετίζονται ήδη με βιομηχανικές δραστηριότητες (π.χ. ορυχεία) καθώς θα μπορούσαν να μειώσουν δραματικά το κόστος.

2.3.5 Ορυκτά και Απόβλητα για CCS

Διάφορα υλικά έχουν μελετηθεί ανά τον κόσμο για την δυνατότητα τους να δεσμεύουν CO₂ προς σχηματισμό ανθρακικών ορυκτών. Η συνεισφορά των ερευνητών είναι κάτι παραπάνω από αξιοσημείωτη καθώς ένα ευρύ φάσμα υλικών, έχει κριθεί ως κατάλληλο. Για ευκολία, τα υλικά αυτά μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες (Mazzotti et al., 2005). Πρώτη κατηγορία αποτελούν οι φυσικοί σχηματισμοί όπως τα υπερμαφικά πετρώματα (ολιβίνης, σερπεντίνης και βολλαστονίτης) και τα υπερμαφικά κοιτάσματα μεταλλεύματος που περιέχουν χρυσοτίλιο, νικέλιο, χρώμιο, διαμάντι και την ομάδα των πλατινών (PGE), αλλά και ζεόλιθοι. Η δεύτερη κατάλληλη ομάδα υλικών αποτελούν τα υψηλής αντίδρασης βιομηχανικά απόβλητα, που αποτελούνται από υλικά πλούσια σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Κάποια από τα σημαντικότερα είναι η ιπτάμενη τέφρα, οι σκωρίες σιδήρου και χάλυβα, τα απόβλητα ορυχείων (Li et al, 2018) η σκωρία υψικαμίνου, σκωρία τα απόβλητα γύψου (Liu et al 2021) και η ερυθρά ιλύς.

Σύμφωνα με την ανασκόπηση των Sanna et al (2014), υλικά όπως σκωρίες φούρνων (BFS), σκωρίες φούρνων ηλεκτρικού τόξου (EAFS), βασικές σκωρίες φούρνου οξυγόνου (BOFS), σκόνη κλιβάνου τσιμέντου (CKD), τσιμέντο σκόνης παράκαμψης (CBD), αδρανή ανακυκλωμένου σκυροδέματος (RCA), ιπτάμενη τέφρα αποτέφρωσης στερεών αποβλήτων (MSWI), υπολείμματα διεργασιών ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης (APC), ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη (FA), στάχτη ξύλου (WA), ερυθρά ιλύς (RM), απορρίμματα ορυχείων και αλκαλική τέφρα απορριμμάτων χαρτιού (APMWA), έχουν δοκιμαστεί ως πρώτες ύλες ανθράκωσης ορυκτών. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι % συγκεντρώσεις

CaO και MgO, η θεωρητική (tCO₂) και πειραματική (ECO₂) δέσμευση CO₂, η χωρητικότητα και οι διαφορετικές συνθήκες διεργασίας που διερευνήθηκαν. Η Ελλάδα φιλοξενεί μια ποικιλία από αυτά τα κατάλληλα υλικά.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα δέσμευσης CO₂ στα διάφορα απόβλητα.

Συντομεύσεις	Υλικό	Τύπος Υλικού	CaO	MgO	tCO ₂	ECO ₂	Οδοί Επεξεργασίας	Remarks
BFS	Σκωρίες υψικαμίνου	Σκωρίες σιδήρου και χάλυβα	15-42	5-11	20-44	7-22.7	Άμεση υδατική και Έμμεση υδατική	-Υψηλή ικανότητα δέσμευσης CO ₂ . -Μεγάλες ποσότητες και κοντά σε πηγή CO ₂ . - Η ανθρακοποίηση βελτιώνει μηχανικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους της σκωρίας. -πιθανές εφαρμογές: καθαρό ανθρακικό προϊόν; Ανάγκη άλεσης, εκτός από το AODS και το LFS.
BOFS	Κάμιнос βασικού οξυγόνου		34-56	2-6	29-52	22.9 - 28.9	Άμεση υδατική και Έμμεση υδατική	-Υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις ή πρόσθετα για αποδεκτή μετατροπή. κόστος: h77 ανά τόνο CO ₂
EAFS	Κάμιнос βολταϊκού τόξου		25-47	4-19	24-48	1.74 - 18	Άμεση υδατική	-Αποφυγή άμεσης υδατικής οδού
LFS			42-58	6-15	42	4.6-24.7	Άμεση υδατική	-Εμμεση υδατική με παραγωγή PCC: 300 kW h ανά t- CO ₂
AODS			41-61	4-7.5	31-54	15.1 - 26.4	Άμεση υδατική	-Μεγάλες ποσότητες. -Κοντά στην πηγή CO ₂ (CKD, CBD). -Το ανθρακούχο προϊόν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τσιμέντου/αδραν;vn, για παραγωγή PCC κ.λπ.
CKD	Σκόνη τσιμεντοκαμίνου	Απόβλητα τσιμέντου	34-48	1-1.5	10-30	8-18	Άμεση υδατική	

CBD	Τσιμέντο παροχευτικού συστήματος		66	1	50	25	Άμεση υδατική	-CKD η CBD έχουν μικρό μέγεθος σωματιδίων. Ανάγκη άλεσης
Απόβλητα τσιμέντου RCA	Αδρανή ανακυκλωμένου σκυροδέματος		25-63	0.3- 2	20	1.6- 16.5	Άμεση υδατική και Έμμεση υδατική	- Χαμηλή ικανότητα δέσμευσης άνθρακα (CKD) -κόστος: Έμμεση υδατική με παραγωγή PCC: 136- 323 \$ ανά τόνο CaCO ₃
MSWI BA	Τέφρα αποτέφρωσης αστικών στερεών αποβλήτων	Τέφρα αποτέφρωσ ης αστικών στερεών αποβλήτων	22-53	2.8	25	3.2- 4	Άμεση υδατική	-Μεγάλες ποσότητες (MSWI BA) -Κοντά σε πηγή CO ₂ - Μείωση του pH και έκπλυση επικίνδυνων στοιχείων για ασφαλέστερη υγειονομική ταφή
APC	Υπολείμματα διεργασιών ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης		36-60	1- 2.5	50- 58	7.3- 25	Άμεση και Άμεση υδατική	-Δεν απαιτείται λείανση -Χαμηλή ικανότητα δέσμευσης άνθρακα (MSWI BA)
Coal FA	Ιπτάμενη τέφρα άνθρακα	Τέφρα καύσης	1.3-10	1-3	6-9	2.6- 7.2	Άμεση υδατική	-Μεγάλες ποσότητες (άνθρακας FA). -Κοντά σε πηγή CO ₂ . -Υψηλή ικανότητα δέσμευσης CO ₂ (OS FA). -Χαμηλή ικανότητα δέσμευσης CO ₂ (FA). -Διαθέσιμότητα σε λίγες περιοχές (OS FA). Κόστος: 11-21 \$ ανά τόνο CO ₂ με ανθρακοποίηση 0,1- 0,2 τόνους CO ₂ ανά τον FA
FA Λιγνίτη	Ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη		27.5	6.5	43	2.2- 23	Άμεση υδατική	
OS FA			38.50	5- 12	26- 49	29	Άμεση υδατική και φυσική αποσάρθρωση	
WA	Τέφρα ξύλου		24.46	8-9	50	8	Άμεση υδατική	

Απόβλητα αμιάντου		Απόβλητα ορυχείων	0.2	39	43	0.5	Άμεση	-Η ανθρακποίηση καταστρέφει τη φύση του αμιάντου (απορροές αμιάντου, απορρίμματα Ni εάν υπάρχει χρυσότιλο) -Δεν απαιτείται άλεσμα (απορροές αμιάντου και Ni), -Μεγάλες ποσότητες σε τοπικές περιοχές -Η ανθρακποίηση σταθεροποιεί την απόρριψη RM. -χαμηλή δέσμευση – ECO2 ; πολύ ακριβό για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή ανθρακικών (αμιάντος και απορρίμματα Ni)
Απόβλητα Ni			3.4	21- 40	43	29	Άμεση υδατική και Έμμεση υδατική	-Διτανθρακικά που παράγονται αντί για ανθρακικά (RM) -Κόστος: 147 \$ ανά t- CO ₂ για άμεση υδατική -162 έμμεση υδατική παραγωγή υδρομαγνησίτη 600– 1600 \$ ανά τόνο CO ₂ μόνο για χημικά
RM	Ερυθρά ιλύς		2-7	<1	7- 19	4.15 -7.2	Άμεση υδατική	
APWA	Αλκαλικά απόβλητα τέφρας απορριμμάτων χαρτιού	Αλκαλικά απόβλητα τέφρας χαρτοποιίας	45-82	1-5	42- 55	10- 26	Άμεση υδατική	-Υψηλή ικανότητα δέσμευσης άνθρακα -Δεν απαιτείται λείανση -Μικρές ποσότητες

2.3.6 Πλεονεκτήματα χρήσης αποβλήτων

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της χρήσης αποβλήτων αποτελεί το γεγονός πως τα παγκόσμια αποθέματα των παραπάνω φυσικών ορυκτών ή των βιομηχανικών στερεών απόβλητα είναι μεγάλα και ευρέως κατανομημένα, καθιστώντας την

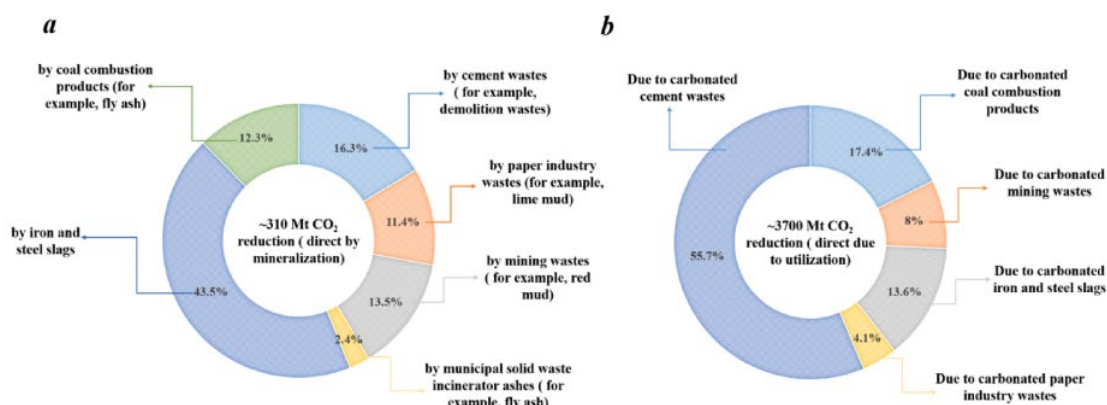
ορυκτοποίηση μέσω CO₂ μια βιώσιμη τεχνολογία. Τα γνωστά αποθέματα για τον φορστερίτη, τον σερπεντίνη και τον βολλαστονίτη είναι 800, 500 και 300 Mt αντίστοιχα, ενώ η ετήσια παραγωγή σκωρίων κλιβάνου, η σκωρία χάλυβα, η απόβλητη γύψος και η ιπτάμενη τέφρα είναι περίπου 390, 240, 220 και 1000 Mt. Ωστόσο, η εξόρυξη φυσικών ορυκτών αποτελεί μια ενεργοβόρα διαδικασία και έχει δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Από την άλλη πλευρά, τα αλκαλικά στερεά απόβλητα είναι πολύ πιο κατάλληλα για αδρανοποίηση CO₂ λόγω της σχετικά υψηλότερης αντιδραστικότητάς τους και της εγγενούς αλκαλικότητας τους, ενώ είναι άμεσα διαθέσιμα κοντά σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Όταν χρησιμοποιούνται σε αυτήν την διαδικασία τέτοιου είδους απόβλητα, δεν απαιτείται εξόρυξη και αποφεύγεται η κατανάλωση πρώτων υλών, μειώνοντας το κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με αυτές τις εργασίες. Σε πολλές περιπτώσεις, ο θρυμματισμός μπορεί επίσης να αποφευχθεί καθώς τα απόβλητα έχουν ήδη το κατάλληλο μέγεθος σωματιδίων για την διεργασία. Γενικά, τα απόβλητα τείνουν να είναι μικρής αξίας, διατίθενται φθηνά και παράγονται σε βιομηχανικές περιοχές κοντά σε σημειακές πηγές εκπομπών CO₂, μειώνοντας σημαντικά το κόστος μεταφοράς είτε του CO₂ είτε της πρώτης ύλης ανθράκωσης ορυκτών. Τα υπολείμματα αλκαλικών αποβλήτων είναι, γενικά, εξαιρετικά αντιδραστικά και δεν απαιτούν προεπεξεργασία για την επίτευξη υψηλού ποσοστού ανθρακοποίησης. Επιπλέον, η ανθρακοποίηση των υπολειμμάτων αλκαλικών αποβλήτων μπορεί να βελτιώσει τις περιβαλλοντικές τους ιδιότητες και να τους επιτρέψει να αποθηκευθούν με μεγαλύτερη ασφάλεια, να επαναχρησιμοποιηθούν ή να πωληθούν ως υποπροϊόντα προστιθέμενης αξίας. Αν και η ποσότητα των διαθέσιμων αλκαλικών αποβλήτων είναι μικρή σε σύγκριση με τους γνωστούς πόρους φυσικών πυριτικών ορυκτών, θα μπορούσαν να δεσμεύσουν σημαντική ποσότητα CO₂ σε ορισμένες βιομηχανίες, ειδικά σε περιοχές όπου τα αλκαλικά απόβλητα και το CO₂ παράγονται από την ίδια εγκατάσταση. Επιπλέον, λόγω των πλεονεκτημάτων κόστους και της γενικής ευκολίας με την οποία μπορούν να ανθρακοποιηθούν, τα υπολείμματα αλκαλικών αποβλήτων θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην εισαγωγή της τεχνολογίας στην αγορά σε βιομηχανική κλίμακα (Bobicki et al, 2012).

Επομένως, τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα έχουν τα πλεονεκτήματα του ταχύτερου ρυθμού αντίδρασης, υψηλότερη απόδοση μετατροπής και χαμηλότερη κατανάλωση

ενέργειας από τα φυσικά ορυκτά για την αδρανοποίηση του CO₂. Κατά συνέπεια, η ορυκτοποίηση με CO₂ συνδυάζει τα διπλά οφέλη της μείωσης των εκπομπών CO₂ και της διαχείρισης αποβλήτων.

Η παγκόσμια βιομηχανία απορρίπτει τεράστια ποσότητα στερεών αποβλήτων κάθε χρόνο. Η εικόνα 15 απεικονίζει τις πιθανές συνεισφορές διαφόρων βιομηχανικών στερεών απόβλητα για τη μείωση των εκπομπών CO₂. Υπάρχουν δύο τρόποι για τη μείωση εκπομπών CO₂ από βιομηχανικά στερεά απόβλητα, η άμεση μείωση μέσω ανθρακοποίησης των αποβλήτων και έμμεση μείωση με αξιοποίηση των ανθρακικών προϊόντων ως δομικά υλικά προς αντικατάσταση των συμβατικών προϊόντων. Με τον δεύτερο τρόπο, περίπου 310 εκατομμύρια τόνοι CO₂ μπορούν να δεσμευθούν άμεσα, όπου το 43,5% αντιστοιχεί σε ανθρακοποίηση των σκωριών σιδήρου και χάλυβα, ακολουθούμενα από τα απόβλητα τσιμέντου (16,3%), τα απόβλητα ορυχείων (13,5%) και την ιπτάμενη τέφρα (12,3%), ενώ περίπου 3,7 δισεκατομμύρια τόνοι εκπομπών CO₂ μπορούν να μειωθούν έμμεσα με τη χρήση των ανθρακικών προϊόντων ως δομικών υλικών. Τα απόβλητα ανθρακικού τσιμέντου αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μερίδιο (55,7%), δηλαδή περίπου 2 δισεκατομμύρια τόνους μείωσης των εκπομπών CO₂. Τα προϊόντα καύσης άνθρακα, οι σκωρίες σιδήρου και χάλυβα και τα απόβλητα εξόρυξης κατέχουν μεγάλη συμβολή στη μείωση των εκπομπών CO₂ με έμμεσο τρόπο. Η συνολική μείωση των εκπομπών CO₂ από την ανθρακοποίηση ορυκτών CO₂ των βιομηχανικών στερεών αποβλήτων είναι περίπου 4,01 δισεκατομμύρια τόνοι, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 8% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών CO₂.



Εικόνα 15. Ποσοτικοποίηση της αναμενόμενης μείωσης των εκπομπών CO₂ μέσω της χρήσης διαφόρων αποβλήτων (Liu et al, 2021)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μεθοδολογία Έρευνας

3.1 Σκοποί και Στόχοι

Η παρούσα εργασία αφορά την εύρεση και παρουσίαση των κατάλληλων βιομηχανικών αποβλήτων για αποθήκευση CO₂ καθώς και την ανάλυση της συμπεριφοράς που παρατηρήθηκε κατά την διεξαγωγή πειραμάτων με προσθήκη CO₂ σύμφωνα με ξένους ερευνητές. Η Ελλάδα αποτελεί μια χώρα που φιλοξενεί μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων καθώς χαρακτηρίζεται από σημαντική βιομηχανική δραστηριότητα. Παρόλα αυτά, η περισσότερη προσοχή έχει συγκεντρωθεί στις μονάδες καύσης λιγνιτικών και στην ερυθρά ιλύς λόγω της χρόνιας βιομηχανικής δραστηριότητας που τα συνοδεύει. Σκοπός της εργασίας είναι η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υλικών και η μεταξύ τους σύγκριση, όπου αυτό είναι δυνατό, προκειμένου να εντοπιστούν τα πιο υποσχόμενα βιομηχανικά απόβλητα στην αποθήκευση CO₂. Σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε ότι τα κατάλληλα υλικά για κάθε χώρα διαφέρουν και εξαρτώνται από την γεωλογία και την βιομηχανική δραστηριότητα της κάθε χώρας αλλά και από τις μεθόδους επεξεργασίας που εφαρμόζονται στην εκάστοτε βιομηχανία. Στην Ελλάδα οι μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εύρεση κατάλληλων αποβλήτων για αποθήκευση CO₂ είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με αυτές του εξωτερικού. Έτσι η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί μια προσπάθεια αποτύπωσης της κατάστασης σήμερα με σκοπό τον εντοπισμό των κατάλληλων βιομηχανικών αποβλήτων για την υιοθέτηση της μεθόδου στην χώρα, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά, τις ανάγκες και την ιδιαιτερότητες της Ελλάδας. Στην συνέχεια, θα αναλυθεί η συμπεριφορά επιλεγμένων βιομηχανικών αποβλήτων, όπως οι σκωριές χάλυβα και υψικαμίνου, τα απόβλητα τσιμέντου, η απόβλητη γύψος και φυσικά η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς.

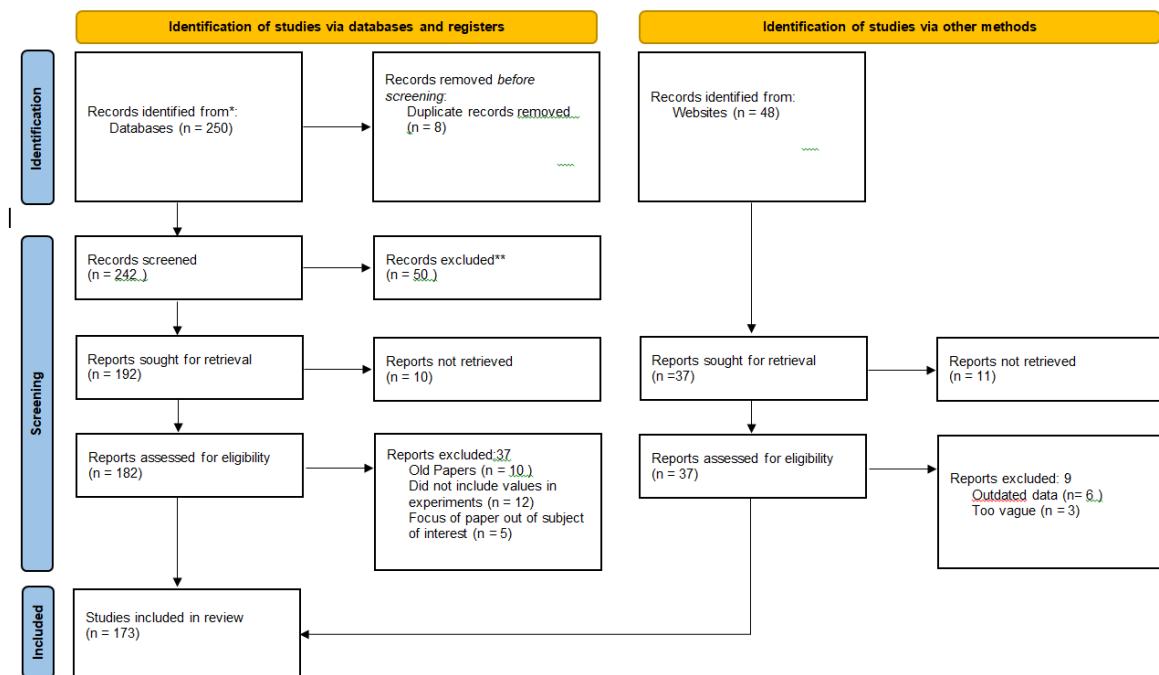
3.2. Ερευνητικά Ερωτήματα

Κατά την διεξαγωγή της εργασίας προέκυψαν διάφορα ερευνητικά ερωτήματα. Τα πρώτα αναφέρονταν στην ταυτότητα των υλικών που έχουν διερευνηθεί μέχρι σήμερα αλλά και στην αξιολόγηση των υλικών αυτών ως προς την καταλληλότητα τους. Στην συνέχεια, τα ερωτήματα αφορούσαν τον λόγο που αυτά τα υλικά κρίθηκαν ως κατάλληλα, όπως ποια ήταν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, αλλά και ποια ήταν η μέθοδος και η οδός που εφαρμόστηκε. Επόμενο ερώτημα που πρόκυψε αποτέλεσαν οι συνθήκες και οι παράμετροι που επηρέασαν την απόδοση των υλικών αυτών όπως οι τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, καθώς και ο πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Στην συνέχεια, διερευνήθηκαν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου που επιλέχθηκε από τους ερευνητές και έτσι προέκυψε το ερώτημα σχετικά με τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για την ενίσχυση της αποδοτικότητας. Παράλληλα, διερευνήθηκαν τα εμπόδια και οι δυσκολίες που ήδη υφίστανται, σε αναζήτηση του λόγου που η μέθοδος CCS βρίσκεται ακόμη ως επί το πλείστον σε πιλοτική κλίμακα. Έτσι, επόμενο ερώτημα αποτέλεσε ποια μέθοδος και οδός ενδείκνυται για τα δεδομένα της Ελλάδας, καθώς και οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η οικονομική ενίσχυση της διεργασίας προκειμένου να γίνει βιώσιμη. Τέλος, πολύ σημαντικά ερωτήματα που απασχόλησαν σε όλη την διάρκεια της έρευνας αποτέλεσαν το ποσοστό ασφάλειας που χαρακτηρίζει την κάθε μέθοδο, αλλά και η ταυτοποίηση των περιβαλλοντικών κινδύνων που μπορεί να προκύψουν.

3.2. Σχεδιασμός Έρευνας - Εύρεση Δεδομένων

Η εύρεση των δεδομένων και πληροφοριών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία διεξήχθη μέσω της μεθοδολογίας PRISMA, σύμφωνα με το διάγραμμα στην εικόνα 16. Πηγές αποτέλεσαν επιστημονικά περιοδικά και άρθρα, εργασίες, επιστημονικές ιστοσελίδες, ιστοσελίδες διεθνών και εθνικών φορέων, βιβλία, παρουσιάσεις και διαλέξεις. Κριτήρια για την επιλογή των κατάλληλων πηγών αποτέλεσαν: το υλικό επεξεργασίας, το έτος δημοσίευσης, ο βαθμός ανάλυσης των τεχνικών αντικειμένων, η ύπαρξη ή απουσία τιμών και ποσοτήτων, ο τρόπος παρουσίασης των τιμών και ποσοτήτων (μέσες τιμές, εύρη ή πραγματικές μετρήσεις), η

αναλυτικότητα της περιγραφής των πειραμάτων, η χώρα και περιοχή μελέτης, ο τύπος βωξίτη και οι διεργασίες που ακολουθήθηκαν. Τα κυριότερα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν ήταν η αδυναμία απόκτησης κάποιων δημοσιεύσεων, η γενικότητα που πολλές φορές χαρακτήριζε τα πειραματικά άρθρα, η ελλιπής περιγραφή τεχνικών, διεργασιών και εξοπλισμού, η παράλειψη αναφοράς της χώρας από την οποία προήλθαν τα μελετώμενα δείγματα και το πολύ μικρό ποσοστό ελληνικών επιστημονικών άρθρων που αναφέρονταν στο συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης. Παρά τα όσα προαναφέρθηκαν, συγκεντρώθηκαν 173 πηγές από διάφορους ερευνητές ανά τον κόσμο του κόσμου. Ο όγκος των πληροφοριών που βρέθηκαν ήταν αρκετά μεγάλος και η επεξήγηση των χρησιμοποιούμενων κειμένων ήταν άρτια και βοηθητική.



Εικόνα 16. Απεικόνιση του διαγράμματος της μεθόδου PRISMA.

3.2.1. Περιοχή Μελέτης Έρευνας

Περιοχή μελέτης αποτελεί η Ελλάδα. Σύμφωνα με τον χάρτη της εικόνας 17 η Ελλάδα φιλοξενεί εγκαταστάσεις μονάδων καύσης λιγνίτη στο βόρειο μέρος της. Σήμερα, παραμένουν σε λειτουργία πέντε μονάδες στον Άγιο Δημήτριο, η Μελίτη στη Φλώρινα και η Μεγαλόπολη 4. Αναμένεται στο τέλος του 2022 να αποσυρθούν οι μονάδες 1,2,3,4 του Αγίου Δημητρίου και στο τέλος του 2023 οι υπόλοιπες τρεις (Άγιος Δημήτριος 5, Μελίτη και Μεγαλόπολη 4), σύμφωνα με το πρόγραμμα της από-λιγνιτοποίησης, Μία νέα

λιγνιτική μονάδα, η Πτολεμαΐδα 5, προβλέπεται να παραμείνει σε λειτουργία το αργότερο έως το 2028 (EnergyPress, 2022).

Η Ελλάδα επίσης διαθέτει σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη. Η εταιρεία δραστηριοποίησης στην παραγωγή βωξίτη είναι ο όμιλος Μυτιληναίος με την θυγατρική του “Αλουμίνιον της Ελλάδος” (ΑΤΕ). Ο Όμιλος σήμερα έχει λάβει σημαντικά και αξιοσημείωτα μέτρα στην διαχείριση της ερυθράς ύλης. Βρίσκεται στον κόλπο Αντίκυρας, στον νομό Φωκίδας που αποτελεί γεωγραφική περιοχή και Νομό της Περιφέρειας Στερεάς Ελλάδας. Συνορεύει με τους νομούς Βοιωτίας, Φθιώτιδας και Αιτωλοακαρνανίας. Στη νότια πλευρά βρίσκεται ο Κορινθιακός Κόλπος με έκταση 2.121 τ. χλμ. Ο νομός Φωκίδας αποτελεί έναν από τους πιο ορεινούς νομούς της Ελλάδας με έντονο γεωμορφολογικό ανάγλυφο, αφού περιλαμβάνει τέσσερα από τα υψηλότερα βουνά της χώρας, την Γκιώνα, τον Παρνασσό, τα Βαρδούσια και την Οίτη. Ταυτόχρονα, διαθέτει την λίμνη του Μόρνου από την οποία υδροδοτείται η Αθήνα και τον Ελαιώνα της Άμφισσας. Ο πληθυσμός του Νομού ανέρχεται σε 40.430 κατοίκους κατά το έτος 2011, ενώ η πληθυσμιακή πυκνότητα του Νομού ανέρχεται σε 19,07 κάτοικοι/km².

Η γεωλογική δομή του νομού Φωκίδας περιλαμβάνει πετρώματα που ανήκουν στις γεωτεκτονικές ζώνες Ωλωνού-Πίνδου, Παρνασσού Γκιώνας και Υποπελαγωνική ζώνη. Κυρίως αποτελούν ανθρακικούς σχηματισμούς Τριαδικού έως Ηωκαίνου και για φλυσικά πετρώματα αξιοσημείωτου πάχους. Η ζώνη Ωλωνού-Πίνδου περιλαμβάνει το δυτικό τμήμα του νομού και φιλοξενεί ανθρακικά και καρστικά ιζήματα, τριαδικούς λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθους με ενδιαστρώσεις κερατολίθων και αργιλικών σχιστόλιθων, εναλλαγές ιουρασικών ασβεστολίθων και σχιστόλιθων, σχιστοκερατόλιθους ηλικίας ιουρασικού με μικρές ασβεστολιθικές ενστρώσεις, πλακώδεις ασβεστόλιθους κρητιδικού και μικρές εμφανίσεις φλύσχη, πλειοκαινικές μάργες, μαργαϊκούς ασβεστόλιθους κροκαλοπαγή κ.λπ.

Η ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας καλύπτει το ανατολικό τμήμα του νομού και φιλοξενεί τις εσωτερικές ζώνες της Υποπελαγωνικής Ζώνης. Κύρια πετρώματα αποτελούν αυτόχθονα ανθρακικά ιζήματα όπως ασβεστόλιθοι και δολομίτες με σημαντικά πάχη και ιζήματα φλύσχη Ηωκαίνου, με μικρότερους σχηματισμούς κροκαλοπαγών. Στο Ανατολικό τμήμα του νομού κυριαρχεί η Υποπελαγωνική ζώνη. Το βασικό χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η παρουσία καρστικών συστημάτων κυρίως στο κεντρικό και ανατολικό τμήμα (Γρίβα, 2012).

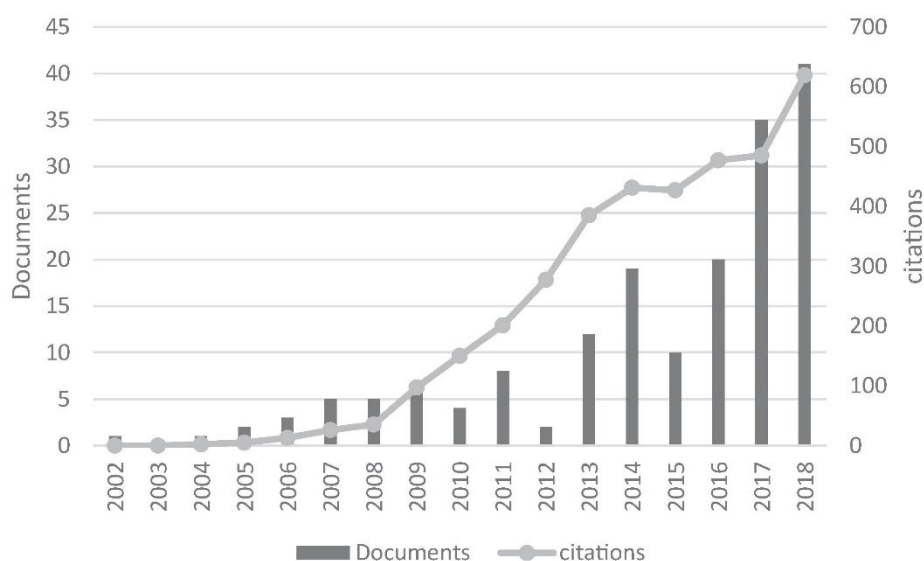
Τέλος, η χώρα επίσης φιλοξενεί σημαντικές ποσότητες μαφικών και υπερμαφικών πετρωμάτων, τα ορυχεία όμως εξόρυξης καθώς και η παραγωγή και τα απόβλητα αυτών είναι πολύ μικρότερα σε σχέση με εκείνα των λιγνιτικών μονάδων και της παραγωγής βωξίτη.



Εικόνα 17. Χάρτης που παρουσιάζει τα κατάλληλα υλικά για δέσμευση CO₂

3.3 Μέθοδος Ανάλυσης Αποτελεσμάτων - Ανάλυση SWOT

Η Ανάλυση SWOT είναι ένα εργαλείο στρατηγικού σχεδιασμού που εξετάζει τα ισχυρά σημεία (Strengths) και τα αδύναμα σημεία (Weaknesses) μια επιχείρησης καθώς και τις ευκαιρίες (Opportunities) και τις απειλές (Threats) που πιθανόν να υπάρχουν στο περιβάλλον που δραστηριοποιείται. Αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο καθώς βοηθά τις επιχειρήσεις να αξιολογήσουν την κατάσταση που βρίσκονται σήμερα με σκοπό να πάρουν αποφάσεις και να διαμορφώσουν την μελλοντική στρατηγική τους. Η Ανάλυση SWOT χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη, στην ανάλυση του εσωτερικού περιβάλλοντος της επιχείρησης (δυνατά και αδύναμα σημεία) και στην ανάλυση του εξωτερικού περιβάλλοντος της επιχείρησης (ευκαιρίες και απειλές). Με άλλα λόγια, η ανάλυση SWOT επιτρέπει την αξιολόγηση της υπάρχουσας στρατηγικής με τέτοιο τρόπο που θα βοηθήσει στην διαμόρφωση καινούργιας, καθώς παράλληλα μειώνεται σημαντικά το ρίσκο κατά την διαδικασία λήψης αποφάσεων.



Εικόνα 18. Εξέλιξη δημοσιεύσεων και αναφορών για την ανθρακοποίηση ορυκτών μεταξύ 2002 και 2018 (Galina et al, 2019).

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η ανάλυση SWOT θα χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της διεργασίας ανθρακοποίησης ορυκτών με προσθήκη CO₂ σε βιομηχανικά απόβλητα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 18, οι δημοσιεύσεις και οι αναφορές σχετικά με την

ανθρακοποίηση ορυκτών μέσω προσθήκης CO₂ δείχνουν μια ξεκάθαρη αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια, πράγμα που σημαίνει πως το ενδιαφέρον για αυτήν την τεχνική αυξάνεται συστηματικά. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την σημαντικότητα της εφαρμογής SWOT καθώς είναι απαραίτητο να εντοπιστούν τα δυνατά και αδύναμα σημεία της διεργασίας καθώς και οι ευκαιρίες και οι απειλές του συνεχώς εξελισσόμενου περιβάλλοντος δραστηριοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποθήκευση CO₂

4.1 CCS στην Ελλάδα

Μέσω της συμμετοχής Ελληνικών ερευνητικών φορέων σε διάφορα Ευρωπαϊκά έργα (GESTCO₂, GeoCapacity κλπ), μελετήθηκαν κατάλληλες θέσεις για γεωλογική αποθήκευση του CO₂ και καταβλήθηκε προσπάθεια εκτίμησης της χωρητικότητάς τους. Ως πιθανοί χώροι γεωλογικής αποθήκευσης του CO₂ στην Ελλάδα έχουν προταθεί οι ακόλουθοι (Αρβανίτης κ.α. 2018):

- (1) Οι Μειοκαινικοί ψαμμιτικοί ταμιευτήρες υδρογονανθράκων στα πεδία Πρίνου και Νότ. Καβάλας
- (2) Οι υποθαλάσσιοι ταμιευτήρες πετρελαίου στην Καλλιράχη, στην λεκάνη του Πρίνου
- (3) Οι ταμιευτήρες φυσικού αερίου σε ασβεστόλιθους του Ανώτερου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού στην περιοχή της Επανομής
- (4) Οι Κρητιδικοί-Ηωκαινικοί ασβεστόλιθοι στα πεδία υδρογονανθράκων στο Κατάκολο
- (5) Οι βαθείς Μειοκαινικοί αλμυροί υδροφορείς στην υποθαλάσσια λεκάνη του Πρίνου
- (6) Οι βαθείς υδροφορείς (900-2.400m) μέσα σε Ηωκαινικούς σχηματισμούς στην χερσαία λεκάνη Θεσσαλονίκης, συμπεριλαμβανομένων τόσο των δομών παγίδευσης Λουδία και Αλεξάνδρειας όσο και των βαθύτερων ψαμμιτικών σχηματισμών,
- (7) Οι ιζηματογενείς σχηματισμοί της Μεσοελληνικής Αύλακας

Επιπλέον περιοχές που έχουν μελετηθεί για την δυνατότητα δέσμευσης CO₂ αποτελούν το γνωστό κοίτασμα ζεόλιθου στον Έβρο (Vatalis et al, 2012) και οι σχηματισμοί ψαμμίτη Πεντάλοφου και Τσοτυλίου (Koukouzas et al. 2006, Tasianan et al. 2016) υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Αυτές όμως οι επιλογές απαιτούν περαιτέρω έρευνα (Kelektsoğlu, 2018).

4.2. Ανθρακική ορυκτοποίηση

Σχετικά με την ανθρακική ορυκτοποίηση μέσω προσθήκης CO₂ (mineral carbonation) αρκετοί τύποι πετρωμάτων έχουν μελετηθεί και θεωρηθεί ως κατάλληλοι και για τις δύο μεθόδους (in-situ και ex-situ) όπως: οι βασάλτες με υψηλό πορώδες, πυρίτιο σε υποκόρεστη φάση με αφθονία πλαγιόκλαστων και άστριων και χαμηλή εξαλλοίωση (δηλαδή σχετικά πρόσφατης ηλικίας), ψαμμίτες και σερπεντινικά σώματα (Arvanitis et al 2020). Οι τοποθεσίες στην Ελλάδα που φιλοξενούν αυτά τα υλικά είναι αρκετές, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του υποβάθρου της χώρας, αποτελείται από πετρώματα πλούσια σε ολιβίνες, σερπεντίνες, χαρτζβουργίτες, δουνίτες, περιδοτίτες και βασαλτικό γυαλί που περιλαμβάνουν υψηλές ποσότητες οξειδίων και υδροξειδίων Mg, Ca και Fe, τα απαραίτητα δηλαδή στοιχεία για την επίτευξη της ανθρακοποίησης ορυκτών.

Περιοχές που έχουν μελετηθεί (Kelektsoğlu. 2018, Arvanitis et al 2020) αποτελούν: τα Όρη Όθρυς (Στερεά Ελλάδα), η Πίνδος (ΒΔ Ελλάδα), οι ορεινοί όγκοι της Δυτικής Ροδόπης (Βόρεια Ελλάδα) καθώς και αρκετά νησιά του Αιγαίου, όπως η Πάρος, η Δυτική Σάμος, η Σκύρος, η Τήνος, η Ν. Εύβοια, η Σαντορίνη, η Κως και η Νίσυρος λόγω των βασαλτικών πετρωμάτων που διαθέτουν, καθώς και η Ανατολική Όθρυς (Στερεά Ελλάδα), η Εύβοια και η Λέσβος, το ανατολικό τμήμα της Θεσσαλίας (Στερεά Ελλάδα), η Πίνδος (ΒΔ Ελλάδα), ο Βούρινος (ΒΔ Ελλάδα) και ο Κόζιακας (Στερεά Ελλάδα) (Πίνακας 2) λόγω των σερπεντιτών και χαρτζβουργιτών που βρίσκονται στην περιοχή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δυνητικά θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν ως πιθανοί χώροι αποθήκευσης CO₂. Τα πετρώματα που έχουν μελετηθεί από ερευνητές ανά τον κόσμο φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 2. Γεωλογικές δομές που έχουν μελετηθεί για CCS, οι περιοχές στις οποίες ανήκουν και οι αντίστοιχοι μελετητές (Kelektsoğlu, 2018 και ΕΔΕΥ, 2020).

Γεωλογικές δομές	Περιοχές	Αναφορές
Υπερμαφικές λάβες και βασαλτικές φλέβες	Όρη Όρθρυς	Baziotie et al 2017, Saccani et al 2011, Tsikouras et al 2008, Valsamia et al 1994, Paraskevopoulos et al 1986
Βασαλτικά πετρώματα	Πίνδος	Saccani et al 2004
Γαββρικά και βασαλτικά πετρώματα	Βόλην και Θέρμα, Μακεδονία	Bonev et al 2015, Bonev et al 2012
Γαββρικά και βασαλτικά πετρώματα	Δυτική Ροδόπη	Bonev et al 2015, Bonev et al 2012
Βασάλτες	Πάρος, Δυτική Σάμος, Νάξος, Κεντρική Σάμος, Σκύρος, Τίνοσ, Ν. Εύβοια	Stouraiti et al 2017
Βασάλτες	Σαντορίνη, Κώς, Νίσυρος	Mortazavi et al 2004, Bachman et al 2012
Υπερμαφικά πετρώματα που αποτελούνται από σερπεντινομένους χαρζβουργίτες	Ανατολική Όρθρυς	Magganas et al 2014, Koutsovitis et al 2012
Οφιολιθικά συμπλέγματα που αποτελούνται από σερπεντινίτες	Ερέτρια, Αέρινο, Βελεστινο	Magganas et al 2014, Koutsovitis et al 2012
Αμφιβολίτες με υποκείμενους υπερμαφικούς όγκους	Εύβοια	Gartzos et al 2009
Μεταφιδίλιοι που αποτελούνται από σερπεντινίτες και μεταβασίτες	Ανατολική Θεσσαλία	Koutsovitis et al 2017
Οφιολιθικά συμπλέγματα που αποτελούνται από χαρζβουργίτικους και δουνιτικούς όγκους μέσα σε περιδίτες μανδύα	Πίνδος	Economou et al 1995, Rassios et al 2009, Rigopoulos et al 2017
Χαρζβουργίτικος μανδύας που φιλοξενεί σώματα δουνίτη	Βούρινος	Koukouzas et al 2009, Rassios et al 2012, Rigopoulos et al 2017, Tzamos et al 1980, Ross et al 2016, Tzamos et al 2005
Οφιδίλιοι που αποτελούνται από περιδοίτες μανδύα. Χαρζβουργίτες και δευτερογενή πλαγιόκλαστα	Κόζιακας, Δυτική Θεσσαλία	Koukouzas et al, Rigopoulos et al, Tzamos et al, Ross et al, Tzamos et al, Pomonis et al.

Δεδομένου όμως του ότι η μεγαλύτερη πηγή CO₂ στην Ελλάδα είναι οι λιγνιτικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής στη ΒΔ Ελλάδα, περιοχές που βρίσκονται μακριά όπως τα νησιά δεν θα μπορούσαν να αποτελέσουν υποψήφιες περιοχές αποθήκευσης καθώς το κόστος μεταφοράς CO₂ θα αποδεικνυόταν πολύ υψηλό (Kelektsoğlu, 2018). Κατά συνέπεια, περιοχές που βρίσκονται κοντά στους λιγνιτικούς σταθμούς όπως το οφιολιθικό σύμπλεγμα της ορεινής Πίνδου, το οφιολιθικό σύμπλεγμα Βούρινου, η Δυτική Ροδόπη και ο Κόζιακας στη δυτική Θεσσαλία θα μπορούσαν να αποτελέσουν υποψήφιους χώρους αποθήκευσης CO₂, κατάλληλους για την εφαρμογή της μεθόδου ορυκτολογικής ανθρακοποίησης.

Ωστόσο, πειραματικές μελέτες που διεξήχθησαν σε υπερμαφικά πετρώματα από το όρος Βούρινος στη Δυτική Μακεδονία έδειξαν περιορισμένο ποσοστό ανθρακοποίησης (Kelektsoğlu, 2018). Παράμετροι που πιθανόν να βελτίωναν το αποτέλεσμα αποτελούν ο χρόνος αντίδρασης, το μέγεθος των σωματιδίων και η απομάκρυνση προσμίξεων που δηλητηριάζουν την αντίδραση (Kelektsoğlu, 2018). Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι η κατάσταση βρίσκεται σε αρκετά πρώιμο στάδιο και απαιτείται περαιτέρω μελέτη και έρευνα.

Πίνακας 3. Κατάλληλα ορυκτά που έχουν μελετηθεί για ανθρακοποίηση με προσθήκη CO₂ (Kelektsoğlu, 2018)

Υλικά	Αναφορές
Βασαλτικά πετρώματα	Wu et al. [2001], Gislason et al. [2014], Matter et al. [2016], Bassava-Redi et al. [2011], Snaebjornsdottir, et al. [2016], Rani et al. [2013], van Pham et al. [2012], Matter et al. [2009], Schaefer et al. [2009], Goldberg et al. [2010], Matter et al. [2011]
Σερπεντινίτης και Χαρζβουργίτης	Koukoulas et al. [2009], Dichicco et al. [2015], Zevenhoven et al. [2013], Veetil et al. [2014], Krevor et al. [2011], Turvey et al. [62], Klein et al. [63]
Ολιβίνης	Kwon et al. [2011], Haug et al. [2010], Eikeland et al. [2015]
Δουνίτης	Koukoulas et al. [2009], Andreani et al. [2009]
Περιδοτίτης	Andreani et al. [2009], Falk et al. [2015], Grozeva et al. [2017]
Βολλασθονίτης	Min et al. [2018], Xie et al. [2018], Ding et al. [2014]
Ζεόλιθος	Vatalis et al. [2011]
Ψαμμίτης	Koukoulas et al. [2018]
Φοστερίτης	Kwak et al. [2011]

Επιπρόσθετα, έχει ερευνηθεί η δυνατότητα γεωλογικής αποθήκευσης CO₂ μέσω υπόγειου εμποτισμού (*in-situ*) σε αλμυρούς υδροφορείς εντός χερσαίων ιζηματογενών λεκανών όπως η λεκάνη Θεσσαλονίκης, η Μεσοελληνική Αύλακα και η λεκάνη του Δέλτα Νέστου, καθώς είναι εφικτός ο συνδυασμός της αποθήκευσης του CO₂ με την αξιοποίηση του γεωθερμικού δυναμικού (Αρβανίτης κ.α. 2018). Περιοχές όπως η Αλεξάνδρεια, η υπό-λεκάνη των Γρεβενών και το σύγκλινο Μποτσάρα αποτελούν επίσης υποψήφιες περιοχές λόγω των υδροφόρων οριζόντων που φιλοξενούν. Τέλος, οι δομές αλάτων αποτελούν μια ακόμη επιλογή για αποθήκευση CO₂, και βρίσκονται στις περιοχές Μαζαρακιά, Ηράκλειο και Δελβινάκι (Koukoulas, 2021).

Βάση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης που πραγματοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία, παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό προσοχής παγκοσμίως επικεντρώνεται στον υπόγειο εμποτισμό με αποθήκευση σε γεωλογικούς ταμιευτήρες και στην υπόγεια ανθρακική ορυκτοποίηση μέσω υπερβασικών πετρωμάτων (*in-situ*), λόγω της επιτυχίας του έργου Carbfix το 2016. Η ανθρακική ορυκτογένεση μέσω αποβλήτων (*ex-situ*), έχει μελετηθεί συγκριτικά πολύ λιγότερο σε παγκόσμιο επίπεδο, και ακόμη λιγότερο στην Ελλάδα, με υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα και ο άνθρακας να πρωταγωνιστούν λόγω της μεγάλης βιομηχανίας λιγνιτικών στην Βόρεια Ελλάδα. Ακολουθεί η ερυθρά ιλύς, λόγω της υψηλής θέσης που διαθέτει η χώρα στην παραγωγή βωξίτη. Πιο συγκεκριμένα, η ελληνική ερυθρά ιλύς έχει μελετηθεί από τους Borra et al. 2016, Rivera et al. 2017, Verma et al. 2017, Silveira et al. 2021, Samal et al. 2021 και Wang et al. 2021. Οι μελέτες τους έδειξαν πως η ανθρακική ορυκτοποίηση με προσθήκη CO₂ είναι εφικτή ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση της ερυθράς ιλύος.

Επίσης από την έρευνα προέκυψε ότι η ορυκτολογική σύνθεση της ελληνικής ερυθράς ύλος μοιάζει με τα απόβλητα βωξίτη στη Ρωσία, στη Κίνα, στην Ευρώπη και στα νησιά της Καραϊβικής, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς.

4.3. Εφαρμογή ανθρακικής ορυκτοποίησης σε βιομηχανικά απόβλητα

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των σημαντικότερων βιομηχανικών αποβλήτων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως πιθανά υλικά για αποθήκευση CO₂ μέσω ανθρακικής ορυκτοποίησης. Οι σκωρίες σιδήρου και χάλυβα, η ιπτάμενη τέφρα (π.χ. από καύση λιγνίτη), η απόβλητη γύψος είναι κάποια από τα πιο αντιπροσωπευτικά βιομηχανικά στερεά απόβλητα. Ο Πίνακας 4 συγκρίνει τη φυσικοχημικές ιδιότητες των παραπάνω διαθέσιμων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων.

Πίνακας 4: Σύγκριση διαφορετικών αποβλήτων για ανθρακική ορυκτοποίηση (Liu et al, 2021)

Απόβλητα	Παραγωγή (Mt/y)	CaO wt. %	MgO wt. %	Κύρια αντιδρώντα στοιχεία
Σκωριά υψικαμίνου	-390	30-	5 - 15	Γελενίτης (<Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)
		50		Ακερμανίτης (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)
Σκωριά Χάλυβα	-240	30-	3 - 15	C ₂ S, C ₃ S, Ελεύθερο Cao, C ₂ F
		60		Φοστερίτης (Mg ₂ SiO ₃)
Ιπτάμενη Τέφρα άνθρακα	750 -	5-50	0 - 10	Ασβεστίτης (CaO)
	1000			Πορτλαντίτης (Ca(OH) ₂)
Απόβλητη γύψος	-300	27 - 33	< 1	CaSO ₄ ·2H ₂ O

Η ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως (έως 1000 Mt ετησίως) λόγω της τεράστιας ζήτησης που υπάρχει για ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της ιπτάμενης τέφρας άνθρακα παράγεται από καύση άνθρακα χαμηλής περιεκτικότητας σε τέφρα, όπως ο βιτουμενιούχος άνθρακας, πράγμα που σημαίνει ότι χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO. Έτσι συμπεραίνεται ότι η ικανότητα ανθρακοποίησης της ιπτάμενης τέφρας ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε CaO. Οι κύριες ορυκτές φάσεις της

ιπτάμενης τέφρας είναι ο μουλλίτης (mullite - $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) και ο χαλαζίας (SiO_2), οι οποίες δεν είναι κατάλληλες για ανθρακική ορυκτοποίηση. Ο σίδηρος και οι σκωρίες χάλυβα αντιπροσωπεύουν τη δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγή (~630 Mt), ακολουθούμενη από αυτή των αποβλήτων γύψου (~300 Mt). Το συνολικό περιεχόμενο MgO και CaO στις σκωρίες που σχηματίζονται κατά την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα μπορεί να φτάσει έως και 60% κ.β. υποδεικνύοντας μεγάλη ικανότητα ανθρακοποίησης (έως 360 kg CO_2 /τόνο σκωρίας). Η περιεκτικότητα σε CaO στην απόβλητη γύψο είναι πιο σταθερή και κυμαίνεται από 27 έως 33 wt% με βάση τον τύπο της γύψου. Σε γενικές γραμμές, η κόκκινη γύψος περιέχει τις περισσότερες προσμίξεις όπως Fe_2O_3 , ενώ η γύψος με φώσφορο και η γύψος αποθείωσης καυσαερίων είναι πιο καθαρές με λιγότερη περιεκτικότητα σε προσμίξεις από 7 wt%. Τα ενεργά συστατικά (φάσεις που περιέχουν Ca- ή Mg) του κάθε βιομηχανικού στερεού απόβλητου είναι αρκετά διαφορετικά και αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη δέσμευση του CO_2 και υψηλότερη ανθρακική ορυκτοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, υλικά όπως ο ασβεστίτης και ο πορτλαντίτης (portlandite) περιέχουν ελεύθερο CaO και το C_2S και θεωρούνται κατάλληλα για την αδρανοποίηση του CO_2 λόγω της εγγενούς αλκαλικότητας τους μετά τη διάλυση σε διάλυμα. Αντίθετα, πυριτικά ορυκτά όπως ο γελενίτης (gehlenite), ο ακερμανίτης (akermanite) και ο φορστερίτης (forsterite) είναι πιο δύσκολο να ανθρακοποιηθούν (Liu et al 2021).

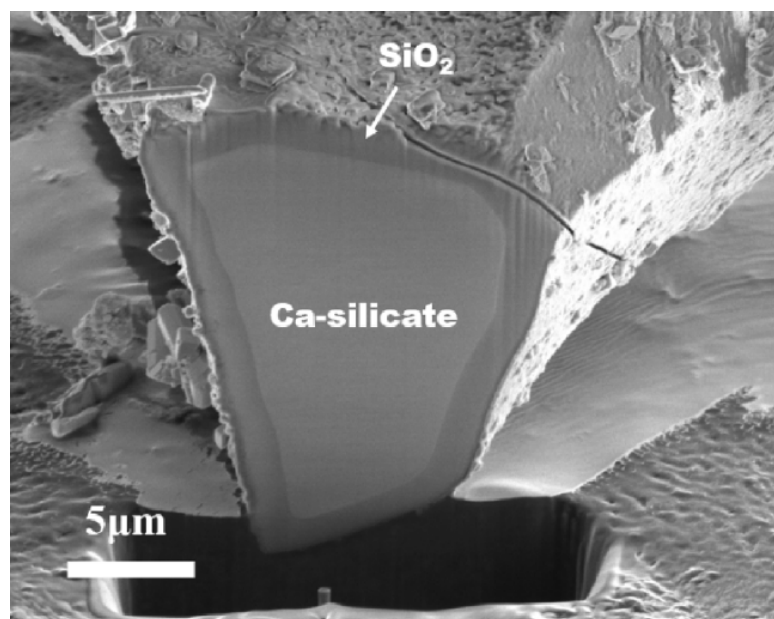
Οι μέθοδοι ανθρακοποίησης των διαφόρων σκωριών ποικίλλει. Λόγω της αργής κινηματικής αντιδράσεων και χαμηλής απόδοσης ανθρακοποίησης (αντίδραση αερίου-στερεού), η άμεση αέρια ανθρακοποίηση δεν είναι ευνοϊκή για όλα τα είδη σκωριών. Η άμεση υδατική ανθρακοποίηση επιταχύνει την επαφή των αντιδρώντων γυρίζοντας τις αντιδράσεις σε πολυφασικές αερίου-υγρού-στερεού. Σχετικά με την ιπτάμενη τέφρα άνθρακα και την απόβλητη γύψο, μπορεί να επιτευχθεί ανθρακοποίηση με ποσοστό που φτάνει άνω του 90% μέσω άμεσης υδατικής ανθρακοποίησης. Στην ανθρακοποίηση της σκωρίας χάλυβα μπορούν να εφαρμοστούν τόσο άμεσες όσο και έμμεσες οδοί αφού περιέχει πολλαπλές φάσεις. Τα άλατα αμμωνίου αποτελούν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται περισσότερο για τη διάλυση αλκαλικών συστατικών στη σκωρία χάλυβα. Η σκωρία υψικαμίνου είναι το πιο δύσκολο ορυκτό για αναθρακοποίηση. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης ανθρακοποίησης απαιτείται χρήση της έμμεσης οδού με όξινα αντιδραστήρια όπως CH_3COOH και NH_4HSO_4 (εκχύλιση).

4.3.1. Σκωριές υψικαμίνου

Η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα είναι μια από τις μεγαλύτερες πηγές εκπομπών CO₂. Περίπου δύο τόνοι CO₂ παράγονται ανά τόνο ακατέργαστου χάλυβα. Το 2019, η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου χάλυβα ήταν 1,9 δισεκατομμύρια τόνοι με τις ετήσιες εκπομπές CO₂ από τη βιομηχανία χάλυβα να αντιστοιχούν σε περίπου 3,8 δισεκατομμύρια τόνους, αντιπροσωπεύοντας το 7% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών CO₂ (USGS, 2020). Οι σκωριές σιδήρου και χάλυβα σχηματίζονται από το συνδυασμό παραγόντων σκωρίας (slagging agents) και προσμίξεων κατά την παραγωγή χυτοσιδήρου και ακατέργαστου χάλυβα. Η σκωρία υψικαμίνου (Blast furnace slag -BFS) και η σκωρία χάλυβα (steel slag -SS) είναι τα δύο κύρια στερεά απόβλητα που απορρίπτονται σε αυτή τη διαδικασία. Η παγκόσμια απόδοση των BFS και SS το 2019 ήταν περίπου 390 και 240 εκατομμύρια τόνοι αντίστοιχα, εκ των οποίων η Κίνα αντιπροσώπευε περίπου το 64% και το 53%. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε CaO και Mg, θεωρούνται υποψήφιες πρώτες ύλες για σχηματισμό ανθρακικών ορυκτών μέσω προσθήκης CO₂. Το σωρευτικό δυναμικό αδρανοποίησης του CO₂ από σκωριές σιδήρου και χάλυβα από το 2020 έως το 2100 εκτιμάται σε 26 ~ 42 Gt CO₂, ανάλογα με τη μελλοντική ζήτηση για σίδηρο και χάλυβα. Στην εικόνα 19 φαίνεται η μορφολογία του ανθρακοποιημένου προϊόντος από την προσθήκη CO₂ σε σκωρία υψικαμίνου.

Οι Ullasz et al. (2017) ερεύνησαν την άμεση ανθρακοποίηση αερίου-στερεού του BFS, το οποίο αφέθηκε να έρθει σε επαφή με CO₂ σε κλειστό θάλαμο για 28 ημέρες και διαπίστωσαν ότι η απόδοση ανθρακοποίησης ασβεστίου έφτασε το 39%, ενώ το ανθρακούχο προϊόν που προέκυψε ήταν ασβεστίτης. Οι You et al. (2011) μελέτησαν την προωθούμενη διαδικασία δέσμευσης CO₂ αλεσμένου BFS με επιφανειακή τροποποίηση χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH. Βρέθηκε ότι η απόδοση ανθρακοποίησης του επιφανειακά τροποποιημένου BFS ήταν περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του μη τροποποιημένου. Οι Ren et al. (2020) χρησιμοποίησαν διάφορα αλατούχα διαλύματα για να ενισχύσουν τη διαδικασία άμεσης ενανθράκωσης του BFS και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα αδρανοποίησης του CO₂ έφτασε τα 280 kg CO₂ ανά τόνο επεξεργασίας BFS. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν οι εξής: θερμοκρασία αντίδρασης 150 °C, πίεση CO₂ (3 Mpa) με διάλυμα NaCl 1 mol·L⁻¹ ως αντιδραστήριο για αντίδραση 24 ωρών. Σε αυτή τη διαδικασία, το αλατούχο διάλυμα μπορεί να μειώσει τη δραστηριότητα του

νερού και έτσι να αυξήσει την αποτελεσματική οξύτητα του διαλύματος, προάγοντας τη διάλυση του ασβεστίου και ενισχύοντας έτσι τη διαδικασία αδρανοποίησης του CO_2 . Κατά τη διάρκεια της άμεσης υδατικής ανθρακοποίησης του BFS ή άλλων πυριτικών ορυκτών, το ασβέστιο εκχυλίζεται από την πυριτική μήτρα, αφήνοντας ένα μέρος πυριτικού υλικού χωρίς ασβέστιο, το οποίο εμποδίζει τη διάχυση του εσωτερικού Ca^{2+} και του εξωτερικού CO_3^{2-} . Επομένως, γίνεται σαφές πως για την ενίσχυση της διαδικασίας απαιτούνται υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Ακόμα κι έτσι όμως, εξακολουθεί να χαρακτηρίζεται από αργή κινηματική αντιδράσεων και χαμηλή απόδοση ανθρακοποίησης.



Εικόνα 19. Λεπτή τομή όπου απεικονίζεται η μορφολογία του ανθρακοποιημένου προϊόντος από την προσθήκη CO_2 σε σκωρία υψικαμίνου (Liu et al, 2020)

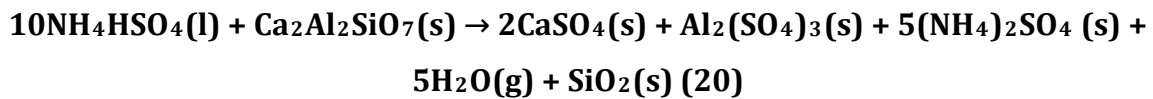
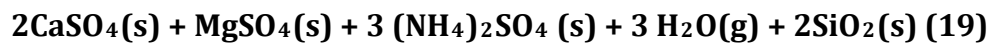
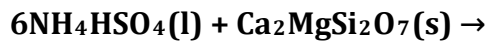
Λόγω του αργού ρυθμού αντίδρασης και της χαμηλής απόδοσης, η περισσότερη έρευνα επικεντρώνεται στην έμμεση ανθρακοποίηση του BFS. Διαφορετικά άλατα αμμωνίου συμπεριλαμβανομένων των NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ χρησιμοποιήθηκαν για την έκπλυση του BFS σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου (Lee et al, 2016). Βρέθηκε ότι η απόδοση εκχύλισης του ασβεστίου από NH_4NO_3 , NH_4Cl και $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (52%) ήταν υψηλότερη από αυτή του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (38%). Η τιμή του pH του στραγγίσματος ρυθμίστηκε στο 8 με διάλυμα NaOH και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε

ανθρακοποίηση. Η απόδοση έφτασε το 92 wt%, επιτυγχάνοντας ικανότητα αδρανοποίησης CO₂ 90 kg CO₂ ανά τόνο BFS.

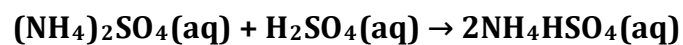
Σε σύγκριση με τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια με βάση το άλας, τα όξινα αντιδραστήρια είχαν υψηλότερη απόδοση. Οι Mun and Cho (2013) διερεύνησαν την έκπλυση του BFS με μικτό διάλυμα 0,1 mol·L⁻¹ οξικού οξέος και 0,1 wt% αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) για να ληφθεί ένα διάλυμα πλούσιο σε ασβέστιο. Το πλούσιο σε ασβέστιο διάλυμα ανθρακοποιήθηκε με CO₂ μετά τη ρύθμιση του pH με NaOH και παρουσίασε ικανότητα αδρανοποίησης CO₂ 90 kg CO₂ ανά τόνο BFS. Οι Eloneva et al. (2008) επέτρεψαν την έκπλυση του BFS με οξικό οξύ 20% κατ' όγκο στους 70 °C για να διαχωριστεί το αδιάλυτο SiO₂. Χρησιμοποιήθηκε NaOH για τη ρύθμιση της τιμής του pH και αέριο CO₂ διοχετεύθηκε με φυσαλίδες στο ληφθέν διάλυμα για ανοργανοποίηση. Για έναν τόνο CO₂ που δεσμεύεται, απαιτούνταν 4,4 τόνοι BFS που αντιστοιχεί σε χωρητικότητα ίση με 227 kg CO₂ / τόνο BFS), 3,6 τόνοι οξικό οξύ και 3,5 τόνοι NaOH. Εν τω μεταξύ, θα μπορούσαν να δημιουργηθούν 2,5 τόνοι CaCO₃ με καθαρότητα 90% κατά βάρος. Η καθαρότητα και η αξία του ανθρακούχου προϊόντος θα μπορούσε να βελτιωθεί με την προσθήκη μιας διαδικασίας απομάκρυνσης προσμίξεων πριν από την ανθρακοποίηση προκειμένου να ληφθεί ένα ίζημα ανθρακικού ασβεστίου (PCC) άνω του 98 wt%.

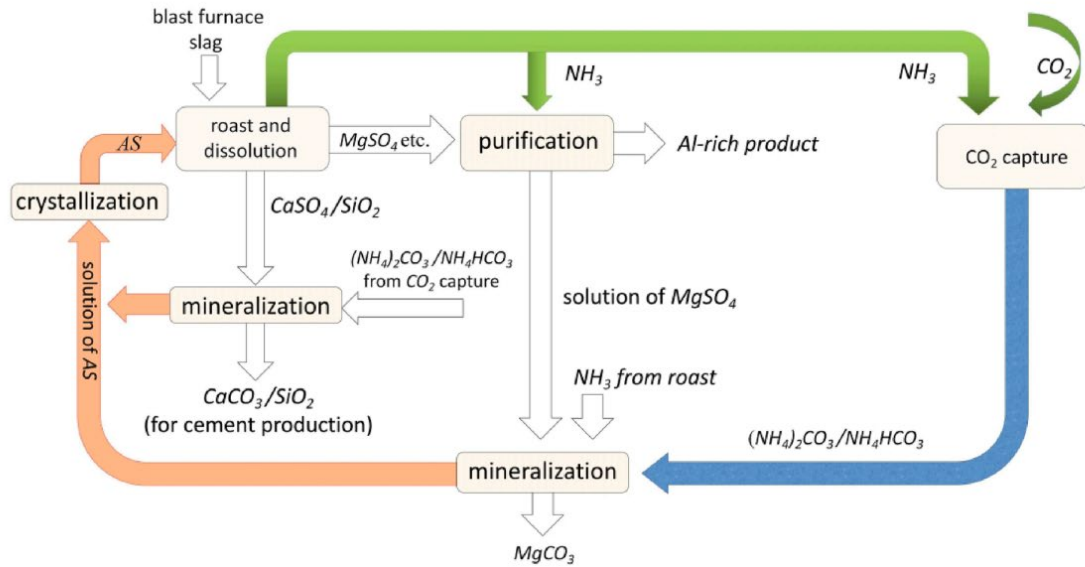
Υδροχλωρικό οξύ, υδατικό διάλυμα (aqua regia), και θειικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την εξαγωγή πολύτιμων στοιχείων από το BFS. Παρά την υψηλή εξαγωγή, η εφαρμογή αυτών των μη ανακυκλώσιμων ισχυρών οξέων είχε ως αποτέλεσμα την υπερβολική κατανάλωση αλκαλίων κατά το επόμενο στάδιο ανθρακοποίησης. Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκε ανακυκλώσιμο θειικό αμμώνιο για την εξαγωγή του BFS. Στη διαδικασία που φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 20, το BFS αντέδρασε με (NH₄)₂SO₄ στους 300 έως 450 °C για τη μετατροπή των πυριτικών ενώσεων σε θειικών. Μετά την έκπλυση των πυρωμένων προϊόντων, μπορεί να σχηματιστεί ένα διάλυμα έκπλυσης που περιέχει MgSO₄, Al₂(SO₄)₃, (NH₄)₂SO₄ και υπόλειμμα που περιέχει CaSO₄ και SiO₂. Τα καυσάερα που εκκενώθηκαν κατά τη διάρκεια της μονάδας καύσης περιείχαν αμμωνία, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την δέσμευση CO₂ και την παραγωγή (NH₄)₂CO₃/NH₄HCO₃. Το Al₂(SO₄)₃ στο εκπλυθέν διάλυμα μπορεί να

ανακτηθεί είτε ως $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή ως $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ μέσω καθίζησης και κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Τα CaSO_4 και MgSO_4 ανθρακοποιήθηκαν χωριστά χρησιμοποιώντας $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ για να δημιουργηθούν ανθρακικά και ανθρακούχο μητρικό υγρό που περιέχει $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ επανακυκλώθηκε με εξάτμιση και κρυστάλλωση του μητρικού υγρού.. Βρέθηκε ότι το στάδιο εκχύλισης περιελάμβανε στην πραγματικότητα δύο στάδια, την αποσύνθεση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε NH_4HSO_4 και την αντίδραση μεταξύ του NH_4HSO_4 και του BFS όπως φαίνεται στην Εξίσωση (19) ~ (20). Το πρώτο ήταν το βήμα ελέγχου της αντίδρασης.



Οι Liu et al (2018) διαχώρισαν τα δύο βήματα έκπλυσης BFS με διάλυμα NH_4HSO_4 που προέρχεται από την εκ των προτέρων αντίδραση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ωστόσο, η διαδικασία διαχωρισμού απαιτούσε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας λόγω της μη αξιοποίησης της θερμικής ενέργειας αντίδρασης των NH_4HSO_4 και BFS. Οι Chu et al. (2019) ανέπτυξαν μια εντελώς υγρή διαδικασία προσθέτοντας θειικό οξύ στο ανθρακούχο μητρικό υγρό (διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ως εναλλακτική λύση για την αναγέννηση του NH_4HSO_4 όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση. Με αυτή τη μέθοδο, η ένταση της απαιτούμενης ενέργειας, η εξάτμιση και κρυστάλλωση διαλύματος $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και η αποσύνθεση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, μπορούν να αποφευχθούν.





Εικόνα 20. Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει την ανθρακοποίηση σκωριάς υψικαμίνου με χρήση ανακυκλώσιμου σουλφιδίου αμμωνίου (Liu et al, 2021).

Από τις παραπάνω έρευνες συμπεραίνεται ότι η ανθρακοποίηση του BFS με άμεσο τρόπο είναι δυσμενής λόγω των αδρανών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ακερμανίτη και του γελενίτη. Άλατα όπως NaCl και άλατα αμμωνίου μπορούν να ενισχύσουν τη διάλυση των ανόργανων φάσεων στο BFS, διευκολύνοντας την ανθρακοποίηση. Η απόδοση εξαγωγής είναι υψηλότερη κατά την έκπλυση με οξύ ή ψήσιμο με θειικό αμμώνιο. Ωστόσο, η ανάκτηση αυτών των αντιδραστηρίων είναι δύσκολη και μπορεί να περιλαμβάνει ενεργοβόρες διεργασίες. Ο πίνακας 5 περιλαμβάνει τις συνθήκες, τις μεθόδους και τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Liu et al (2021).

Πίνακας 5. Πειραματικοί παράμετροι και τιμές μέγιστης αποδοτικότητας της ανθρακοποίησης μέσω σκωριάς υψικαμίνου (Liu et al, 2021)

Μέθοδος	CaO wt. %	Μέγεθος κόκκων	Αντιδραστήριο	Συνθήκες	Αποδοτικότητα	Αναφορές
Άμεση ανθρακοποίηση	44	Χωρίς άλεση	N/A	$P_{CO_2} = 0.1 \text{ MPa}$, $t = 28$ days	$C_{Ca} = 39\%$	Uliasz et al. [2017]
	41.5	$< 35 \mu\text{m}$	NaOH	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 0.15 \text{ MPa}$, $t = 6 \text{ h}$	$C_{Ca} = 28\%$	You et al. [2011]
	36.6	$< 75 \mu\text{m}$	NaCl	$T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 3 \text{ MPa}$, $L/S = 10$, $t = 24 \text{ h}$	280 kg/t σκωριάς	Ren et al. [2020]

Έμμεση ανθρακοποίηση	31.5	< 74 μm	NH ₄ Cl	1mol/L, T = 70 °C, P _{CO2} = 0.1MPa, t = 60 min	E _{Ca} = 52%	Lee et al. [2016]
			NH ₄ NO ₃		E _{Ca} = 52%	
			CH ₃ COONH ₄		E _{Ca} = 52.1%	
			(NH ₄) ₂ S0 ₄		E _{Ca} = 38.7%	
	47.15	< 74 μm	CH ₃ COOH/E DTA	0.1mol/L, T = 25 °C, P _{CO2} = 0.1MPa, t = 10 min	90 kg/t σκωριάς	Mun et al. [2013]
	40.6	< 10 μm	CH ₃ COOH	20 vol%, T = 50 °C, P _{CO2} = 3 MPa, t = 2 h	227 kg/t σκωριάς	Eloneva et al. [2015]
	43.63	< 74 μm	Aqua Regia	20 vol%, T = 70 °C, P _{CO2} = 0.1MPa, t = 2 h	E _{Ca} = 100%	Bang et al. [2016]
	36.34	61 -74 μm	(NH ₄) ₂ S0 ₄	(NH ₄) ₂ S0 ₄ /BFS = 3, T = 400 °C, t = 45 min	303 kg/t σκωριάς	Liu et al. [2019]
	26.84	< 100 μm	(NH ₄) ₂ S0 ₄	(NH ₄) ₂ S0 ₄ /BFS = 2, T = 330 °C, t = 45 min	240 kg/t σκωριάς	Wang et al. [2018]
	38.3	< 150 μm	NH ₄ HSO ₄	NH ₄ HSO ₄ /BFS = 3.25, T = 50 °C, t = 30 min	263 kg/t σκωριάς	Liu et al. [2018]
41.84	< 150 μm	(NH ₄) ₂ S0 ₄ +N H ₄ HSO ₄	NH ₄ HSO ₄ /BFS = 3.25, T = 50 °C, t = 20 min	361 kg/t σκωριάς	Chu et al. [2019]	

4.3.2 Σκωριές Χάλυβα

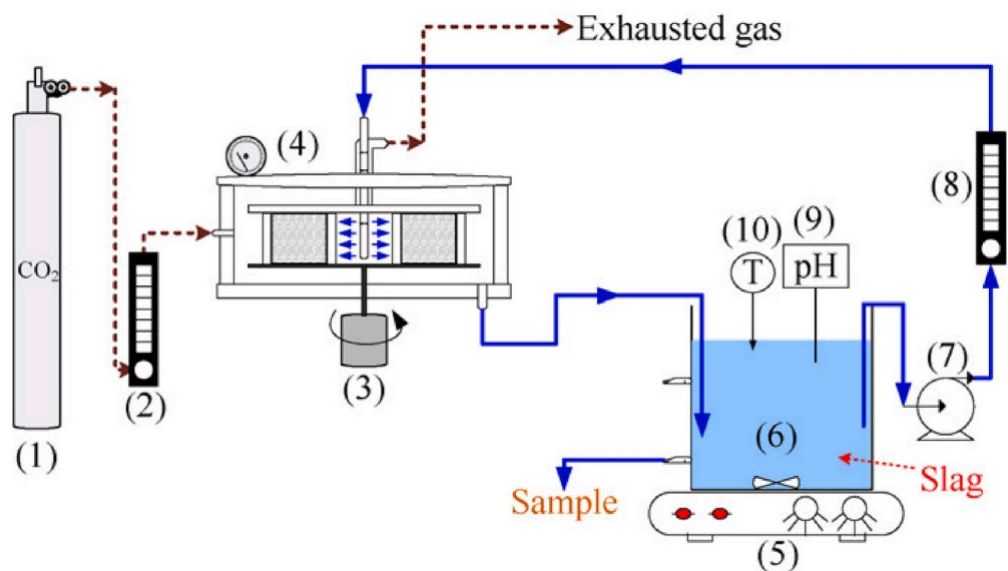
Η σκωρία χάλυβα (Steelmaking Slag-SS) αποτελούν τα στερεά απόβλητα που απορρίπτονται σε εγκαταστάσεις σιδήρου και χάλυβα. Οι συγκεντρώσεις CaO και MgO στη σκωρία χάλυβα είναι 30%~60% και 3%~15%, αντίστοιχα, και τα υπόλοιπα είναι κυρίως Fe₂O₃ (3%~9%), SiO₂ (10%~20%) και Al₂O₃ (1%~18%). Οι ορυκτές φάσεις του SS διαφοροποιούνται με βάση τις συνθήκες της διαδικασίας (Song et al, 2019) που χρησιμοποιούνται και περιλαμβάνουν πυριτικό τριασβέστιο (C₃S), φερρίτη, διασβέστιο, πυριτικό όξινο ασβέστιο (C₂S), ελεύθερο CaO, φορστερίτη και μερβινίτη (merwinite). Στις μέρες μας, το SS χρησιμοποιείται κυρίως για δομικά υλικά, αλλά τα προβλήματα σταθερότητας που παρουσιάζει θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Για παράδειγμα, η παρουσία συγκεντρώσεων ελεύθερων CaO και MgO μπορεί να οδηγήσει σε διαστολή και στο σχηματισμό ρωγμών, στη διάλυση βαρέων μετάλλων όπως το βανάδιο και το χρώμιο, ρυπαίνοντας έτσι τα υπόγεια ύδατα, ενώ ο μετασχηματισμός του κρυστάλλου C₂S μπορεί να οδηγήσει σε κονιοποίηση. Η καθίζηση ανθρακικών ορυκτών με προσθήκη CO₂ στο SS ως πρώτη ύλη μπορεί να μεταφέρει τα ασταθή συστατικά σε ανθρακικά ορυκτά, συνδυάζοντας τη μείωση των εκπομπών CO₂ και την επίλυση του προβλήματος σταθερότητας. Σε σύγκριση με το BFS, το SS είναι πιο κατάλληλο για ανθράκοποίηση λόγω της εγγενούς αλκαλικότητας του και της υψηλότερης

αντιδραστικότητας που διαθέτει μετά τη διάλυση του ελεύθερου CaO, MgO και C₂S σε υδατικά διαλύματα. Λόγω των παραπάνω, ο SS έχει λάβει περισσότερη προσοχή (Liu et al, 2021).

Οι Huijgen et al. (2006) μελέτησαν τη ανθρακοποίηση με CO₂ σε βασική σκωρία φούρνου οξυγόνου (BOF) μέσω διαδικασίας άμεσης ανθρακοποίησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία και η πίεση CO₂ που απαιτούνται για την ανθρακοποίησης της σκωρίας χάλυβα ήταν χαμηλότερη από αυτή των φυσικών ορυκτών όπως ο σερπεντίνης και ο βολλαστονίτης. Η σκωρία με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 38 μm υποβλήθηκε σε αντίδραση ανθρακοποίησης για 30 λεπτά στους 100 °C με CO₂ πίεση 1,9 MPa και επιτεύχθηκε απόδοση της τάξης του 74%. Με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της σκωρίας χάλυβα και του νερού που χρησιμοποιείται, η αποτελεσματικότητα δέσμευσης CO₂ μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω. Οι Ghacham et al. (2016) πρότειναν ότι η πίεση CO₂ και η αναλογία αερίου προς υγρό (g/L) έχουν μια θετική επίδραση τόσο στη διάλυση του ασβεστίου όσο και στη μετατροπή του CO₂. Με χρήση σκωρίας φούρνου ηλεκτρικού τόξου (EAF), η χωρητικότητα ανθρακοποίησης βρέθηκε στα 52 kg/t σκωρίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση CO₂ 1,1 MPa για αντίδραση μόνο 10 λεπτών. Η χωρητικότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας τη θερμοκρασία της αντίδρασης και την πίεση του CO₂ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Chiang et al. (2014) Η ικανότητα ανθρακοποίησης έφτασε τα 283 kg/τόνο σκωρίας στους 160 °C με πίεση CO₂ 4,8 MPa για αντίδραση 12 ωρών.

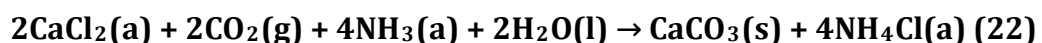
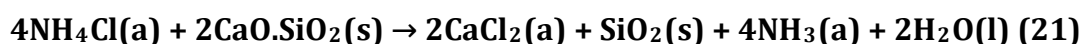
Η περιστρεφόμενη πακτωμένη κλίνη (RPB, που φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 21) σχεδιάστηκε και εφαρμόστηκε σε τριφασική αντίδραση αερίου-υγρού-στερεού της διαδικασίας υδατικής ανθρακοποίησης. Στο RPB, η μαζική μεταφορά των πρώτων υλών, δηλαδή της σκωρίας χάλυβα, του υδατικού διαλύματος και του αερίου CO₂ ενισχύθηκαν σημαντικά, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής απόδοσης σε σύντομο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με τη μελέτη των Chang et al. (2011) η μέγιστη ανθρακούχα απόδοση της σκωρίας BOF που επιτεύχθηκε ήταν 93,5%, σε ταχύτητα περιστροφής 750 rpm και θερμοκρασία 65 °C εντός 30 λεπτών. Το ανθρακούχο προϊόν προστέθηκε ως υποκατάστατο του αναμεμειγμένου τσιμέντου, και η αντοχή του στη θλίψη βελτιώθηκε φτάνοντας υψηλότερες τιμές από αυτή του απλού τσιμέντου Portland. Μερικά άλατα που περιέχουν διαλύματα όπως τα λύματα ψυχρής έλασης, τα υδατικά απόβλητα όξινου καθαρισμού (pickling wastewater) και το θαλασσινό νερό μπορεί επίσης να ενισχύουν

τη διαδικασία ανθρακοποίησης (Liu et al, 2021). Η διάλυση βαρέων ιόντων μετάλλων από τη σκωρία είναι επίσης μια μεγάλη ανησυχία κατά τη διάρκεια της άμεσης ανθράκωσης. Διάφορα ιόντα βαρέων μετάλλων εμφανίζονται στο υδατικό διάλυμα με επακόλουθο, την αύξηση του κόστους διάθεσης τους. Οι Santos et al. (2013) μελέτησαν την έκπλυση διαφόρων ιόντων βαρέων μετάλλων και ανέφεραν ότι αυτή η διαδικασία ενανθράκωσης μείωσε επιτυχώς την έκπλυση των Mo, Pb και Zn, ενώ η μείωση της έκπλυσης Cr και V φάνηκε να είναι ήπια. Οι Zhao et al. (2019) ανέφεραν πως τυχόντροποίηση με MnO επιφέρει αύξηση της παρουσίας ασβεστίου σε συγκεκριμένες φάσεις με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του χρωμίου και ακολούθως τη μείωση της δυνατότητας εκχύλισης του



Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση της περιστρεφόμενης πακτωμένης κλίνης (Liu et al, 2021)

Λόγω της εγγενούς αλκαλικότητας τους, η έμμεση ενανθράκωση του SS με τη μέθοδο διακύμανσης του pH είναι δυσμενής λόγω της μεγαλύτερης κατανάλωσης οξέος κατά τη διάρκεια του στάδιου έκπλυσης. Ως εκ τούτου, η διάλυση του SS με τη χρήση ισχυρού οξέος και ασθενών βασικών αλάτων προσελκύουν περισσότερη προσοχή λόγω της δυνατότητας ανακύκλωσης τους όπως απεικονίζεται στις παρακάτω αντιδράσεις (21)~(22).



Η συμπεριφορά διάλυσης των ορυκτών φάσεων που φέρουν Ca/Mg των σκωριών κατασκευής σιδήρου και χάλυβα με τη χρήση τεσσάρων τύπων διαλυμάτων (διαλύματα HCl, CH₃COOH, NH₄Cl και CH₃COONH₄) μελετήθηκε από τους Zhao et al. (2020). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σειρά της διαλυτότητας των ανόργανων φάσεων σε υδατικό διάλυμα ήταν (CaO και Ca₂SiO₄) > (Ca₃MgSi₂O₈, Ca₂MgSi₂O₇ και MgO) > Ca₂Al₂SiO₇ > MgCr₂O₄. Οι Eloneva et al. (2012), μελέτησαν την έμμεση ανθρακοποίηση του SS, όπου διάφορα άλατα αμμωνίου (NH₄Cl, NH₄NO₃, CH₃COONH₄) χρησιμοποιήθηκαν για την εκλεκτική έκπλυση του ασβεστίου, ακολουθούμενη από ανθρακοποίηση με φουσαλίδες CO₂. Υπολογίστηκε ότι η ικανότητα ανθρακοποίησης έφτασε περίπου τα 213 kg/τόνο σκωρίας.

Οι Kodama et al. (2008) χρησιμοποίησαν διάλυμα NH₄Cl 1 mol/L για να εκχυλίσουν σκωρία στους 80 °C και ως αποτέλεσμα περίπου το 60% του ασβεστίου εκχυλίστηκε. Η τιμή του pH του στραγγίσματος ρυθμίστηκε σε βασικές τιμές με χρήση υδατικού αμμωνίου και στη συνέχεια διοχετεύθηκε αέριο CO₂ για να ληφθούν ανθρακούχα προϊόντα και ανακυκλώσιμο διάλυμα NH₄Cl. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας σε αυτή τη διαδικασία υπολογίστηκε περίπου σε 300 kWh/τόνο CO₂. Οι Sun et al. (2011) χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο αλλά με χαμηλότερη συγκέντρωση NH₄Cl και θερμοκρασία έκπλυσης. Η μέγιστη χωρητικότητα αποθήκευσης ορυκτών CO₂ έφτασε τα 211 kg/τόνο σκωρίας. Πείραμα πιλοτικής κλίμακας αυτής της διαδικασίας διεξήχθη από τους Said et al. (2016), αλλά η απόδοση εξαγωγής ασβεστίου μειώθηκε στο 39% μετά τις 10 φορές ανακύκλωσης του διαλύματος NH₄Cl. Αυτό οφειλόταν στην εξάτμιση της αμμωνίας από το διάλυμα σε υψηλή θερμοκρασία. Μειώνοντας το θερμοκρασία έκπλυσης στους 45 °C, η απόδοση εκχύλισης του Ca έφτασε 80%. Στη συνέχεια και για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε μηχανική ανάδευση και έγινε χρήση υπερήχων στο διάλυμα έκπλυσης με NH₄Cl. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση υπερήχων μπορεί να εντείνει σημαντικά την έκπλυση του ασβεστίου από 65% έως 96% λόγω της επίδρασης στην επιφάνεια και των δεσμών συγκράτησης του ασβεστίου.

Μια άλλη τεχνική για εκχύλιση της σκωρίας είναι η χρήση οξέων ή βάσεων. Οι Teir et al. (2007), χρησιμοποίησαν 33,3 wt% οξικό οξύ για την έκπλυση διαφορετικών SS συμπεριλαμβανομένων BOF, EAC, AOD σκωρία. Περισσότερο από 80% Ca μπορεί να εξαχθεί στους 55 °C μέσα σε 2 ώρες. Υψηλότερη θερμοκρασία αύξησε την εξάτμιση του οξικού οξέος, εμποδίζοντας την εξαγωγή. Οι Maroto-Valer et al. (2013) ερεύνησαν την

έκπλυση των SS με ανακυκλώσιμο NH_4HSO_4 (1,3 mol/L). Τα Mg και Fe εκπλύθηκαν από τη σκωρία με εξορυκτικές αποδόσεις 85% και 90% στους 90 °C, ενώ το Ca μεταφέρεται στο CaSO_4 . Η έκπλυση εξουδετερώθηκε με διάλυμα αμμωνίας και παράγαγε $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αναγέννηση NH_4HSO_4 με θέρμανση. Το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και το CaSO_4 μετατράπηκαν σε με $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ για να πραγματοποιηθεί η αποθήκευση CO_2 . Οι Bao et al. (2010) χρησιμοποίησαν μικτό διάλυμα TBP και οξικού οξέος για την έκπλυση SS και προέκυψε πως περίπου 75% Ca και 35% Mg μπορούν να εκχυλιστούν επιλεκτικά. Ο σκοπός της προσθήκης TBP ήταν να απορροφήσει μέρος του οξικού οξέος που παράχθη κατά την ανθρακοποίηση Ca, σε οργανική φάση με εκχύλιση μέσω διαλυτών ενισχύοντας έτσι την ικανότητα ανθρακοποίησης. Σε σύγκριση με το BFS, τόσο οι άμεσες όσο και οι έμμεσες οδοί μπορούν να εφαρμόζονται στην ανθρακοποίηση του SS αφού χαρακτηρίζεται από πιο αντιδραστικές φάσεις όπως το C_2S και το ελεύθερο CaO . Ως εκ τούτου, οι αποδόσεις ανθρακοποίησης είναι σχετικά υψηλότερες από αυτές του BFS. Τα άλατα αμμωνίου έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο ως αντιδραστήρια για τη διάλυση αλκαλικών συστατικών από SS με την ακόλουθη σειρά (CaO και Ca_2SiO_4) > ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ και MgO) > $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ > MgCr_2O_4 . Έτσι, έκπλυση με οξύ δεν μπορεί να ανταγωνιστεί τα άλατα αμμωνίου στην περίπτωση του SS από το σημείο ανάκτησης του αντιδραστήριου. Ο πίνακας 6 περιλαμβάνει τις συνθήκες, τις μεθόδους και τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Liu et al (2021).

Πίνακας 6. Πειραματικοί παράμετροι και τιμές μέγιστης αποδοτικότητας της ανθρακοποίησης μέσω σκωρίας χάλυβα (Liu et al, 2021)

Μέθοδος	Τύπος σκωρίας	Μέγεθος κόκκων	Αντιδραστήριο	Συνθήκες	Αποδοτικότητα	Αναφορές
Άμεση ανθρακοποίηση	BOF	< 38 μm	N/A	T = 100°C, P_{CO_2} = 1.9 MPa, t = 30 min	C_{Ca} = 74%	Huijgen et al. [2005]
(Υδατική)	EAF	περίπου 24 μm	N/A	θερμοκρασία περιβάλλοντος, P_{CO_2} = 1.1 MPa, t = 10 min	52 kg/t σκωρίας	Ghacham et al. [2016]
	BHC	< 44 μm	N/A	T = 160 °C, P_{CO_2} = 4.8 MPa, t = 12 h	283 kg/t σκωρίας	Chiang et al. [2011]
	RF	< 125 μm	Κρύο απόβλητο νερό	Υψηλής βαρύτητας περιστρεφόμενη	183 kg/t σκωρίας	Chiang et al. [2020]

				κλίνη, θερμοκρασία και πίεση σε συνθήκες περιβάλλοντος		
	BOF	< 63μm	N/A	Υψηλής βαρύτητας περιστρεφόμενη κλίνη T = 65 °C, P _{CO2} =0.1 MPa, t= 30 min	C _{Ca} = 93.5%	Chiang et al [2012]
	BOF	< 44 μm	Κρύο απόβλητο νερό	θερμοκρασία και πίεση σε συνθήκες περιβάλλοντος, t = 120 min	C _{Ca} = 89.4%	Chiang et al. [2013]
	BOF	N/A	θαλασσινό νερό	T = 27 - 32 °C, P _{CO2} = 0.1-0.15 MPa	C _{Ca} > 95%	Li et al. [2020]
	AOD	< 500 μm	N/A	T = 27 - 32 °C, 20 vol% CO ₂ , t= 24 - 96 h	260 kg/t slag	Santos et al. [2013]
	CC	< 500 μm	N/A		310 kg/t σκωρίας	
Έμμεση ανθρακοποίηση	BOF	125 - 250μm	NH ₄ NO ₃	2 mol/L, θερμοκρασία περιβάλλοντος, t = 60 min	213 kg/t σκωρίας	Eloneva et al. [2012]
			NH ₄ Cl			
			CH ₃ COOH			
	BOF	< 63 μm	NH ₄ Cl	1mol/L, T = 80 °C, P _{CO2} = 0.1 MPa, t = 60 min	E _{Ca} = 60%	Kodama et al. [2008]
	BOF	38 - 250 μm	NH ₄ Cl	2 mol/L, T = 60 °C, P _{CO2} = 1 MPa, t= 120 min	211 kg/t σκωρίας	Sun et al. [2011]
	BOF	50 - 74 μm	NH ₄ Cl	Sonication, T = 25 -60 °C, t = 1h Μηχανική ενεργοποίηση, T = 23 °C, t= 60 min	E _{Ca} = 96% E _{Ca} = 65%	Said et al. [2019-2015]
	EAF	74 - 97 μm	NH ₄ Cl	Ενεργοποίηση με μικροκύματα, 2 mol/L, T= 60 °C	E _{Ca} = 55%	Tong et al. [2019]
					C _{Ca} = 100%	
	BOF	125 -150 μm	CH ₃ COOH	33.3 wt%, T = 55 °C, t = 120 min	E _{Ca} = 90%	Teir et al. [2007]
	EAF				E _{Ca} = 93%	
	AOD				E _{Ca} = 84%	
	BOF	75 - 150 μm	NH ₄ HSO ₄	1.3 mol/L, T = 25 °C, t = 3h	E _{Mg} = 85%	Maroto Valer et al. [2013]

	BOF	< 300 μm	TBP + HAc	Αναλογία οξέος- σκωρίας = 1g/g, T = 94 °C, t=60 min	E _{Ca} = 75%	Bao et al. [2010]
--	-----	----------	-----------	--	-----------------------	----------------------

4.3.3 Ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (Coal fly ash)

Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (CFA) αποτελεί υπόλειμμα καύσης από εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας μέσω καύσης άνθρακα. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή CFA είναι περίπου 750 ~ 1000 εκατομμύρια τόνους (Liu et al, 2021). Οι εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική ενέργεια μπορεί να μειώσει την παραγωγή CFA. Ωστόσο, εξακολουθούν να κατέχουν ένα μικρό ποσοστό στο ενεργειακό σύστημα, υπονοώντας ότι το ποσοστό αυτό δεν αναμένεται να αλλάξει σημαντικά βραχυπρόθεσμα. Οι θέσεις και οι ιδιότητες του CFA ποικίλλουν ανάλογα με τους τύπους του άνθρακα που καταναλώνονται. Χημικά, τα κύρια συστατικά του CFA είναι SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO και MgO μαζί με μερικά βαρέα μέταλλα όπως Pb, Cd, As και Hg. Οι κύριες ορυκτές φάσεις του CFA είναι ο μουλλίτης (Al₆Si₂O₁₃), ο χαλαζίας (SiO₂), μαγνητίτης (Fe₃O₄), ασβεστίτης (CaO) και πορτλαντίτης (Ca(OH)₂). Ένα μέρος του ασβεστίτη αντιδρά με H₂O, CO₂ και SO₃ σχηματίζοντας πορτλαντίτη, ασβεστίτη και γύψο, αντίστοιχα. Η άμεση διάθεση CFA σε χωματερές οδηγεί στη διάλυση τοξικών συστατικών στο έδαφος ή στο νερό, τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ο Πίνακας 7 δείχνει το κανονικό εύρος των χημικών συνθέσεων του CFA από την καύση διαφορετικών τύπων άνθρακα. Όπως φαίνεται, το περιεχόμενο του CaO, το οποίο παρήχθη από τη θερμική αποσύνθεση της γύψου και του ασβεστίτη κατά την καύση, αλλάζει πολύ υποδεικνύοντας διαφοροποίηση της ικανότητας αποθήκευσης CO₂ του CFA.

Πίνακας 7. Χημικές αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας από την καύση διαφορετικών τύπων ανθράκων (Liu et al, 2021)

Στοιχεία	Βιτουμενιούχος (wt%)	Υπό- Βιτουμενιούχος (wt%)	Λιγνίτης (wt%)
CaO	1-12	5-30	15-40

MgO	0-5	1-6	3-10
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

Η έρευνα για την ανθρακοποίηση του CFA επικεντρώνεται κυρίως στην άμεση οδό λόγω της υψηλής αλκαλικότητας του ασβέστη και της ύπαρξης ασβεσίτη. Η χωρητικότητα ανθρακοποίησης για CFA κυμαίνεται σε μεγάλο βαθμό από 7,66 έως 210 kg/τόνο CFA, η οποία οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα CaO στο CFA. Λόγω της υψηλότερης αντιδραστικότητας του ασβέστη και του πορτλανδίτη, το CFA μπορεί εύκολα να ανθρακοποιηθεί μέσω άμεσης αντίδρασης αερίου-στερεού με CO₂ (δηλαδή άμεση ξηρή ανθρακοποίηση). Η άμεση ξηρή οδός μπορεί να λειτουργήσει είτε σε χαμηλή θερμοκρασία (25 ~ 200 °C) είτε σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (έως 600 °C). Ωστόσο, η αργή κινηματική και η χαμηλή απόδοση είναι τα κύρια εμπόδια για την άμεση αντίδραση αερίου-στερεού. Η ύπαρξη διαλύματος μπορεί να βοηθήσει την άμεση υδατική ανθρακοποίηση. Παρόμοια με τη σκωρία χάλυβα, η υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση CO₂ σε μικρά σωματίδια είναι ευεργετικές για στην άμεση υδατική οδό ανθρακοποίησης. Ορισμένα διαλύματα που περιέχουν αλάτι, όπως η άλμη μπορεί να καταστρέψει το στρώμα ανθρακούχων προϊόντων και να ενισχύσει τη διάχυση του CO₂. Για την έμμεση ανθρακοποίηση των CFA, τα άλατα αμμωνίου θεωρούνται πιο κατάλληλα λόγω της εγγενούς αλκαλικότητας τους. Παρ'όλο που όξινα αντιδραστήρια όπως το HCl μπορούν να επιτύχουν υψηλότερη απόδοση έκπλυσης, η ανακύκλωση τους είναι βέβαιο ότι θα είναι δύσκολη. Ο πίνακας 8 περιλαμβάνει τις συνθήκες, τις μεθόδους και τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Liu et al (2021).

Πίνακας 8. Πειραματικοί παράμετροι και τιμές μέγιστης αποδοτικότητας της ανθρακοποίησης μέσω ιπτάμενης τέφρας (Liu et al, 2021)

Μέθοδος	CaO wt (%)	Μέγεθος κόκκων	Αντιδρόν	Συνθήκες	Αποδοτικότητα	Αναφορές
Άμεση ανθρακοποίηση	6.74	< 1 mm	N/A	T= 30 °C, P _{CO2} = 1MPa, t= 60 min	26.3 kg/t σκωρίας	Dananjayan et al. [2016]
(Ξηρή)	31.95	< 0.2 mm	N/A	T= 45 °C, P _{CO2} = 1.5 MPa, t= 135 min	180 kg/t σκωρίας	Mazzella et al. [2016]
	35.27	N/A	N/A	T= 160 °C, P _{CO2} = 0.6 MPa, t = 60 min	117.7 kg/t σκωρίας	Cwik et al. [2018]
			P _{H2O} = 0.25 MPa	T= 160 °C, P _{CO2} = 0.35 MPa, t = 60 min	65.9 kg/t σκωρίας	
	28.42	< 125 μm	Stream	T= 600 °C, 15 vol% CO ₂ , t = 60 min	60 kg /t σκωρίας	Liu et al. [2018]
Άμεση ανθρακοποίηση	24.8	< 1.18 mm	N/A	L/S = 0.3, T= 80 °C, P _{CO2} = 3 MPa, t = 4h	27 kg /t σκωρίας	Ukwattage et al. [2015]
(Υδατική)	55.7	0.9 mm	N/A	L/S= 0.2, T= 40 °C, P _{CO2} = 6 MPa, t= 4 h	7.66 kg/t σκωρίας	Ukwattage et al. [2013]
	6.74	< 1 mm	N/A	L/S = 15, T = 30 °C, P _{CO2} = 0.4 MPa, t = 120 min	50.3 kg/t σκωρίας	Dananjayan et al. [2016]
	47.74	N/A	N/A	L/S = 80, T= 90 °C, P _{CO2} =0.1MPa, t = 1.5 h	210 kg/t σκωρίας	Gonzalez et al. [2014]
	3.35	N/A	N/A	L/S = 15, T= 30 °C, P _{CO2} =0.1MPa, t= 24 h	32 kg/t σκωρίας	Ebrahimi et al. [2017]
	9.2	< 20 μm	N/A	Φυσική ανθρακοποίηση, 20 έτη, υγρή απόρριψη	68 kg /t σκωρίας	Muriithi et al. [2013]
			Αλατούχο νερό	LIS = 1, T = 90 °C, P _{CO2} =4 MPa, t = 2 h	65 kg/t σκωρίας	
	16.41	3 - 10 μm	Na ₂ CO ₃	0.5 mol/L, L/S = 10, T=275 °C, P _{CO2} = 2 MPa, t = 2 h	102 kg/t σκωρίας	Ji et al. [2017]
	34.79	60 - 125 μm	NaCl	L/S = 60, T= 75 °C, P _{CO2} =0.1MPa, t = 1h	70.8 kg/t σκωρίας	Mayoral et al. [2016]
	16.41	3 - 10 μm	MEA/PZ/DEA	IAM, 2 mol/L, 9 vol% CO ₂ , T= 40 °C, 15 min	35.2 kg/t σκωρίας	Ji et al. [2019-2018]
			AMP/MDEA			
Έμμεση ανθρακοποίηση	32.4	< 150 μm	NH ₄ Cl	4 mol/L, LIS= 6, T= 80 °C, P _{CO2} =0.1MPa, t = 30 min	E _{Ca} = 32%	Hosseini et al [20146-2014]
(διακύμανση pH)	30.47	< 100 μm	NH ₄ Cl	1 mol/L, L/S= 20, T=25 °C, t=2 h	E _{Ca} = 35 - 40%	He et al. [2013]
			NH ₄ NO ₃	NH ₄ HCO ₃ ως πηγή CO ₂	111 kg/t σκωρίας	
			CH ₃ COONH ₄			
	7.21	< 10 μm	HCl	2 mol/L, L/S= 20, T=100 °C, t=5 min	E _{Mg} = 50%	Choo et al. [2016]

Με σκοπό την χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, προτάθηκε από τους Ji et al. (2018-2019) μια τεχνολογία απορρόφησης-μεταλλοποίησης (Integrated CO₂ Absorption-Mineralization - IAM) με ενσωματωμένο CO₂, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο CFA ως πρώτη ύλη. Στην τεχνολογία IAM, το CO₂ απορροφήθηκε αρχικά από αμίνες όπως η μονοαιθανολαμίνη (MEA), πιπεραζίνη (PZ), διαιθανολαμίνη (DEA), 2-αμινο-2-μεθυ-1-προπανόλη (AMP), N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA). Στη συνέχεια, διαλύματα αμίνης προστέθηκαν στο CFA ταεμπλουτισμένα με CO₂. Χρησιμοποιώντας την αντίδραση του CO₂ με διαλύματα αμίνης και CFA, δημιουργήθηκε ίζημα ανθρακικού ασβεστίου με μετανάστευση CO₂ από τα πλούσια διαλύματα αμίνης σε CFA, έτσι ώστε να επιτευχθεί αναγέννηση της αμίνης και να σταθεροποιηθεί το CO₂. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές θερμικές διαδικασίες δέσμευσης CO₂ με βάση την αναγέννηση CO₂, η τεχνολογία IAM μείωσε την απαιτούμενη θερμοκρασία από περίπου 120 έως 40 °C χωρίς να είναι απαραίτητη η αναγέννηση. Εκτός από τα αλκαλικά στερεά απόβλητα (CFA, σκωρία χάλυβα), η τεχνολογία IAM είναι επίσης εφικτή με τη χρήση διαλυμάτων που φέρουν Ca²⁺/Mg²⁺ ως πρώτες ύλες. Οι Park και Kang et al. (2013-2020) ερεύνησαν την ανθρακοποίηση CaCl₂, MgCl₂ και αποβλήτων αφραλατωμένης άλμης με τεχνολογία IAM. Βρέθηκε ότι ο τύπος της αμίνης επηρεάζει τις ιδιότητες των ανθρακικών που δύναται να προκύψουν.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η περιεκτικότητα σε CaO στην ιπτάμενη τέφρα ποικίλλει από 5%~50%, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διαφορετικές ικανότητες ανθρακοποίησης. Παρόμοια με τη σκωρία χάλυβα, η άμεση υδατική ανθρακοποίηση είναι η πιο ευνοϊκή μέθοδος για την αδρανοποίηση CO₂ με χρήση CFA λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ασβεστίτη και πορτλανδίτη. Ωστόσο, το CFA περιέχει επίσης μεγάλη ποσότητα Al₂O₃ και SiO₂, που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανθρακοποίηση. Θα ήταν πιο ελκυστικό εάν το Al₂O₃ και το SiO₂ μπορούσαν να ανακτηθούν ως πολύτιμα υποπροϊόντα (όπως ο ζεόλιθος) κατά την ανθρακοποίηση του CFA.

Τέλος, οι Song et al (2019) αναφέρουν πως χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα είναι δυνατό να επιτευχθεί απόδοση 82% σε συνθήκες θερμοκρασίας 30 °C και πίεσης CO₂ 10 bar (Song et al, 2019).

4.3.4 Απόβλητα Γύψου

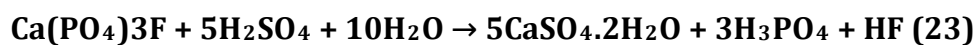
Τα απόβλητα γύψου είναι βιομηχανικά στερεά απόβλητα που μπορεί να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες (Liu et al, 2021):

(α) φωσφογύψος (PG),

(β) γύψος αποθείωσης καυσαερίων (FGDG) και

(γ) κόκκινη γύψος (RG).

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την κινηματική ανθρακοποίησης και την προετοιμασία του CaCO_3 . Κάποιοι από τους σημαντικότερους είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση NH_3 , η αναλογία στερεού-υγρού και ο ρυθμός ροής CO_2 (Kang et al, 2022). Το κύριο συστατικό της απόβλητης γύψου είναι το $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με θεωρητική περιεκτικότητα σε CaO 32,6 wt% που μπορεί να αποθηκεύσει περίπου 0,26 kg/τόνο CO_2 . Το PG σχηματίζεται κατά την παραγωγή φωσφορικού οξέος μέσω διαδικασίας υγρού οξέος (όπως φαίνεται στην Εξίσωση (23)). Υπολογίζεται ότι παράγονται περίπου 4,5-5 τόνοι PG για κάθε τόνο φωσφορικού οξέος. Η ετήσια παραγωγή της PG παγκοσμίως εκτιμάται ότι είναι περίπου 160 εκατομμύρια τόνοι. Οι κύριες προσμίξεις σε PG είναι ελεύθερο φωσφορικό οξύ, φωσφορικά άλατα, οργανική ύλη, φθόριο και ορισμένα ραδιενεργά στοιχεία. Επομένως, είναι δύσκολο να απορριφθεί κατάλληλα.



Το FGDG είναι ένα υποπροϊόν της διαδικασίας απομάκρυνσης του SO_2 από την καύση άνθρακα σε σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με τεχνολογία υγρής αποθείωσης και περιεκτικότητα σε $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ έως 93 wt%. Η Κίνα και οι ΗΠΑ είναι οι δύο μεγαλύτερες χώρες που παράγουν FGDG, με 70 και 30 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Οι κύριες προσμίξεις στο FGDG είναι SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Το RG παράγεται κατά την παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου από το διεργασία θείωσης, όπου το παραγόμενο ως απόβλητο υδρολυμένο θειικό οξύ, εξουδετερώνεται με ασβέστιτη ή ασβεστόλιθο, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων γύψου.

Υπολογίζεται ότι παράγονται 6 τόνοι RG ανά τόνο διοξειδίου του τιτανίου. Το 2019, η παγκόσμια παραγωγή χρωστικής διοξειδίου του τιτανίου ήταν περίπου 7,7 εκατομμύρια τόνους, στους οποίους η διεργασία θεικών αντιπροσώπευε το 40% και το υπόλοιπο παρήχθη με διαδικασία χλωρίωσης. Ως εκ τούτου, η ετήσια παραγωγή RG ήταν περίπου 18,5 εκατομμύρια τόνοι. Το περιεχόμενο του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στο RG είναι 60 ~ 80 wt% με περίπου 30 wt% Fe_2O_3 ως κύρια πρόσμειξη, εμφανίζοντας κόκκινο ή κίτρινο χρώμα και έτσι ονομάστηκε κόκκινη γύψος. Σε σύγκριση με τα πυριτικά άλατα, η κύρια σύνθεση του αποβλήτου γύψου είναι θεική με υψηλή αντιδραστικότητα ανθρακοποίησης ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Όπως φαίνεται, η απόδοση μετατροπής ασβεστίου έφτασε σχεδόν το 100% σε μέτριες συνθήκες. Λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε προσμίξεις FG DG, η καθαρότητα των ανθρακούχων προϊόντων ήταν υψηλότερη από αυτή που λαμβάνεται συνήθως από RG ή PG, τα οποία συνήθως συνθέτουν πολύτιμα προϊόντα. Οι κρυσταλλικές φάσεις των κρυστάλλων CaCO_3 συμπεριλαμβανομένων του βατερίτη, ασβεστίτη και αραγωνίτη μπορούν να ελεγχθούν αλλάζοντας τις ανθρακούχες προϋποθέσεις για τις διαφορετικές εφαρμογές τους. Παρόλα αυτά, πλεόνασμα αλκαλικού διαλύματος όπως το NH_4OH και NaOH θα πρέπει να προστεθεί κατά τη διαδικασία ανθρακοποίησης, η οποία κρίθηκε ως αντιοικονομική λόγω της υψηλότερης τιμής αυτών των αλκαλίων από τα παραγόμενα άλατα.

Στην έμμεση ανθρακοποίηση των απορριμμάτων γύψου, το H_2SO_4 χρησιμοποιήθηκε ως όξινο αντιδραστήριο, το οποίο απέφυγε την εισαγωγή ξένων ανιόντων. Τα άλατα αμμωνίου δοκιμάστηκαν επίσης. Σημαντικές ανησυχίες υπάρχουν λόγω της ύπαρξης ραδιονουκλεϊδίων και ιχνοστοιχείων στη γύψο ιδιαίτερα RG και PG. Σε αντίθεση με το σίδηρο και το χάλυβα που παράγουν σκωρίες και ιπτάμενη τέφρα, η κύρια ορυκτή φάση των απορριμμάτων γύψου είναι το CaSO_4 , το οποίο είναι έτοιμο για ανθρακοποίηση. Έτσι, οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για την ανθρακοποίηση τους είναι πολύ πιο ευνοϊκές από άλλα απόβλητα, ενώ η άμεση υδατική ανθρακοποίηση χαρακτηρίζεται ως η πιο αποτελεσματική μέθοδος. Εν τω μεταξύ, το ανθρακούχο προϊόν (CaCO_3) είναι καθαρότερο από αυτό που λαμβάνεται από άλλα απόβλητα, προσφέροντας τη δυνατότητα να παράξει πολύτιμο καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο (PCC). Ο πίνακας 9 περιλαμβάνει τις συνθήκες, τις μεθόδους και τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Liu et al (2021).

Πίνακας 9. Πειραματικοί παράμετροι και τιμές μέγιστης αποδοτικότητας της ανθρακοποίησης μέσω αποβλήτων γύψου (Liu et al, 2021)

Μέθοδος	Τύπος Γύψου	Μέγεθος κόκκων	Αντιδρόν	Συνθήκες	Αποδοτικότητα	Αναφορές
Άμεση ανθρακοποίηση (Υδατική)	FGDG	< 74 μm	NH ₄ OH	15 vol% CO ₂ , L/S= 2-200, t=10-30 min	C _{Ca} = 95%	Lee et al. [2012-2014]
				Θερμοκρασία και πίεση σε συνθήκες περιβάλλοντος		
	FGDG	N/A	NH ₄ OH	Υπερήχηση, T= 25 °C, P _{CO2} = 0.1 MPa, t= 30 min	C _{Ca} = 100%	Wang et al. [2020]
	FGDG	N/A	NaOH	Σωλήνας Venturi, T = 20 °C, P _{CO2} =0.1MPa, L/S = 13, t = 120 min	C _{Ca} = 100%	Altiner et al. [2019]
	RG	< 45 μm	NH ₄ OH	T = 20 °C, P _{CO2} =7 MPa, L/S = 5, t = 120 min	C _{Ca} = 41%	Azdarpour et al. [2014-2018]
	PG	47 μm	NH ₄ OH	T = 80 °C, P _{CO2} =1.2 MPa, L/S= 10, t = 5 min	C _{Ca} = 97%	Li et al. (2015-2017)
	PG	< 125 μm	NH ₄ OH	T = 20 °C, P _{CO2} =0.1MPa, L/S=10, t=53 min	C _{Ca} = 99%	Mattila et al. [2015]
	RG	N/A	NH ₄ OH NaOH	T = 75 °C, P _{CO2} =0.1MPa, L/S = 50, t=180 min	C _{Ca} = 64% C _{Ca} = 92%	Perez-Moreno et al. [2015]
Έμμεση ανθρακοποίηση	RG	100 – 212 μm	H ₂ SO ₄ / NH ₄ OH	CO ₂ ως πηγή, T=75 °C, P _{CO2} = 0.1 MPa, t = 30 min NH ₄ HCO ₃ ως πηγή, T=75 °C, P _{CO2} =30 min	C _{Ca} = 53% C _{Ca} = 98%	Azdarpour et al. [2017,2015]
(διακύμανση pH)	RG	< 38 μm	H ₂ SO ₄ /NH ₄ OH	T = 60 °C, P _{CO2} = 6 MPa, L/S = 10, t = 30 min T = 25 °C, 20 vol% CO ₂ , t=4h	C _{Ca} = 98.8% C _{Ca} = 98.9%	Rahmani et al. [2014,2018,2020]
	PG	-65.8μm	CH ₃ COONH ₄	T = 30 °C, P _{CO2} =0.1MPa, t= 90 min	224 kg/t σκωριάς	Ding et al. [2019-2020]
			NaOH	T = 30 °C, P _{CO2} = 0.1MPa, t=60 min	228 kg/t σκωριάς	
			HClNaCl	T = 30 °C, P _{CO2} = 0.1MPa, t=60 min	115 kg/t σκωριάς	

4.3.5 Απόβλητα τσιμέντου

Τα απόβλητα τσιμέντου παράγονται κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης απορριμμάτων κατασκευών και κατεδαφίσεων. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως συνδετικό υλικό στην παραγωγή σκυροδέματος. Η σύνθεση των απορριμμάτων τσιμέντου αποτελείται από ασβέστιο, πυρίτιο, αλουμίνα και οξείδιο του σιδήρου. Εκατομμύρια τόνοι σκόνης κλιβάνων τσιμέντου παράγονται επίσης στην τσιμεντοβιομηχανίας. Τόσο τα απορρίμματα τσιμέντου όσο και η σκόνη του κλιβάνου τσιμέντου είναι πλούσια σε CaO που είναι ο κύριος αντιδραστικός παράγοντας με CO₂ στην διαδικασία ανθρακοποίησης. Για να αυξηθεί η αντιδραστικότητα, τα απόβλητα τσιμέντου συνήθως υφίστανται θραύση πριν από την ανθρακοποίηση. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, τα απορρίμματα τσιμέντου και της σκόνης κλιβάνου τσιμέντου θεωρούνται πολύ καλοί υποψήφιοι για δέσμευση άνθρακα. Επιπλέον, τα προϊόντα ανθρακοποίησης μπορούν να ανακυκλωθούν στην παραγωγή τσιμέντου ή σε άλλες βιομηχανικές διαδικασίες (Song et al, 2019).

Διάφορες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη διερεύνηση της ανθρακοποίησης σε απόβλητα τσιμέντου και σκόνης κλιβάνων τσιμέντου. Οι Gunning et al. (2010) μελέτησαν την ανθρακοποίηση ορυκτών χρησιμοποιώντας σκόνη κλιβάνου τσιμέντου με πίεση και θερμοκρασία σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι συνθήκες λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένης της περιεκτικότητας σε νερό και της συγκέντρωσης CO₂, αξιολογήθηκαν σύμφωνα με τους Song et al (2019) και βρέθηκε πως το ποσοστό ανθρακοποίησης είναι μεγαλύτερο από το 70% της θεωρητικής του ικανότητας. Αυτό σημαίνει πως μπορεί να επιτευχθεί ανθρακοποίηση χωρίς καμία τροποποίηση ή τροποποίηση στα απόβλητα. Οι Xuan et al. (2016) εφάρμοσαν άμεση ανθρακοποίηση για τη μελέτη της δέσμευσης CO₂ από απόβλητα τσιμέντου και έδειξαν πως επιτεύχθηκε δέσμευση άνω του 75% (Song et al, 2019).

4.3.6. Συγκρίσεις υλικών

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Mun and Cho οι οποίοι ερεύνησαν την δυνατότητα ανθρακοποίησης με προσθήκη CO₂ και σύγκριναν τα μεταξύ τους

αποτελέσματα. Αναφέρουν πως χρησιμοποίησαν, απόβλητα τσιμέντου και σκωρία υψικαμίνου καθώς αποτελούν υποπροϊόντα πλούσια σε ασβέστιο με ποσοστό Ca να φτάνει 23,14 wt% και 47,15 wt% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σκωρία υψικαμίνου περιείχε υψηλότερο ποσοστό διαλυμένου Ca^{2+} από το απόβλητο τσιμέντο το οποίο οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος πόρων της σκωρίας, (0,71 m^2/g) σε σύγκριση με του τσιμέντου (13,13 m^2/g), παρεμποδίζοντας έτσι τη διείσδυση του οξέος. Στη διαδικασία ανθρακοποίησης με αέριο CO_2 , βρέθηκε πως το διάλυμα με απόβλητο τσιμέντο δύναται να παράξει CaCO_3 υψηλής καθαρότητας και να δεσμεύσει 0,06 kg CO_2/kg τσιμέντου. Τα απόβλητα σκωρίας ήταν χαμηλότερης ποιότητας από το απόβλητο τσιμέντο, όμως παρουσίασαν δέσμευση CO_2 της τάξης 0,09 CO_2/kg σκωρίας, το οποίο ποσοστό είναι λίγο υψηλότερο από τα απόβλητα τσιμέντου. Η διαδικασία ανθρακοποίησης με απόβλητα τσιμέντου χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος χωρίς να χρειάζεται μηχανική ενεργοποίηση και έτσι τα απόβλητα τσιμέντου κρίθηκαν ως επαρκή για τη δέσμευση CO_2 (Mun and Cho, 2013).

Στο ίδιο πλαίσιο, οι Corrola et al (2022), διερεύνησαν τέσσερα διαφορετικά απόβλητα από τους τομείς της εξόρυξης και της βιομηχανίας της Αυστραλίας προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα δέσμευσης CO_2 υπό συνθήκες ξηρής ανθρακοποίησης. Συγκεκριμένα, η μελέτη διεξήχθη σε ιπτάμενη τέφρα άνθρακα από δύο σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα, σε κόκκινη λάσπη από την επεξεργασία βωξίτη καθώς και σε απορρίμματα διαμαντιών, λόγω της σχετικής περιεκτικότητάς τους σε υπολειμματικά αλκάλια. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης εργαστηριακής κλίμακας σε διαφορετικές θερμοκρασίες (300–450 °C), προσομοιώνοντας τις τυπικές συγκεντρώσεις CO_2 σε ένα καυσαέριο καύσης, ενώ ακολούθησαν αναλύσεις TG και XRD. Τα αποτελέσματα έδειξαν χαμηλή, αλλά μη αμελητέα ικανότητα δέσμευσης CO_2 για τρία από τα υλικά που δοκιμάστηκαν, η οποία φαίνεται να είναι πιο ευνοϊκή στις χαμηλότερες θερμοκρασίες με σχετικά γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης (Corrola et al, 2022). Τα απόβλητα διαμαντιών ήταν το μόνο υλικό που παρουσίασε ελαφρώς αυξανόμενη ικανότητα δέσμευσης με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ όλα τα άλλα υλικά είχαν χειρότερη απόδοση όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε λόγω των αυξανόμενων θερμοδυναμικών περιορισμών. Ένα δείγμα ιπτάμενης τέφρας παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά, απελευθερώνοντας CO_2 πάνω από 350 °C, αντί να το δεσμεύσει (Corrola et al, 2022). Αυτή η συμπεριφορά

εξηγήθηκε από την εκτεταμένη διάβρωση της ιπτάμενης τέφρας που παρατηρήθηκε πριν από τις δοκιμές. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ η ικανότητα δέσμευσης των υλικών που δοκιμάστηκαν είναι χαμηλή σε σύγκριση με άλλα δημοσιευμένα δεδομένα, με τιμές που έχουν αναφερθεί να φτάνουν έως και 520 mg CO₂/g (Bobicki et al, 2012).

Η μελέτη των Liu et al (2021) σύγκρινε την ικανότητα ανθρακοποίησης και τα πιθανά υποπροϊόντα που λαμβάνονται κατά την ανθρακοποίηση τεσσάρων υλικών (Πίνακας 10). Όπως αναφέρουν προχώρησαν σε ταξινόμηση των υλικών, με βάση την ευκολία ανθρακοποίησης, ξεκινώντας από τα εκείνα που παρουσιάζουν ευκολότερη ανθρακοποίηση έως εκείνα με την δυσκολότερη. Η ταξινόμηση έχει ως εξής:

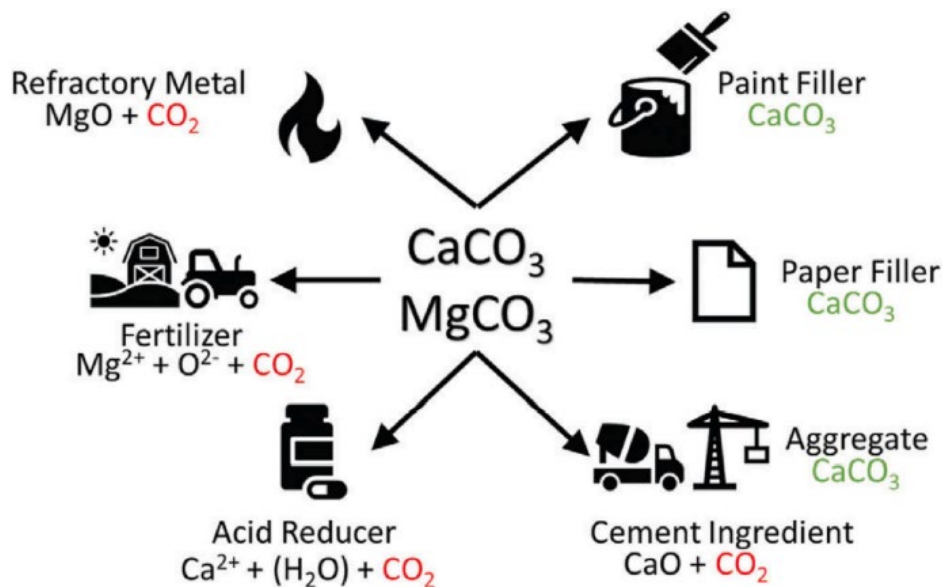
ιπτάμενη τέφρα άνθρακα > απόβλητα γύψος ≈ σκωρία χάλυβα > σκωρία υψικαμίνου

Πίνακας 10. Σύγκριση των διαφορετικών αποβλήτων για την διαδικασία ανθρακικής ορυκτοποίησης (Liu et al, 2021)

Απόβλητα	Αποτελεσματικές μέθοδοι ανθρακοποίησης	Ικανότητα ανθρακοποίησης (kg CO ₂ /t)	Πιθανό Υποπροϊόν
Σκωρία υψικαμίνου	Έμμεση	90-360	Ζεόλιθι, Πυρίτιο, Αλουμίνα
Σκωρία χάλυβα	Άμεση υδατική	50-310	Καθαρό ανθρακικό προϊόν, Ζεόλιθι
	Έμμεση		
Ιπτάμενη τέφρα άνθρακα	Άμεση υδατική	7-210	Ζεόλιθι, Πυρίτιο, Αλουμίνα
Απόβλητη γύψος	Άμεση υδατική	110-550	Καθαρό ανθρακικό προϊόν

Αξιοσημείωτη είναι και η μελέτη των Rigoroulos et al. (2018) όπου ερεύνησαν την δυνατότητα ανθρακοποίησης μαφικών πετρωμάτων από λατομεία της Κύπρου, μετά από εφαρμογή της μεθόδου άλεσης σε σφαίρες (ball milling). Όπως αναφέρουν, η επιλογή του υλικού έγινε δεδομένου ότι η χρήση λεπτόκοκκων υλικών λατομείου (< 75 μm) θα μπορούσε να εξαλείψει μέρος του κόστους που σχετίζεται με την εξαγωγή και λείανση του αρχικού υλικού, καθιστώντας την όλη μεθοδολογία πιο οικονομικά και τεχνολογικά βιώσιμη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα αποθήκευσης CO₂ των αποβλήτων αυτών μπορεί να ενισχυθεί έντονα μέσω της διεργασίας άλεσης σε σφαίρες,

ενώ το τελικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευαστική βιομηχανία ως πρόσθετο, για την παραγωγή σύνθετων οικοδομικών υλικών φιλικών προς το περιβάλλον. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η ενίσχυση των αντιδράσεων ανθρακοποίησης θα μπορούσε να συμβάλει στην ανάπτυξη δομικών υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως παρόμοιες εφαρμογές θα μπορούσαν να προταθούν για απόβλητα λατομείων υπερμαφικών πετρωμάτων, τα οποία όπως προαναφέρθηκε, περιέχουν ακόμη υψηλότερη περιεκτικότητα σε ορυκτά πυριτικού Mg (Rigoroulos et al, 2018). Στην εικόνα 22 φαίνονται οι διάφορες χρήσεις ανθρακοποιημένων βιομηχανικών αποβλήτων που έχουν μελετηθεί (Liu et al, 2021).



Εικόνα 22. Απεικόνιση των διάφορων χρήσεων των ανθρακοποιημένων προϊόντων σε άλλους τομείς (Liu et al, 2021)

4.4. Προκαταρκτική οικονομική ανάλυση και προσεγγίσεις

Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) και την ειδική έκθεση για την αποθήκευση CO_2 (IPCC, 2005) το κόστος της δέσμευσης ορυκτών

CO₂ για τη αποθήκευση ανά τόνου CO₂ είναι περίπου \$50 ~ 100. Οι Gerdemann et al. (2007), υπολόγισαν το αρχικό κόστος για την ανθρακοποίηση ολιβίνη με άμεση υδατική ανθρακοποίηση και βρήκαν πως απαιτούσε 54 ~ 69 \$ για την απομόνωση ενός τόνου CO₂. Οι Narahariseti et al. (2019) υπολόγισαν ότι απαιτούνται 172 ~ 245 \$ ανά τόνο CO₂ που αποφεύγεται όταν χρησιμοποιείται φυσικό αέριο. Οι Khoo et al. (2021), αξιολόγησαν την τεχνολογία αδρανοποίησης του CO₂ χρησιμοποιώντας θερμικά ενεργοποιημένο σερπεντίνη στη Σιγκαπούρη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κύριες πηγές εκπομπών CO₂ και κόστους προκύπτουν από τη μεταφορά πρώτων υλών, τη θερμική ενεργοποίηση διεργασιών σερπεντίνη και τις διεργασίες δέσμευσης άνθρακα. Ωστόσο, η τεχνολογία εξακολουθούσε να παρουσιάζει καθαρή θετική μείωση του άνθρακα. Ενώ η ανακύκλωση της θερμότητας που εκλύεται και των ρευμάτων νερού μπορεί να μειώσει το κόστος κατανάλωσης ενέργειας. Οι Chu et al. (2019) σύγκριναν την οικονομική αποτελεσματικότητα με βάση διαφορετικές διαδικασίες έμμεσης ανθρακοποίησης. Στην προτεινόμενη μεθοδολογία του αναφέρουν πως μπορούν να ληφθούν οφέλη αξίας περίπου 105 \$ για την επεξεργασία ενός τόνου BFS. Ωστόσο, ο υπολογισμός δεν περιλαμβάνει το κόστος που επιφέρει η κατανάλωση ενέργειας. Οι οικονομικές αξιολογήσεις είναι διαφορετικές μεταξύ τους, λόγω των διαφορετικών διεργασιών που εφαρμόζονται. Ωστόσο, η τεχνολογία αδρανοποίησης CO₂ δεν είναι οικονομικά βιώσιμη σε αυτό το στάδιο και έτσι πρέπει να προταθούν ορισμένες νέες προσεγγίσεις για τη επίτευξη της βιωσιμότητά της.

Η ανάκτηση πολύτιμων υποπροϊόντων κατά τη διαδικασία θα μπορούσε να μειώσει μέρος των δαπανών. Τα ανθρακικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων δομικών υλικών, χαρτιού και πληρωτικών χρωμάτων, πυρίμαχων υλικών, στη γεωργία και φαρμακευτική βιομηχανία. Η κύρια αγορά των ανθρακικών προϊόντων είναι η οικοδομική βιομηχανία. Εκτιμάται ότι περίπου 3,7 δισεκατομμύρια τόνοι εκπομπών CO₂ μπορούν να μειωθούν έμμεσα με τη χρήση των ανθρακικών προϊόντων ως δομικών υλικών για την αντικατάσταση των συμβατικών προϊόντων. Ωστόσο, τα συμβατικά δομικά υλικά είναι εμπορεύματα με χαμηλή οικονομική αξία, η ανάκτηση προϊόντων υψηλότερης προστιθέμενης αξίας κατά τη διαδικασία αδρανοποίησης του CO₂ είναι πιο ανταγωνιστική.

Το καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο (Precipitated calcium carbonate -PCC) είναι βασική πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σε καουτσούκ, σε πλαστικά, στη χαρτοποιία, σε επικαλύψεις, σε φάρμακα, σε παραγωγή

φυτοφαρμάκων και ως πληρωτικό υλικό για χημικά. PCC υψηλής καθαρότητας μπορεί να ληφθεί κατά την άμεση ή έμμεση ανθρακοποίηση στερεών αποβλήτων πλούσιων σε Ca. Η γύψος αποθείωσης καυσαερίων κρίνεται ως η καταλληλότερη πρώτη ύλη λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς της σε προσμίξεις. Οι Song et al. (2014) ερεύνησαν την παραγωγή PCC κατά την άμεση υδατική ανθρακοποίηση του FGDG. Εξετάστηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση του PCC, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμού ροής CO₂, της περιεκτικότητας σε αμμωνία και της αναλογίας στερεού προς υγρό. Βρέθηκε ότι υπήρχε μια περίοδος επαγωγής πριν από την κρυστάλλωση του PCC, δηλαδή σχηματισμός διαλυμένου ανθρακικού ασβεστίου (DCC). Η περιεκτικότητα σε αμμωνία ήταν ο σημαντικότερος παράγοντας για την απόδοση σχηματισμού PCC, ενώ κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας μπορεί να ληφθεί PCC χωρίς προσμίξεις.

Η παρασκευή του PCC κατά την ανθρακοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χάλυβα δοκιμάστηκε επίσης. Ωστόσο, μεγάλες ποσότητες προσμίξεων θα επηρέαζαν την καθαρότητα του PCC, έτσι προτιμήθηκε η έμμεση οδός. Οι He et al. (2013) χρησιμοποίησαν διάφορα ανακυκλώσιμα άλατα αμμωνίου για την επιλεκτική έκπλυση του ασβεστίου από CFA, και περίπου 35-40% ασβεστίου εκχυλίστηκαν στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το NH₃HCO₃ χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα για την καθίζηση του ασβεστίου. Περισσότερο από το 90% του εκχυλιζόμενου ασβεστίου ήταν ανθρακούχο και παρήχθη PCC με καθαρότητα έως 97 ~ 98 wt%, το οποίο πληρούσε την απαίτηση καθαρότητας (≥97 wt%) των βιομηχανικά χρησιμοποιούμενων PCC. Περίπου 170 kg PCC μπορούν να ληφθούν από 1 τόνο CFA. Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν επίσης στη σκωρία χάλυβα ως πρώτη ύλη (Liu et al, 2021).

Τα περισσότερα από τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα είναι πυριτικά ή αργιλοπυριτικά, που περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολύτιμου πυριτίου και αλουμινίου. Για παράδειγμα, η σκωρία υψικαμίνου, περιέχει 10 ~ 15 wt % Al₂O₃. Εάν οι παγκόσμιοι πόροι αλουμινίου στο BFS μπορούσαν να ανακτηθούν αποτελεσματικά, θα μπορούσαν να εξοικονομηθούν σχεδόν 50 εκατομμύρια τόνοι Al₂O₃ ή 120 εκατομμύρια τόνοι βωξίτη. Μερικές από τις μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάκτηση του SiO₂ και του Al₂O₃ σε διάφορα προϊόντα, ενώ το CaO και το MgO χρησιμοποιήθηκαν για τη αδρανοποίηση του CO₂. Οι Bang et al. (2016) χρησιμοποίησαν υδατικά διαλύματα (aqua regia) για να εκχυλιστούν επιλεκτικά μεταλλικά στοιχεία από το BFS και να διαχωριστούν τα υπολείμματα πυριτίου νάνο-μεγέθους, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για τη δημιουργία ημιαγωγών και προσρροφητών. Οι

Tong et al. (2021) παρασκεύασαν υαλοκεραμικό από το υπόλειμμα έκπλυσης σκωρίας χάλυβα με NH_4Cl . Οι Hu et al. 2017 μετέτρεψαν το Ca, Mg και Al του BFS σε θειικά άλατα με ψήσιμο με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Το θειικό ασβέστιο και το θειικό μαγνήσιο στη συνέχεια ανθρακοποιήθηκαν ξεχωριστά, ενώ το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ καταβυθίστηκε ως $\text{Al}(\text{OH})_3$ με την προσθήκη αμμωνίας που εκπέμπεται από το στάδιο του ψησίματος. Το κατακρημνισμένο προϊόν με ανάλυση Al_2O_3 44 wt%, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ακατέργαστο υλικό για ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου ως εναλλακτική λύση του φυσικού βωξίτη. Για τη βελτίωση της αξίας του υποπροϊόντος που περιέχει Al, οι Liu et al. (2019) ανέκτησαν αλουμίνιο ως $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ με καθαρότητα 99,6 wt% μέσω κρυστάλλωσης, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην κροκίδωση, την απολύμανση και την παρασκευή Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας. Η ισορροπία φάσης που σχετίζεται με τη διαδικασία κρυστάλλωσης διερευνήθηκε για να καθοδηγήσει την ανάκτηση του $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Οι Chu et al. (2019), χρησιμοποίησαν διάλυμα NH_4HSO_4 που ελήφθη με ανάμειξη $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με αραιωμένο H_2SO_4 για την έκπλυση του BFS. Βρέθηκε ότι πάνω από το 95% του Ca, Mg, Al και Si μπορεί να εξαχθεί στους 50 °C σε 20 λεπτά. Το $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ και το silica gel μπορούν να ανακτηθούν διαδοχικά με κρυστάλλωση και ζελατινοποίηση. Η προκαταρκτική οικονομική ανάλυση έδειξε ότι περίπου \$105 κέρδη θα μπορούσαν να εξασφαλιστούν με την πώληση των παραπροϊόντων. Οι Liu et al. (2019) χρησιμοποίησαν το παραπάνω ζελατινοποιημένο πυρίτιο για να συνθέσουν Li_4SiO_4 για απορρόφηση CO_2 σε υψηλή θερμοκρασία στο ολοκληρωμένο σύστημα συνδυασμένου κύκλου αεριοποίησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ληφθέν ροφητικό είχε καλή κυκλική ικανότητα απορρόφησης CO_2 και σταθερότητα με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 0,329 g CO_2 /g ροφητή σε 20 λεπτά. Λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας για τη συχνή αλλαγή της θερμοκρασίας στις παραπάνω εργασίες κρυστάλλωσης και ζελατινοποίησης, οι Liu et al. (2020) πρότειναν μια εναλλακτική διαδικασία για την ανάκτηση πυριτίου και αλουμινίου ταυτόχρονα. Στη διαδικασία, το πυρίτιο και το αλουμίνιο στο στραγγιστήριο συν-καταβυθίστηκαν με εξουδετέρωση για να ληφθεί ένα αργιλοπυριτικό συμπύκνωμα. Στη συνέχεια, το πήκτωμα χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση μικρο-σφαιρών ζεόλιθου υδροξυκανκρινίτη με μέθοδο χωρίς διαλύτη. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποίησε όλα τα κύρια στοιχεία του BFS, βελτιώνοντας την οικονομικότητα της αδρανοποίησης του CO_2 και τις δυνατότητες για βιομηχανικές εφαρμογές. Δοκιμάστηκε επίσης υδροθερμική μέθοδος και συντέθηκαν διαφορετικοί

ζεόλιθοι. Οι Monasterio Guillot et al (2020) παρασκεύασαν ζεόλιθους κατά τη διάρκεια της άμεσης υδατικής ανθράκωσης του CFA.

Ορισμένα ειδικά βιομηχανικά στερεά απόβλητα περιέχουν διάφορα μη σιδηρούχα μεταλλικά στοιχεία. Για παράδειγμα, εάν χρησιμοποιείται τιτανομαγνητίτης βαναδίου ως πρώτη ύλη για την κατασκευή σιδήρου και χάλυβα, το προκύπτον BFS και SS θα περιέχουν 7 ~ 25 wt% TiO_2 και 5 ~ 15 wt% V_2O_5 , αντίστοιχα. Η ανάκτηση αυτών των πολύτιμων στοιχείων είναι απαραίτητη κατά τη διαδικασία ανθρακοποίησης προκειμένου να ενισχυθεί η οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου. Οι Owais et al. (2019) μελέτησαν την εκχύλιση βαναδίου από SS με διάλυμα NH_4Cl . Το βανάδιο μπορεί να συσσωρευτεί μετά από πολλές οδούς εκχύλισης και μπορεί να ανακτηθεί μέσω εκχύλισης με διαλύτη.

4.5 Βιομηχανικές εφαρμογές της ανθρακικής ορυκτοποίησης

Την τελευταία δεκαετία έχουν διεξαχθεί εντατικές έρευνες για τον χρήση βιομηχανικών στερεών αποβλήτων στην ανθρακοποίηση μέσω CO_2 σε εργαστηριακή κλίμακα. Ωστόσο, λίγες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε συνεχή πειράματα, τα οποία είναι ζωτικής σημασίας για βιομηχανικές εφαρμογές ευρέως.

Το 2014, το Πανεπιστήμιο Aalto κατασκεύασε μια πιλοτική μονάδα για έμμεση ανθράκωση ορυκτών με χρήση σκωρίας χάλυβα ως πρώτη ύλη και NH_4Cl ως αντιδραστήριο. Οι πιλοτικοί αντιδραστήρες με μέγιστο όγκο 200 L αναπτύχθηκαν με ικανότητα χειρισμού παρτίδων 20 kg στερεού χάλυβα σκωρίας και 190 L υγρού διαλύτη. Στο στάδιο της εκχύλισης, περίπου το 80% του Ca εκπλύθηκε με 1 mol/L διάλυμα NH_4Cl σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα. Η θερμοκρασία ελέγχεται κάτω από 45 °C για να αποφευχθεί η εξάτμιση της αμμωνίας. Η μέγιστη απόδοση ανθρακικής μετατροπής ήταν 71% υπό βέλτιστες συνθήκες. Το διάλυμα NH_4Cl ανακυκλώθηκε μετά την ενανθράκωση και επαναχρησιμοποιήθηκε στο στάδιο της εκχύλισης ενώ σχηματίστηκε υποπροϊόν προστιθέμενης αξίας (PCC), καθιστώντας το έργο οικονομικά εφικτό.

Οι Han et al. (2017) ερεύνησαν την ανθρακοποίηση και την εξουδετέρωση των υπολειμμάτων βωξίτη τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε πιλοτική κλίμακα. Τα βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα πειράματα ανθρακοποίησης διεξήχθησαν σε CO_2 υπό πίεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η αντίδραση περιορίστηκε από τη συγκέντρωση

Ca στη σκωρία, έτσι FGDG και CaCl_2 αναμίχθηκαν για να επιταχυνθεί η διαδικασία. Η μέγιστη χωρητικότητα αποθήκευσης CO_2 υπολογίστηκε σε 83 kg/τόνο υπολειμμάτων βωξίτη. Το έργο ήταν παρόμοιο με τη διαδικασία φυσικής αποσάρθρωσης, επομένως ήταν εύκολο να εφαρμοστεί στο πεδίο λόγω της απλότητας των αντιδραστήρων.

Οι Pasquier et al. (2017) ερεύνησαν το πείραμα πιλοτικής κλίμακας δύο σταδίων άμεσης υδατικής ενανθράκωσης ορυκτών με βάση την προηγούμενη μελέτη τους. Στο έργο, δύο διαφορετικά απορρίμματα με βάση σερπεντίνη διαλύθηκαν αρχικά σε έναν αντιδραστήρα Parr 18,7 L με έγχυση καυσαερίων εργοστασίου τσιμέντου, που περιείχαν συγκέντρωση CO_2 από 12 vol% έως 20 vol% σε θερμοκρασία δωματίου και συνολική πίεση 2 ~ 10 atm. Το διάλυμα στη συνέχεια ανθρακοποιήθηκε σε αντιδραστήρα. Ωστόσο, η μετατροπή του μαγνησίου ήταν χαμηλότερη από αυτή σε εργαστηριακή κλίμακα. Η υψηλότερη ικανότητα ανθρακοποίησης μετά από έξι παρτίδες έφτασε τα 250 kg/τόνο.

Οι Iizuka et al. (2017) κατασκεύασαν ένα πιλοτικό εργοστάσιο στην Ιαπωνία για την ανθρακοποίηση με CO_2 χρησιμοποιώντας λάσπη σκυροδέματος. Ο εσωτερικός όγκος του αντιδραστήρα εκχύλισης ασβεστίου και ανθρακοποίησης ήταν 40 m³. Κατά τη διάρκεια του σταδίου εκχύλισης Ca, η λάσπη σκυροδέματος αναμίχθηκε με νερό σε L/S 1:1 σε θερμοκρασία δωματίου για 6 ώρες. Το αέριο του λέβητα εγχύθηκε στο εκχυλισμένο διάλυμα Ca για 3 ώρες και στη συνέχεια η ανθρακοποίηση κράτησε για μία εβδομάδα. Μετά από λειτουργία μίας εβδομάδας, επεξεργάστηκαν 356,7 τόνοι λάσπης σκυροδέματος και δεσμεύθηκαν 140 kg CO_2 . Αφαιρώντας το CO_2 που εκπέμπεται λόγω ηλεκτρικών απαιτήσεων, η καθαρή μείωση των εκπομπών CO_2 υπολογίστηκε σε 118 kg. Αυτή η διαδικασία κρίθηκε ως πολλά υποσχόμενη για τη λειτουργία της σε τυπικές θερμοκρασίες και πιέσεις που αποφεύγουν τον καθαρισμό ή την συμπίεση των καυσαερίων που περιέχουν CO_2 .

Το πιλοτικό έργο Carmex διεξήχθη στη Γαλλία από το 2009 έως το 2012. Στο έργο, διαφορετικά απόβλητα εξόρυξης χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την αδρανοποίηση του CO_2 με άμεση υδατική ανθρακοποίηση. Η ανθρακοποίηση πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα τριβής με διάλυμα NaCl 0,7 mol/L ως μέσο σε θερμοκρασία 180 °C, πίεση CO_2 1 ~ 2 MPa για 24 ~ 96 ώρες. Η απόδοση της ανθρακοποίησης έφτασε το 80%.

Το πιλοτικό έργο ανθρακοποίησης σκωρίας BOF υψηλής βαρύτητας πραγματοποιήθηκε στην Ταϊβάν από τους Pan et al. (2013) Η ανθρακοποίηση διεξήχθη σε μια περιστρεφόμενη συσκευασμένη κλίνη, στην οποία τροφοδοτούνταν σκωρίες BOF και

λύματα ψυχρής έλασης. Αέριο θερμής εστίας που περιείχε 28,8 vol% CO₂ στη συνέχεια εγχύθηκε στον αντιδραστήρα. Η απόδοση αδρανοποίησης CO₂ έφτασε το 98,3% σε χρονικό διάστημα 1 λεπτού υπό βέλτιστες συνθήκες (χρησιμοποιώντας L/S 20:1 mL/g, ταχύτητα περιστροφής 1000 rpm και θερμοκρασία 25 °C). Αν και αυτό το έργο ήταν περιορισμένο στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, παρουσίασε εξαιρετικές δυνατότητες για εφαρμογή σε ευρεία βιομηχανική κλίμακα λόγω της αυξανόμενης ζήτησης χάλυβα. Οι Ren et al. (2021) ερεύνησαν συνεχές πείραμα για έμμεση ενανθράκωση του BFS με θειικό αμμώνιο ως αντιδραστήριο με βάση προηγούμενη μελέτη τους. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε περιστροφικό κλίβανο. Ωστόσο, αρκετά προβλήματα εμφανίστηκαν συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού δακτυλίων κλιβάνου, αναστέλλοντας την αντίδραση. Έτσι, εφαρμόστηκε «επιστροφή χρέωσης» για τη μείωση της κλιμάκωσης του περιστροφικού κλιβάνου, που έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τη λειτουργία χημικής μηχανικής και την πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Η προκαταρκτική ανάλυση μείωσης των καθαρών εκπομπών CO₂ υπολογίστηκε σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και βρέθηκε πως μπορεί να επιτευχθεί καθαρή μείωση 36 kg CO₂ μετά την αντιστάθμιση των καταναλώσεων ενέργειας για τη λειτουργία των συσκευών, την ανακύκλωση του αντιδραστηρίου και την απώλεια θερμότητας.

Η ιπτάμενη τέφρα έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως και είναι κοντά σε πηγή εκπομπής CO₂, δηλαδή σε σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, μειώνοντας το κόστος μεταφοράς. Όσον αφορά το οικονομικό κόστος, η ανθρακοποίηση ορυκτών CO₂ δεν είναι ανταγωνιστική σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες CCS, ιδιαίτερα τη γεωλογική αποθήκευση. Η ανάκτηση προϊόντων υψηλής αξίας κατά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης θα βελτιώνει την οικονομία της και θα αύξανε τις δυνατότητες χρήσεως των υλικών σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η ανάκτηση πολύτιμων υποπροϊόντων όπως PCC, προσροφητικό/φορέας καταλύτη με βάση πυρίτιο ή αλουμίνα και ζεόλιθοι έχουν δοκιμαστεί. Φαίνεται ότι η έμμεση ανθρακοποίηση με NH₄Cl ως αντιδραστήριο έκπλυσης είναι εφικτή λόγω της δυνατότητας ανακύκλωσής του. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετές προκλήσεις για τις βιομηχανικές εφαρμογές λόγω των ανησυχιών για την ενέργεια και το κόστος. Παρά τα σαφή πλεονεκτήματα της ανθρακοποίησης ορυκτών CO₂ σε σχέση με άλλες τεχνολογίες CCS, τα τρέχοντα ερευνητικά κενά θα πρέπει να αντιμετωπιστούν. Επίσης, πρέπει να διεξαχθεί ανάλυση και αξιολόγηση του κύκλου ζωής (LCA) για την ανθρακοποίηση ορυκτών καθώς η διαδικασία καταναλώνει

πρόσθετη ενέργεια και συνεπώς έχει ως αποτέλεσμα εκπομπές CO₂ άμεσα ή έμμεσα. Παράλληλα, η διαδικασία ανθρακοποίησης ορυκτών αντισταθμίζει τις εκπομπές CO₂ που εμπεριέχει η διαδικασία διάθεσης βιομηχανικών στερεών αποβλήτων και η παραγωγή ορισμένων προϊόντων προστιθέμενης αξίας, μειώνοντας έμμεσα τις εκπομπές CO₂. Έτσι προκύπτει πως η χρήση των βιομηχανικών στερεών αποβλήτων στην ανθρακοποίηση μειώνει το κόστος πολλών εργασιών όπως η εξόρυξη, η μεταφορά και η προ-επεξεργασία.

Οι τεχνολογίες για την άμεση εφαρμογή καυσαερίων ως πηγή CO₂ και την ανάκτηση πολύτιμων υποπροϊόντων θα μειώσουν περαιτέρω το κόστος. Οι εξελισσόμενες νέες τεχνολογίες ανθρακοποίησης, όπως η τεχνολογία απορρόφησης-μεταλλοποίησης CO₂, και οι εφαρμογές νέων καταλυτών για την επιτάχυνση της διαδικασίας είναι επίσης καθοριστικές για τη μείωση του κόστους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1. Ερυθρά Ιλύς (Red-Mud)

Η ερυθρά ιλύς είναι ένα βιομηχανικό υποπροϊόν που παράγεται κατά την παραγωγή αλουμίνας από τον βωξίτη. Με την κατανάλωση 2-3 τόνων βωξίτη παράγονται περίπου 1 τόνος υδροξείδιο του αργιλίου μεταλλουργείου και 1–2,5 τόνοι κόκκινης λάσπης (Agrawal et al., 2019; Rai et al., 2020). Η γρήγορη διάδοσή του αλουμινίου οδήγησε σε αυξημένη κατανάλωση αυτού και των συναφών κραμάτων, με την ετήσια παραγωγή μετάλλου αλουμινίου να αυξάνεται σε 3,4 εκατομμύρια τόνους το 2018 μόνο στην Ινδία (Agrawal and Dhawan, 2021). Κατά συνέπεια, η παγκόσμια παραγωγή κόκκινης λάσπης αυξάνεται σε περίπου 150 εκατομμύρια τόνους ετησίως το 2017, με το συνολικό απόθεμα σε όλο τον κόσμο να υπολογίζεται σε 4 δισεκατομμύρια τόνους (Wang et al., 2019a,b). Το μέταλλευμα βωξίτη αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής αλουμίνας και περιλαμβάνει βοημίτη (boehmite), γιμπσίτη (gibbsite) και φάσεις διασπόρου (diaspore phases) με πυρίμαχες φάσεις σιδήρου όπως ο αιματίτης (hematite) και ο γκαϊτίτης (goethite), το πυρίτιο (quartz), και το τιτάνιο με ανατάσιο (anatase) και ρουτίλιο (rutile).

Για την πρωτογενή παραγωγή αλουμίνας από μέταλλευμα βωξίτη χρησιμοποιούνται δύο διεργασίες: η διεργασία Bayer και η διεργασία πυροσυσσωμάτωσης. Η διαδικασία Bayer χρησιμοποιείται για το 95% της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνας. Ωστόσο, η διαδικασία είναι κατάλληλη για βωξίτη υψηλής ποιότητας που περιέχει αναλογία Al_2O_3/SiO_2 7 προς 10. Η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης εφαρμόζεται για μεταλλεύματα βωξίτη με αναλογία Al_2O_3/SiO_2 3–6. Η κατανάλωση ενέργειας κατά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης είναι σημαντικά υψηλή, αφού η παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας καταναλώνει περίπου 30 GJ (GigaJoule), ποσοστό που αντιστοιχεί σε 2,5 φορές εκείνου της διαδικασίας Bayer (Lu et al., 2019). Κατά την επεξεργασία Bayer, το οξείδιο του αργιλίου (βοημίτης και γιμπσίτης) στον βωξίτη διαλύεται σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου με πυρωμένη άσβεστο σε υψηλή θερμοκρασία (150–250 °C) και υψηλή πίεση (3,5 MPa) με αυτόκλειστη επεξεργασία. Οι φάσεις αυτές του αλουμινίου διαλύονται στο διάλυμα ως αργλικό νάτριο ($NaAlO_2$) εντωμεταξύ, οι προσμίξεις

απομακρύνονται σε στερεή φάση γνωστή ως ερυθρά ιλύς, η οποία διαχωρίζεται σε πυκνωτικά.

Η παραγωγή αλουμινίου με τον συνδυασμό των διαδικασιών Bayer και Hall Heroult αποτελεί τη πιο έντονη βιομηχανική διεργασία από άποψη ενέργειας και εκπομπών CO₂. Με συνολική κατανάλωση ενέργειας 212,92 MJ και ισοδύναμες εκπομπές CO₂, παράγονται 20,27 κιλά ανά κιλό αλουμινίου με ενεργειακή απόδοση 14,05%. Η διαδικασία Bayer καταναλώνει 24,61 MJ ενέργεια με εκπομπές CO₂ 1,61 kg. Ωστόσο, είναι η πιο μη ενεργειακά αποδοτική διεργασία επεξεργασίας στην παραγωγή αλουμινίου με απόδοση 2,94% (Balomenos et al., 2011; Choate and Green, 2003). Υπολογισμοί έδειξαν ότι η κόκκινη λάσπη περιλαμβάνει το 44% της χημικής ενέργειας του βωξίτη και παράγεται σε αναλογία μάζας 2–3:1 προς το μέταλλο αλουμινίου. Η σχετικά υψηλή ενέργεια που εμπεριέχεται στην κόκκινη λάσπη οφείλεται σε σημαντική ποσότητα υπολειμματικών ορυκτών (αιματίτης, ανατάσιο, χαλαζίας) που υπάρχουν εξ αρχής στον βωξίτη. Αυτό θα χαρακτήριζε την κόκκινη λάσπη μάλλον ως πιθανή βιομηχανική πρώτη ύλη παρά ένα βιομηχανικό απόβλητο.

5.2.1. Σύσταση της ερυθράς ιλύος

5.2.1.1. Χημική σύσταση

Σύμφωνα με τον Πίνακα 11, η χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος ανά τον κόσμο δείχνει ότι δεν αλλάζει σημαντικά ανά χώρα. Ενώ υπάρχει μια σχετική διακύμανση στις τιμές, κυρίαρχα στοιχεία παραμένουν τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου. Δευτερεύοντα στοιχεία όπως το σκάνδιο, το ζιρκόνιο και το τιτάνιο παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται το εύρος της χημικής ανάλυσης για την ελληνική ερυθρά ιλύ σύμφωνα με τα αποτελέσματα διάφορων μελετητών. Και σε αυτή την περίπτωση τα οξείδια σιδήρου και αργιλίου παραμένουν τα κυρίαρχα, ενώ η συγκέντρωση σκανδίου στην ελληνική ερυθρά ιλύ είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες του εξωτερικού.

Πίνακας 11. Χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος παγκοσμίως (μονάδα μέτρησης %wt).

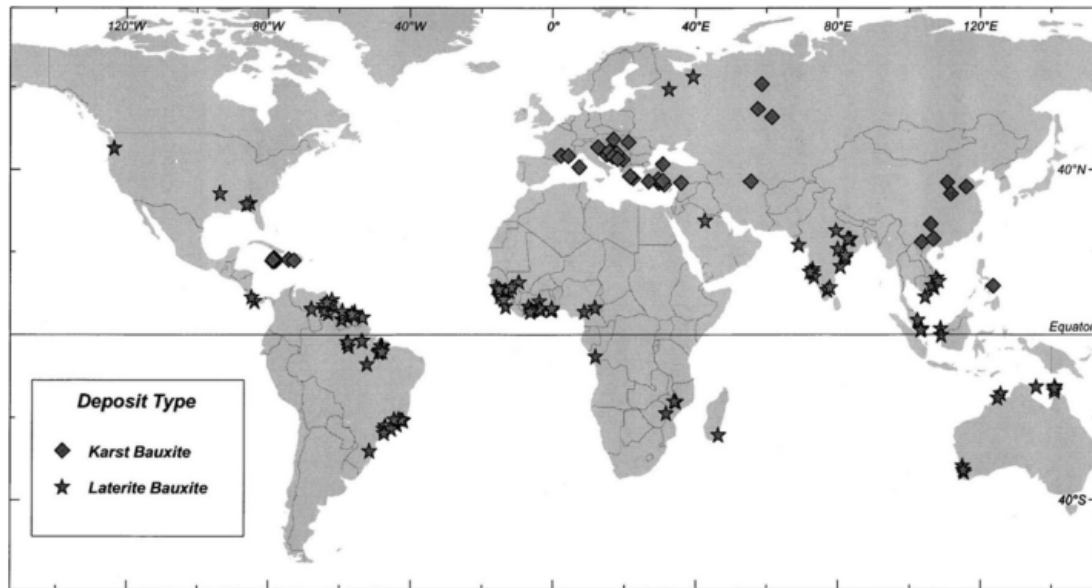
Χώρα	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Sc	U	Zr	Cr	Αναφορές
Ινδία	18-54.8	14-24,3	2-50	4-56	0,8-16,4	3-11,8		48-58 ppm		279		Abhilash et al, 2014 / Patel and Pal, 2015 / Sutar et al, 2014 / Silveira et al, 2021 / Agrawal and Dhawan, 2021 /Samal et al, 2021 /Wang et al, 2021 / Verma et al, 2017
Ιταλία	18-35.2	17.19-26	6-9.2	9.58-20	6.7-7.77	7.5-	0.86					Patel and Pal, 2015 / Yadav et al, 2010 /Samal et al, 2021 / Verma et al, 2017
Τουρκία	36.94-39.8	14.10-20.39	4.2-4.98	2.50-15.74	1.8-4.10	9.4-						Patel and Pal, 2015 / Borra et al, 2016 / Yadav et al, 2010 /Samal et al, 2021 / Verma et al, 2017
HB	46	20	6	5	1	8						Patel and Pal, 2015 / Yadav et al, 2010 / Verma et al, 2017
Γαλλία	26.62-42	14-15	11-15.76	4.98-6	22.21	1.02-2		0.95				Patel and Pal, 2015 / Yadav et al, 2010 /Samal et al, 2021 / Verma et al, 2017
Καναδάς	31.6-38.92	20.61-22.12	6.23-7.61	8.89-12.7	1.66-6.82	6.28-10.26		32		217		Patel and Pal, 2015 / Yadav et al, 2010 / Silveira et al, 2021 / Verma et al, 2017
Αυστραλία	23-60	12-30	1-8.3	5-554	0-5.26	1-16	1.86	54		123		Patel and Pal, 2015/ Yadav et al, 2010 / Agrawal and Dhawan, 2021 /Samal et al, 2021 / Borra et al, 2016 / Wang et al, 2021 /Verma et al, 2017
α										0		

Βραζιλία	19.85- 45.6	15.1- 30.35	2.4-4.55	1.62-20.2	1.16- 4.61	7.35- 10.80		43		132 0		Patel and Pal, 2015/ Yadav et al, 2010 /Silveira et al, 2021 / Agrawal and Dhawan, 2021 /Verma et al, 2017
Γερμανία	38.75- 44.8	16.2-20	5.5-12.33	5.4-13	5.22	4-8.16						Patel and Pal, 2015/ Yadav et al, 2010 / Verma et al, 2017
Ισπανία	31.80- 39.23	12-21.2	10.09- 22.60	4.4-9	4.54- 5.51	3.6-5.02	0.20					Patel and Pal, 2015/ Yadav et al, 2010 / Silveira et al, 2021 /Samal et al, 2021 / Verma et al, 2017
ΗΠΑ	35.5-55.6	12.5-18.4	4.5-18.4	4.5-8.5	7.73	6.1						Patel and Pal, 2015/ Yadav et al, 2010 / Silveira et al, 2021/ Verma et al, 2017
Κίνα	4.87-41	6.9-24.15	0.72-10.4	9.39- 36.34	1.08- 46.02	2.32- 12.18	1.15	158 / 60-70 mg/kg	50-60 mg/kg	207 0	497 mg/kg	Borra et al, 2016 / Silveira et al, 2021 / Agrawal and Dhawan, 2021/ Samal et al, 2021 / Wang et al, 2021 / Verma et al, 2017
Γκάνα	36.3	23.4	6	18.3	4.4	12.4						Borra et al, 2016
Γουινέα	30.4- 48.40	23.626.60	17.9	5.50-9.7	1.30-6.4	5.3	0.90					Borra et al, 2016 / Samal et al, 2021
Ουγγαρία	33-48	14.8-18	4-6	9-15	0.5-3.5	8-12	0.95					Borra et al, 2016 /Samal et al, 2021 Verma et al, 2017
Τζαμάικα	45.30- 50.9	13.2- 18.80	6.40-7.3	3-4.30	3.10-9.4	1.50-4		55		655		Borra et al, 2016 / Agrawal and Dhawan, 2021 /Samal et al, 2021 / Verma et al, 2017
Ουκρανία	48.6	12.9	5.3	4.8	10.1							Silveira et al, 2021
Νότια Κορέα	16.60- 22.21	19.87- 23.70	5.24-6.70	15.12- 22.90	7.1	11.60- 4.92						Silveira et al, 2021 /Samal et al, 2021

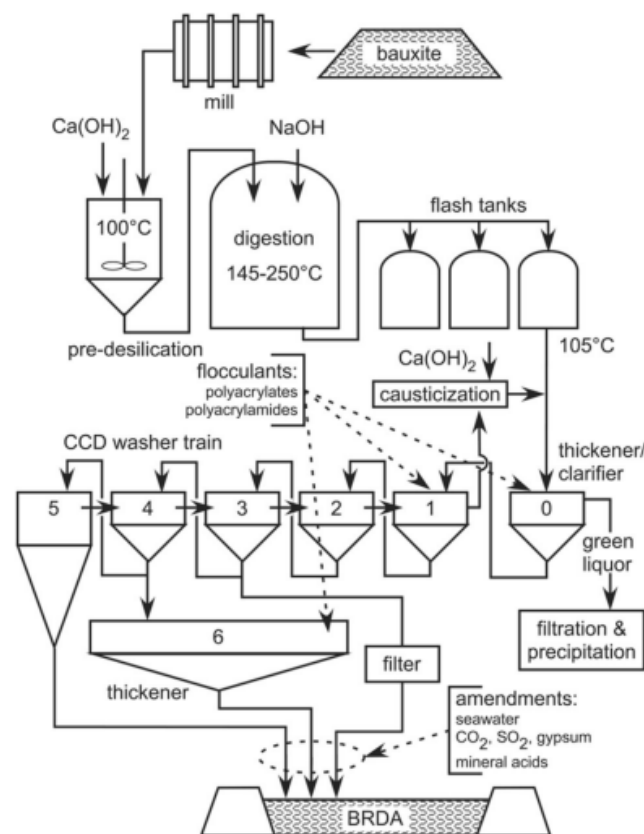
Ρωσσία	36.90	11.8	3.54	8.71	23.80	0.27			Silveira et al, 2021 / Agrawal and Dhawan, 2021
Ιράν	32.69	11.64	4.92	13.17	20.09	4.90			Wang et al, 2021
Βοσνία	48.5	14.14	5.42	11.53	-	7.5			Verma et al, 2017
Ιρλανδία	47	17	12	7	-	5			Verma et al, 2017
Σουρινάμ	24.81	19	12.15	11.9	-	9.2			Verma et al, 2017
Τιγουάν	41.3	20.21	2.9	17.93	-	3.8			Verma et al, 2017
Ελλάδα	42.34-48	15.6- 25.09	4.27-7.07	5.34- 10.20	8.5- 14.84	1.99- 3.83	1.6	121	Borra et al, 2016 /Silveira et al, 2021 /Agrawal and Dhawan, 2021 / Samal et al, 2021 /Wang et al, 2021 /Rivera et al, 2017 Verma et al, 2017

5.2.1.2. Ορυκτολογική σύσταση

Η σύνθεση των ορυκτολογικών φάσεων της κόκκινης λάσπης εξαρτάται κυρίως από τον τύπο μεταλλεύματος βωξίτη. Τα μεταλλεύματα βωξίτη ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την λιθολογία του πετρώματος: 1) Οι καρστικοί βωξίτες που χαρακτηρίζονται από ανθρακική βάση, 2) οι βωξίτες λατεριτικού τύπου που χαρακτηρίζονται από αργιλοπυριτική βάση και 3) οι βωξίτες τύπου *tikhvin* που αποτελούν αποτέλεσμα της διάβρωσης των αποθέσεων λατεριτικού βωξίτη (Valetov, 1972). Οι λατεριτικοί βωξίτες αντιπροσωπεύουν περίπου το 88%, ενώ οι καρστικοί βωξίτες το 11,5% των παγκόσμιων αποθεμάτων βωξίτη. Τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη βρίσκονται συνήθως στη Ρωσία, Κίνα, Ευρώπη και νησιά της Καραϊβικής ενώ η Αυστραλία, η Ινδία, η Βραζιλία και η αφρικανική ήπειρος διαθέτουν λατεριτικά κοιτάσματα βωξίτη (Meyer, 2004) (Εικόνα 23). Η ερυθρά ιλύς που παράγεται από τη διαδικασία Bayer (Εικόνα 24) είναι συνήθως πλούσια σε σίδηρο και περιλαμβάνει κυρίως σιδηρούχα ορυκτά όπως ο αιματίτης και ο γκαιτίτης ενώ η ερυθρά ιλύς που δημιουργείται από τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης περιέχει πέρα από τον αιματίτη και ασβεστίτη, περοβσκίτη, μαγνητίτη και κυρίως γύψο. Η ορυκτολογική σύνθεση της ερυθράς ιλύς, δείχνει ότι το οξείδιο του σιδήρου είναι το πιο διαδεδομένο συστατικό που βρέθηκε και κυμαίνεται από 35 έως 49% (εκτός από την Κίνα ~7%) ενώ ακολουθούν τα υδροξείδια του αργιλίου (11,1–22,6%). Το διοξείδιο του τιτανίου (3,5–15,6%) υπάρχει επίσης σε σημαντικό ποσοστό. Παρατηρήθηκε ότι η κόκκινη λάσπη που προέρχεται από τους καρστικούς βωξίτες περιέχει σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση οξειδίου του ασβεστίου και αποτελείται από κυρίως περοβσκίτη, πυριτικό ασβέστιο και καολίνη, που μπορεί να αποδοθεί στην ανθρακική βάση του αρχικού βωξίτη. Το άμορφο περιεχόμενο αποδίδεται στις μη κρυσταλλικές φάσεις της ερυθράς ιλύος, όπως τα ορυκτά αργίλου και ο άμορφος χαλαζίας. Η απουσία άμορφων φάσεων σε επιλεγμένες ερυθρές ιλύς μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές διεργασίες τροποποίησης κατά την απόρριψη της κόκκινης λάσπης (Power et al., 2011).



Εικόνα 23. Ταξινόμηση των κοιτασμάτων βωξίτη ανά τον κόσμο (Borra et al, 2016).



Εικόνα 24. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας Bayer (Borra et al 2016)

5.3. Αποθήκευση, διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ερυθράς ιλύος

Η ερυθρά ιλύς έχει αλκαλική φύση λόγω του υψηλού pH της (10–12) που οφείλεται στη συγκέντρωση νατρίου, προσδίδοντάς της διαβρωτικές ιδιότητες. Τα σωματίδια της κόκκινης λάσπης είναι λεπτόκοκκα με μέσο μέγεθος μικρότερο από 10 μm και πυκνότητα 3–3,8 g/cm^3 , ενώ η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων βρίσκεται στο εύρος των 10–25 m^2/g (Rai et al., 2020). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εντείνουν τον κίνδυνο ρύπανσης αφού βοηθούν στην εξάπλωση και μεταφορά της μέσω του αέρα και της βροχής.

Η συνήθης πρακτική διαχείρισης ανά το παγκόσμιο για πολλά χρόνια ήταν η απόρριψη σε τεχνητές λίμνες, θάλασσες και φράγματα ή στοίβαξη σε ξηρούς και ανοιχτούς χώρους. Πιο αναλυτικά, η απόρριψη σε λίμνες και θάλασσες ήταν συνηθισμένη πρακτική για την διαχείριση κόκκινης λάσπης πριν από τη δεκαετία του 1980. Οι μέθοδοι ξηρής στοίβαξης άρχισαν να αντικαθιστούν τις μεθόδους απόρριψης σε υδάτινα σώματα καθώς ο διαθέσιμος χώρος ήταν πια ελάχιστος, ενώ αποτελούσε μια σχετικά αποτελεσματική μέθοδο καθώς μείωνε την απαιτούμενη έκταση γης, τον όγκο των απορριμμάτων, την απελευθέρωση ρυπαντών στο περιβάλλον (Balomenos et al, 2018) και εξάλειφε πλήρως την αστοχία του φράγματος. Η τεχνολογία φίλτρου πρέσας χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην απόρριψη ερυθράς ιλύς το 2006, επιτρέποντας τη μείωση της κάτω από 28%. Το φίλτρο πρέσας έγινε ευρέως διαδεδομένο σε όλη τη βιομηχανία αλουμίνας μεταξύ 2006 και 2012. Επιπλέον, η αποξηραμένη κόκκινη λάσπη είναι πολύ πιο εύκολο να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί σε άλλες εφαρμογές. Πολλές διαφορετικές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί σε όλο τον κόσμο για την απόρριψη κόκκινης λάσπης. Παράγοντες που παίζουν ρόλο στην επιλογή της μεθόδου διάθεσης για κάθε μονάδα είναι η ετήσια βροχόπτωση, η τοπογραφία της γύρω γης, το μέγεθος του εργοστασίου (ποσοστό παραγωγής ερυθράς ιλύος) και η διαθεσιμότητα της γης.

Για αυτόν τον λόγο αρκετές μελέτες βιβλιογραφικής ανασκόπησης επικεντρώθηκαν σε εναλλακτικούς τρόπους ολοκληρωμένης διαχείρισης της (Liu και Li, 2015), βρίσκοντας νέες χρήσεις (Εικόνα 25) όπως σε καταλυτικές διεργασίες (Das and Mohanty, 2019; Karimi et al., 2010; Sushil and Batra, 2008), στη γεωπονία (Hua et al., 2017) και σε

κατασκευαστικές εφαρμογές (Kim et al., 2019). Η ερυθρά ιλύς έχει επίσης περιορισμένη εφαρμογή σε οικοδομικές βιομηχανίες (τσιμέντα, τούβλα κλπ), ως εδαφοβελτιωτικό, ως προσροφητικό καυσαερίων (Huangfu et al., 2020) και σε συνθετικά πηκτικά για την επεξεργασία λυμάτων (Bento et al., 2016). Οι χρήσεις όμως αυτές βρίσκουν πολύ μεγαλύτερη εφαρμογή όταν η ερυθρά ιλύς είναι εξουδετερωμένη, όταν δηλαδή έχει χάσει την αλκαλική της φύση. Έτσι, γίνεται προφανές ότι η ερυθρά ιλύς χρήζει εξουδετέρωσης, με κίνητρο την ανάγκη μετατροπής της διαδικασίας σε μια πιο φιλική για το περιβάλλον, την διευκόλυνση χρήσεως της σε εναλλακτικές χρήσεις που έχουν μελετηθεί, αλλά και στην εύρεση νέων χρήσεων όπως η ανάκτηση πολύτιμων ορυκτών και μετάλλων.

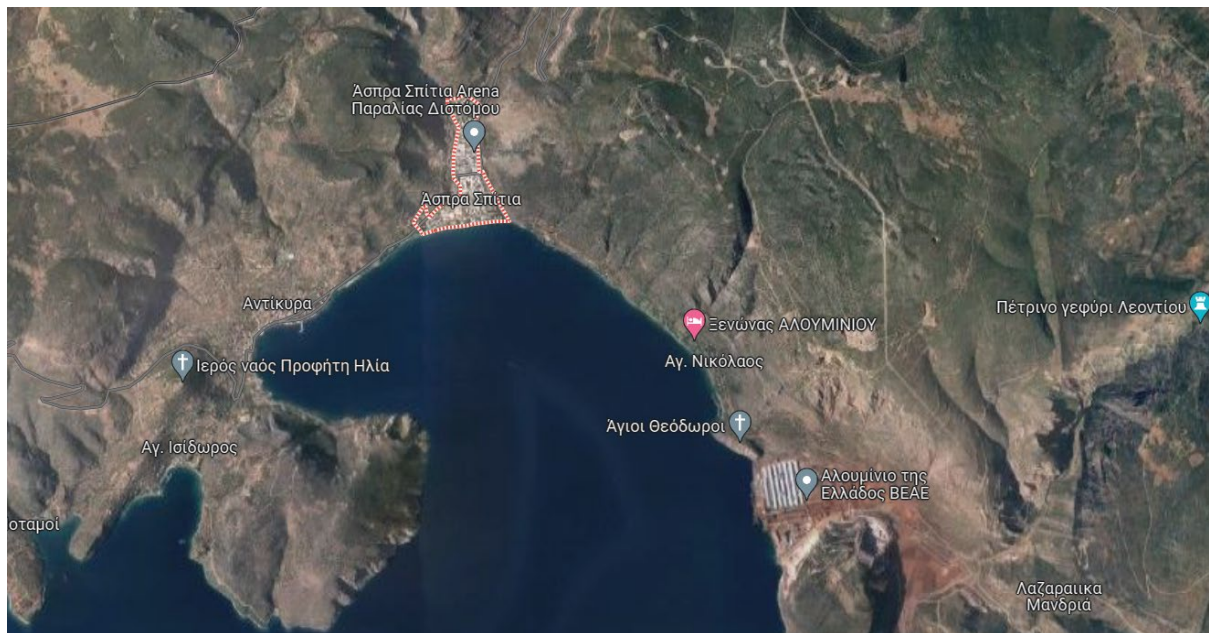


Εικόνα 25. Χρήσεις της ερυθράς ιλύος (Agrawal and Dhawan, 2021)

5.4. Ερυθρά Ιλύς - Ελλάδα

Οι βασικές εγκαταστάσεις του Αλουμινίου της Ελλάδος (ΑτΕ) βρίσκονται στο όρμο του Γραμματικού, και καταλαμβάνουν έκταση 1000 στρεμμάτων. Αποτελούν σύγχρονες εγκαταστάσεις ενώ το λιμάνι λειτουργεί αποκλειστικά για εκφόρτωση και φόρτωση πρώτων υλών και προϊόντων της εταιρείας. Το 1963, η εγκατάσταση της βιομηχανικής μονάδας της «Αλουμίνιον της Ελλάδος», οδήγησε την εταιρεία στη δημιουργία μιας εργατικής κοινότητας με σκοπό να φιλοξενήσει τις οικογένειες των εργαζομένων. Η

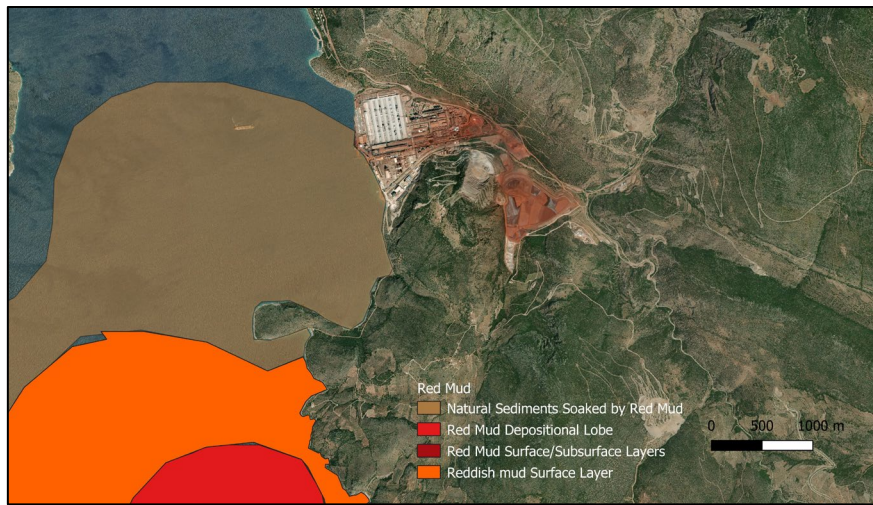
κοινότητα αυτή ονομάστηκε Άσπρα Σπίτια (Εικόνες 26 και 27) και σήμερα αποτελείται από 3.000 περίπου κατοίκους (MYTILINEOS).



Εικόνα 26 και 27. (Επάνω) Χάρτης όπου φαίνονται οι εγκαταστάσεις της εταιρείας “Αλουμίνιο της Ελλάδας” αλλά και ο οικισμός “Άσπρα σπίτια”. (Κάτω) Πανωραμική φωτογραφία του οικισμού “Άσπρα σπίτια” (MYTILINEOS, 2022).

Στις αρχές της δεκαετίας του 70, το ΑτΕ εγκατέστησε έναν υποβρύχιο αγωγό μήκους 29 χλμ που έφτασε σε βάθη 265 μέτρων, για την έκχυση της ερυθράς ιλύος στον κόλπο Αντικύρων, στις βόρειες ακτές του Κορινθιακού κόλπου (Εικόνες 27 και 28). Θραύση του αγωγού στα πρώτα στάδια λειτουργίας του οδήγησε στην δημιουργία ενός συστήματος δύο μικρότερων μεταλλικών αγωγών από τον Όμιλο, εκ των οποίων ο ένας τέθηκε εκτός λειτουργίας τον Νοέμβριο του 1989. Στις εγκαταστάσεις ΑτΕ προκύπτουν 1.06 τόνοι ερυθράς ιλύος ανά τόνο αλουμινίου που παράγεται, ενώ η μέση ετήσια παραγωγή έφτανε τους 503000 τόνους την δεκαετία του 80 και σε 600000 τόνους την δεκαετία του 90. Με άλλα λόγια, η ετήσια είσοδος της ερυθράς ιλύος ανά έτος, ήταν περίπου η

τριπλάσια της αντίστοιχης των φυσικών ιζημάτων από τα ποτάμια που εκβάλλουν στον Κορινθιακό κόλπο (Παπαθεωδόρου, 2010).



Εικόνες 27 και 28. Χάρτες που παρουσιάζουν την επιφανειακή κατανομή της ερυθράς ιλύος στην περιοχή μελέτης που λμαβανε χώρα στο παρελθόν (< 2011). Στην επάνω εικόνα φαίνεται η θέση των εγκαταστάσεων “Αλουμίνιο της Ελλάδος” ενώ στην κάτω παρουσιάζεται η έκταση εξάπλωσης των ιζημάτων στον Κορινθιακό κόλπο στο παρελθόν. (Τροποποίηση από Charalampides et al. 2013, Filippidis and Tsirampidis. 2015, Kaldellis et al. 2009, Greek Extractive Industry. 2015 και Mining Greece)

Από το 2011 η απόρριψη της ερυθράς ιλύος έχει σταματήσει οριστικά. Όπως έχει ενημερώσει η εταιρεία «Η απόρριψη της «ερυθράς ιλύος» στον Κορινθιακό κόλπο έχει σταματήσει οριστικά το 2011. Οι αγωγοί όπως και όλος ο σχετικός μηχανολογικός

εξοπλισμός σφραγίστηκαν από τους αρμόδιους κρατικούς φορείς (2012) που συνέταξαν το Πρωτόκολλο Σφράγισης». Στη συνέχεια έγιναν αρκετές μελέτες (έτη 2000, 2001, 2002, 2004, 2007) με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης στο θαλάσσιο περιβάλλον στον Κορινθιακό κόλπο, όπου τα συμπεράσματα ανέδειξαν ότι η απόθεση της έχει μόνο μηχανική επίδραση στον πυθμένα και δεν παρατηρήθηκαν τοξικές ή άλλες αξιόλογες επιδράσεις (MYTILINEOS AE, 2022).

5.4.1. Χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος στην Ελλάδα

Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν (Kasmaeeyazdi et al, 2021 Iatrou et al, 2010, Paratheodorou et al 2005), προκύπτει ότι η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες χημικές αναλύσεις του εξωτερικού (Πίνακες 12, 13 και 14). Κυρίαρχο συστατικό παραμένει το σίδηρο και το αργίλιο με ποσοστά 42.34 – 48 % και 15.6 - 25.09 % αντίστοιχα. Επίσης παρατηρείται πως τα ποσοστά αργιλίου και σιδήρου στην ελληνική ερυθρά ιλύ είναι παρόμοια, αν όχι καλύτερα σε σύγκριση με τα ποσοστά στην Κίνα και στην Ρωσία που φιλοξενούν τον ίδιο τύπο βωξίτη. Πιο συγκεκριμένα, στην Κίνα τα ποσοστά σιδήρου κυμαίνονται από 4.87 έως 41 %, ενώ τα ποσοστά αργιλίου κυμαίνονται από 6.9 έως 24.15%. Στην Ρωσία το σίδηρο βρίσκεται σε συγκέντρωση 36.90 % ενώ το αργίλιο σε 11.8 %. Τα ποσοστά τιτανίου στην Ελλάδα επίσης παρουσιάζουν μεγάλη συγκρισιμότητα αφού κυμαίνονται από 4.27-7.07 % ενώ στην Κίνα και την Ρωσία βρίσκονται σε τιμές 0,72-10,4% και 3.54% αντίστοιχα. Τέλος τα ποσοστά σκανδίου στην Ελλάδα βρίσκονται στην εντυπωσιακή τιμή των 121 mg/kg ενώ στην Κίνα βρίσκεται σε τιμή 158 mg/kg. Σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται σαφές πως πράγματι η ελληνική ερυθρά ιλύς παρουσιάζει παρόμοια συγκέντρωση με αντίστοιχες του εξωτερικού ενώ η συγκέντρωση του σκανδίου βρίσκεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Το γεγονός θέτει ελπιδοφόρα βάση και ανοίγει προοπτικές για υιοθέτηση πρακτικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις χώρες και όπως προαναφέρθηκε έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Πίνακας 12, 13 και 14. Χημικές αναλύσεις της ερυθράς ιλύος στον κόλπο Αντίκυρας από διάφορους ερευνητές.

Fe	Ti	Al	Si	Mg	Pb*	Cu*	Hg*	Co*	Cr*	Ni*	Ag*	V*	Cd*	Zn*	Mn*	CaCO ₃	Αναφορά	Μονάδες
----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	-----	-----	-----	-------------------	---------	---------

30.4-40.4	5.1-5.8	11.9-13.8	5.4-5.8	3.05-8.96	195-159	110-148	4.8-5.9	81-127	1950-4312	1498-1728	7.6-12.1	601-718	6.0-11.6	95-112	800-1483	30.25-85.87	Iatrou et al, 2010	* in ppm the rest in %
33.7-367	2.31-2.32	11.5-12.4	6.2-6.8	4.30-10.15	111-145	125-137	2.6-3.2	83-100	1030-1210	1126-1169	6.0-8.2	548-600	6.5-11	124-143	2338-3501	24.04-65.55		
4.92-16.92	0.11-1.69	0.1-10.82	6.37-38.12	4.04-12.14	101	29-101	2.1	58	753	65-854	7	58-222	9.5	89-326	1292-8674	35.13-51.19		

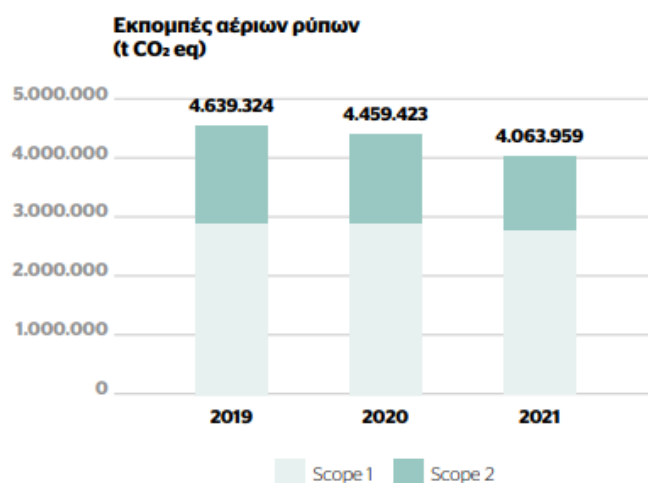
Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	SO ₃	Περίοδος	Αναφορά	Μονάδες
36.52-47.48	13.42-20.35	9.08-14.11	4.70-11.22	0.33-0.55	Μάρτιος-Απρίλιος	Kasmaeeyazdi et al, 2021	%
39.31-51.65	11.30-18.87	6-15.07	3.60-9.03	0.32-1.69	Ιούνιος-Ιούλιος		%

Χώρα	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Sc	Αναφορά	Τύπος	Μονάδες
Ελλάδα	42.5	15.6	5.9	9.2	19.7	2.4			Borra et al, 2016	Υπόλειμμα Βωξίτη	Wt %
	46.7	18.1	5.8	7.3	8.5	2.8		Rivera et al, 2017	Wt %		
	48	15.85	7.06	6.96	-	3.26		Verma et al, 2017			
	42.34-44.60	16.25-23.60	4.27-5.70	6.97-10.20	11.20-11.64	2.50-3.83	1.60		Silveira et al, 2021	Ερυθρά ιλύς	Wt %
	44.6	23.6	5.7	10.2	11.2	2.5		121	Agrawal and Dhawan, 2021		Wt %
	45.58	15.65	7.07	6.96	14.84	3.26			Samal et al, 2021		Wt %
	42.68	25.09	4.98	5.34	9.05	1.99			Wang et al, 2021		Wt %
											Wt %

Ο Όμιλος Μυτιληναίος

Σύμφωνα με την ιστοσελίδα του ομίλου Μυτιληναίου, οι τομείς Μεταλλουργίας και Ηλεκτρικής Ενέργειας παράγουν πάνω από το 99% των άμεσων (score 1) και έμμεσων (score 2) εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (Εικόνα 29). Οι άμεσες εκπομπές προκύπτουν κυρίως από την διαδικασία παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου, μέσω της κατανάλωσης καυσίμων και χημικών επεξεργασιών καθώς και από τη διαδικασία ηλεκτροπαραγωγής μέσω κατανάλωσης φυσικού αερίου, ενώ οι έμμεσες εκπομπές

αντιστοιχούν στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για τον τομέα μεταλλουργίας (ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ, 2021).



Εικόνα 29. Σύνολο εκπομπών CO₂ για το 2021 (ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ, 2021).

Σύμφωνα με την εικόνα 30, στον τομέα μεταλλουργίας καταναλώθηκαν 2,6 εκ. τόνοι πρώτων υλών για την παραγωγή προϊόντων αλουμίνας, πρωτόχυτου και δευτερόχυτου αλουινίου για το 2021. Το 74% της ποσότητας αυτής ήταν βωξίτης, ενώ το υπόλοιπο 26% αφορούσε στη χρήση πρώτων υλών από μη ανανεώσιμες πηγές (ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ, 2021).

	2019	2020	2021	Βασικά Υλικά
Τομέας Μεταλλουργίας ASI				
Πρώτες Ύλες	2.265.428	2.278.815	2.373.121	Βωξίτης, Αλουμίνα, Scrap Αλουμινίου
Υλικά (που δεν συμπεριλαμβάνονται στο τελικό προϊόν)	237.655	250.133	264.995	Άνοδοι, Ασβέστης, Σόδα, Κοκ, Πίσα
Υλικά συσκευασίας	1.309	1.192	1.125	Καδρόνι πεύκης, Τσέρκια
Σύνολο	2.504.392	2.530.140	2.638.928	
Ανακυκλωμένα Υλικά	39.922	49.012	50.181	Scrap Αλουμινίου
Ποσοστό ανακυκλωμένων υλικών εισροής [GRI 301-2]	1,59%	1,94%	1,90%	

Εικόνα 30. Βάρος σε τόνους χρησιμοποιούμενων υλικών για την παραγωγή και συσκευασία των κύριων προϊόντων της εταιρείας (ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ, 2021).

Το 2006-2009 ο όμιλος εγκατέστησε τέσσερις φιλτροπρέσες με σκοπό την ξήρανση της ερυθράς ιλύος. Σήμερα, συνεχίζεται η απόθεση της ερυθράς ιλύος σε συγκεκριμένους ασφαλείς χώρους, με το σύνολο των υπολειμμάτων βωξίτη να αποτελούν ξηρό υλικό. Για την σταθεροποίηση του απορρίψιμου υλικού εισήγαγε γεω-υφάσματα και χαλίκια.

Το 2011 λειτούργησε πυρομεταλλουργική μονάδα με σκοπό τη βιομηχανική επεξεργασία καταλοίπων βωξίτη προς παραγωγή χυτοσιδήρου και πετροβάμβακα. Το 2012 υιοθέτησε την διαδικασία επεξεργασίας ENEXAL BR προς παραγωγή χυτοσιδήρου και προϊόντων ορυκτοβάμβακα σε μια προσπάθεια μείωσης των αποβλήτων. Η διαδικασία πέτυχε όμως δεν μπόρεσε να υιοθετηθεί μόνιμα καθώς η αγορά ορυκτοβάμβακα είναι περιορισμένη σε μέγεθος και δεν μπόρεσε να απορροφήσει όλο το προϊόν που θα μπορούσε να παραχθεί, ενώ τα έσοδα από χυτοσίδηρο από μόνα τους θα κάλυπταν μόνο το 35% του λειτουργικού κόστους.

Το 2020 η μονάδα επεκτάθηκε με νέο εξοπλισμό και περιλαμβάνει: περιστροφική κάμινο έμμεσης θέρμανσης, ηλεκτρική κάμινο τόξου, ινοποιητή και κοκκοποιητή σκώριας. Επίσης το 2020 λειτούργησε υδρομεταλλουργική μονάδα με σκοπό τη βιομηχανική επίδειξη τεχνικών επεξεργασίας των καταλοίπων βωξίτη με υγρά χημικά αντιδραστήρια, προς παραγωγή συμπυκνώματος σκανδίου. Η μονάδα περιλαμβάνει: αντιδραστήρα ατμοσφαιρικής εκχύλισης, αντιδραστήρες καταβύθισης, φιλτροπρεσσα και μονάδα Ιοντο-εναλλαγής (Balomenos, 2018).

Σήμερα, ο όμιλος συμμετέχει σε ερευνητικά προγράμματα για την ανάκτηση μετάλλων από την ερυθρά ιλύ όπως το SCALE (Horizon2020) που στοχεύει στην εξαγωγή σπάνιων γαιών και ειδικότερα ενώσεων σκανδίου και κραμάτων αλουμινίου - σκανδίου από Ευρωπαϊκά μεταλλουργικά κατάλοιπα, και το πρόγραμμα ReActiv, για την ανακύκλωση καταλοίπων βωξίτη και την μετατροπή τους σε ένα ενεργό συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Επιπρόσθετα, το 2021 ο όμιλος Μυτιληναίος ανακοίνωσε υπογραφή συμφωνίας μέσω της θυγατρικής της ZEOLOGIC A.E.B.E. με την εταιρεία INWASTE A.E., για τον σχεδιασμό, προμήθεια και κατασκευή πρότυπης μονάδας επεξεργασίας Επικίνδυνων και Μη Στερεών Απόβλητων και Ιλύων στο Κιλκίς για ασφαλή διάθεση ή δευτερογενή χρήση (π.χ. οικοδομικά υλικά) των αποβλήτων. Η μονάδα βασίστηκε στην κατοχυρωμένη μέθοδο επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων GACS (Geochemical Active Clay Sediment), της οποίας τα εμπορικά δικαιώματα κατέχει αποκλειστικά η ZEOLOGIC (ZEOLOGIC, 2022).

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι εμφανές ότι ο όμιλος καταβάλλει μεγάλη προσπάθεια για την μείωση και επεξεργασία των αποβλήτων του με σύγχρονες διαδικασίες και τεχνικές στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας.

5.5. Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος

Πολλές μέθοδοι έχουν μελετηθεί για την εξουδετέρωση της ερυθράς ιλύος και ορισμένες έχουν δει κάποια χρήση σε βιομηχανική κλίμακα, όπως η εξουδετέρωση με θαλασσινό νερό, εξουδετέρωση με διοξείδιο του άνθρακα, η εξουδετέρωση με οξύ, η βιο-απόπλυση και η πυροσυσσωμάτωση (Sutar et al, 2014) Οι περισσότερες όμως από αυτές τις πρακτικές, περιλαμβάνουν την χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξέων και χημικών τα οποία δημιουργούν νέα απόβλητα και κινδύνους διαρροής. Έτσι, τα χημικά αυτά απαιτούν πρόσθετη επεξεργασία αυξάνοντας την κατανάλωση ενέργειας αλλά και το κόστος. Εκτιμάται ότι η επεξεργασία κόκκινης λάσπης γενικά κοστίζει περίπου 5–9 δολάρια ανά τόνο κόκκινης λάσπης, που ισοδυναμεί με το 2% της τιμής της αλουμίνας (Ujaczki et al., 2018).

Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες πρακτικές εξουδετέρωσης, η εξουδετέρωση με διοξείδιο του άνθρακα έχει πλεονέκτημα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας που συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στη ρύπανση του περιβάλλοντος και αποτελεί μια ανεκμετάλλευτη πηγή άνθρακα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου. Η έρευνα έχει προχωρήσει στην εύρεση μιας χρήσης για αυτό το αέριο του θερμοκηπίου που είναι αρκετά σημαντική για να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής CO₂. Δεδομένου ότι το CO₂ είναι ένα όξινο αέριο, έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με την κόκκινη λάσπη και να μειώνει το υψηλό pH, εξουδετερώνοντας την. Επίσης, το CO₂ πέρα από την ατμόσφαιρα, παράγεται σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας βωξίτη, οπότε είναι άμεσα διαθέσιμο και φθινό, σε αντίθεση με τα συμβατικά οξέα που είναι πολύ ακριβά (Rivera et al. 2017) και πρέπει να μεταφερθούν από διαφορετική τοποθεσία.

5.5.1. Μέταλλα και Σπάνιες γαίες

Το ποσοστό σιδήρου που απαντάται κυρίως με την μορφή του αιματίτη (25–34%), καθιστά την ερυθρά λάσπη ως έναν πιθανό πόρο σιδήρου χαμηλής ποιότητας, παρουσιάζοντας συνολικές τιμές σπάνιων γαίων (0,02–0,27%), γεγονός που

επιβεβαιώνει την συγκέντρωση τους στην κόκκινη λάσπη. Η ορυκτολογική σύνθεση της ερυθράς ιλύς είναι συνεπής ανεξάρτητα από την περιοχή, με κύρια συστατικά υπολειμματικών ορυκτών όπως αιματίτης (Fe_2O_3), γκαιτίτης ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), ανατασίτης (TiO_2), χαλαζίας (SiO_2), γκιψίτης (Al(OH)_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ασβεστίτης (CaCO_3) με αποπυριτικά ορυκτά που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία όπως ο σοδαλίτης ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) και ο κανκρινίτης ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$). Σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Agrawal και Dhawan η συγκέντρωση σπάνιων γαιών είναι υψηλότερη στους καρστικούς βωξίτες παρά στους λατεριτικούς. Αυτές οι σπάνιες γαίες είναι παρούσες ως ισόμορφα ιόντα υποκατάστασης που αντικαθιστούν παρόμοια ιόντα όπως Ti^{4+} και Fe^{3+} , που βρίσκονται προσροφημένα στις ορυκτές επιφάνειες (Vind et al., 2018a,b) ή σε διακριτά ορυκτά σπάνιων γαιών όπως ο συνχυσίτης, μπαστναισίτης, κερνανίτης, ξενοτίμη, τσερτσίτης (Mordberg, 1993; Li et al., 2013). Αυτά τα ορυκτά θεωρείται ότι προέρχονται από τα αποσαθρωμένα υπολείμματα των υποκείμενων σχιστόλιθων με μικρή συνεισφορά από τα ανθρακικά (Li et al, 2013).

Οι ελαφριές σπάνιες γαίες (La, Ce, Nd) στην κόκκινη λάσπη θεωρείται ότι εμφανίζονται μαζί, το οποίο συμπεραίνεται κατά τις μελέτες έκπλυσης, από μια καλή συσχέτιση κατά την διάλυση των REE, εκτός από το δημήτριο και το σκάνδιο. Το δημήτριο υπάρχει ως σταθερό τετρασθενές οξείδιο (CeO_2) και σε διακριτή φάση μπαστναισίτη ($(\text{Ce,La})\text{CO}_3\text{F}$), η οποία δείχνει ότι το δημήτριο μπορεί είναι δύσκολο να απομακρυνθεί από την κόκκινη λάσπη μέσω της διαδικασίας έκπλυσης με οξύ (Borra et al., 2015). Σύμφωνα με τους Agrawal και Dhawan, οι σπάνιες γαίες υπάρχουν ως διακριτές φάσεις στα μικροσκοπικά σωματίδια κόκκινης λάσπης κατά περίπου 1% στη συγκέντρωση REE. Εν τω μεταξύ, το κλάσμα νάνο-σωματιδίων της κόκκινης λάσπης φιλοξενεί σπάνιες γαίες σε φερροτιτανικά ($(\text{REE,Ca,Na})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$), που σχηματίζονται ως δευτερεύουσες φάσεις κατά την διεργασία Bayer και μοιάζουν με φυσική δομή λοπαρίτη-περοβσκίτη. Το ύτριο στη φωσφορική μορφή (ξενοτίμης, τσερτσίτης) στον βωξίτη συσσωρεύεται στην κόκκινη λάσπη (Vind et al., 2018a). Το σκάνδιο αντιπροσωπεύει περίπου το 95% της οικονομικής αξίας των σπάνιων γαιών στην κόκκινη λάσπη. Η αφθονία του σκανδίου στον φλοιό της γης υπολογίζεται κατά μέσο όρο τα 22 ppm, και τα μεταλλεύματα που περιέχουν σκάνδιο 0,002–0,005 wt% θεωρούνται πολύτιμη πηγή για ανάκτηση (Wang et al., 2011). Τα ιόντα σκανδίου δεν χαρακτηρίζονται από την τάση να συνδυάζονται με

τα κοινά ανιόντα, και ως εκ τούτου, το σκάνδιο είναι αραιά κατανεμημένο σε φυσικά ορυκτά και βρίσκεται σε πολύπλοκες μορφές (Yang et al., 1995). Το σκάνδιο στην ελληνική κόκκινη λάσπη συσχετίζεται με φάσεις που φέρουν αιματίτη, γαιτίτη, ζιρκόνιο και τιτάνιο (Bonomi et al., 2017; Rivera et al., 2017). Το σκάνδιο στον βωξίτη και το υπόλειμμα του, φιλοξενείται κυρίως σε κρυστάλλους ανατασίου, αιματίτη και γαιτίτη ως ισόμορφη υποκατάσταση του Sc^{3+} με ιόντα Ti^{4+} , Fe^{3+} και τα κατιόντα που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια, με την υποκατάσταση να εμφανίζεται σε προτίμηση του $Ti > Fe > Al > Si$ (Liu et al., 2018). Σύμφωνα με τους Agrawal και Dhawan, μελέτη που διεξήχθη σε δείγματα ελληνικής κόκκινης λάσπης έδειξε ότι η συγκέντρωση σκανδίου στον αιματίτη ήταν ~ 170 ppm που φιλοξενούσε το $55 \pm 20\%$ του συνολικού σκανδίου, ενώ ο γαιτίτης παρουσίασε τιμές σκανδίου $25 \pm 20\%$ με συγκέντρωση ~ 330 ppm (Vind et al., 2018b). Το σκάνδιο στο ρωσικό υπόλειμμα βωξίτη φιλοξενείται επίσης από φωσφορικές φάσεις όπως ο βαρισίτης και το αλουμίνιο που φέρουν φάσεις όπως διάσπορο και γκιμπσίτη με εύρη από 100–110 ppm (Radusinović et al., 2017; Suss et al., 2018). Αυτές οι τιμές σκανδίου προσροφώνται στην επιφάνεια υπολειμμάτων βωξίτη κατά τη διάρκεια της πέψης Bayer ως $ScO(OH)$ ή $Sc(OH)_3$ (Suss et al., 2018).

Μορφολογικές μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα ορυκτά που αποτελούν την κόκκινη λάσπη είναι αλληλένδετα και χημικά συνδεδεμένα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μικρή δυνατότητα απελευθέρωσης (Agrawal et al., 2018). Παρόμοια ευρήματα αναφέρθηκαν στην ελληνική ερυθρά ιλύς όπου τα σωματίδια ήταν σε φτωχή κρυσταλλωμένη μορφή και η φάση αιματίτη ανιχνεύθηκε σε συσσωματώματα με σφαιρική δομή. Τα σωματίδια και τα συσσωματώματα έχουν ομοιογενές μέγεθος μικρότερο από 5 μm ενώ ο γκιμπσίτης βρέθηκε σε κρυστάλλους που μοιάζουν με εξαγωνικές πλάκες (Agatzini-Leonardou et al., 2008). Τα καναδικά σωματίδια κόκκινης λάσπης έχουν εξαιρετικά πορώδη και τραχιά μορφολογία σωματιδίων με επιφάνεια BET 21,98 m^2/g (Anawati και Azimi, 2019).

5.5.2. Οικονομικά ζητήματα

Η αλληλένδετη ορυκτολογία της κόκκινης λάσπης περιορίζει την πλήρη αξιοποίηση των μεταλλικών της στοιχείων. Ωστόσο για χάριν συντομίας, η οικονομική αξία εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη την πλήρη απελευθέρωση των συστατικών φάσεων σε κόκκινη λάσπη και η αξία κάθε στοιχείου υπολογίζεται είτε σε καθαρό μέταλλο είτε σε μορφή

οξειδίου. Η εκτιμώμενη οικονομική αξία δεν αντιπροσωπεύει το πραγματικό όφελος που επιτυγχάνεται από τη χρήση της κόκκινης λάσπης, αλλά μπορεί να βοηθήσει στην ισορροπημένη αξιολόγηση για τα στοιχεία που συμβάλλουν στη δημιουργία οικονομικής αξίας για την εκάστοτε κόκκινη λάσπη. Η σύγκριση υποδηλώνει ότι αν και η συγκέντρωση σπάνιων γαιών σε κόκκινες λάσπες κυμαίνεται στα ίδια εύρη, υψηλότερη συγκέντρωση ορισμένων πολύτιμων σπάνιων γαιών βελτιώνουν την εγγενή αξία της κινέζικης και της ελληνικής κόκκινης λάσπης.

Η περιεκτικότητα σε τιτάνιο στην κόκκινη λάσπη HINDALCO αντιπροσωπεύει το 30% της αξίας της, ενώ το σκάνδιο και το τιτάνιο αντιπροσωπεύουν το ~56% της αξίας στην ερυθρά λάσπη CHALCO (Agrawal and Dhawan, 2021). Ομοίως, το σκάνδιο αντιπροσωπεύει σχεδόν το 70% της εγγενούς αξίας στην κόκκινη λάσπη της Τζαμάικας και της Ελλάδας. Η συμβολή των REE είναι ασήμαντη στη συνολική παραγωγή αξίας της κόκκινης λάσπης. Ωστόσο, η συγκέντρωση σπάνιων γαιών είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη αφθονία του φλοιού, καθιστώντας τη ως μια πιθανή πηγή για ανάκτηση σπάνιων γαιών. Τα βασικά μέταλλα όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο και το τιτάνιο που αποτελούν το 50-75% κατά βάρος της κόκκινης λάσπης αντιπροσωπεύουν περίπου το 25-40% της εγγενούς αξίας, συμπεριλαμβανομένων των τιμών του σιδήρου, που αποτελεί σημαντικό κλάσμα της κόκκινης λάσπης, αλλά αντιπροσωπεύει λιγότερο από 15% της συνολικής αξίας. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση των Agrawal και Dhawan, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι είναι απαραίτητο να σχεδιαστεί μια οδός επεξεργασίας για την εξαγωγή πολλαπλών μετάλλων από την κόκκινη λάσπη προκειμένου να επιτευχθεί η οικονομική βιωσιμότητα (Agrawal and Dhawan, 2021). Η ανάκτηση σιδήρου μόνο από την κόκκινη λάσπη δεν είναι μια οικονομικά αποδοτική διαδικασία, καθώς στοχεύει μόνο το 15% της εγγενούς αξίας που κατέχει η κόκκινη λάσπη και τα υπόλοιπα πολύτιμα στοιχεία, τα οποία περιλαμβάνουν κρίσιμες πρώτες ύλες ίσως χαθούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Επίσης, οι διάφορες μεταλλικές αξίες που έχουν συσσωρευτεί στην παραγόμενη ερυθρά ιλύ ετησίως, εκτιμώνται και συγκρίνονται με την παγκόσμια παραγωγή μετάλλων αντίστοιχα, για να υπολογιστεί το αντίκτυπο χρήσεως της κόκκινης λάσπης στην υφιστάμενη πρωτογενή παραγωγή μετάλλων. Οι εκτιμήσεις γίνονται με βάση την υπόθεση ότι η σύνθεση του παγκόσμιου αποθέματος κόκκινης λάσπης είναι ισοδύναμη με την ακόλουθη σύνθεση: Fe_2O_3 : 47,8%; Al_2O_3 : 22,6%; TiO_2 : 3,7%; Na_2O : 10,2%; CaO : 1,9%; Sc: 58 ppm; Σπάνιες γαίες: 382 ppm, και η

ετήσια παραγωγή κόκκινης λάσπης κυμαίνεται περίπου σε 150 εκατομμύρια τόνους. Η συγκριτική ανάλυση δείχνει ότι η κόκκινη λάσπη ενός τόνου μπορεί να αποδώσει μεταλλικές τιμές ισοδύναμες με 4,74 τόνους αντίστοιχων πρωτογενών μεταλλευμάτων, που περιλαμβάνει 1,42 τόνους ιμμενίτη (Sc), 1,82 τόνους ψευδάργυρο (Ga), 0,71 τόνους αιματίτη (Fe), 0,46- τόνοι βωξίτη (Al) και μεταλλεύματα ιμμενίτη (Ti) 0,28 τόνων (Agrawal and Dhawan, 2021). Ωστόσο, η συγκέντρωση του βαναδίου στην κόκκινη λάσπη είναι σημαντικά χαμηλότερη από το μέταλλευμα τιτανομαγνητίτη που ερευνάται κυρίως για την παραγωγή βαναδίου και 1 τόνος κόκκινης λάσπης ισοδυναμεί με μέταλλευμα τιτανομαγνητίτη 0,06 τόνων. Η εξόρυξη σιδήρου από κόκκινη λάσπη έχει ένα αμετάβλητο αντίκτυπο στην παγκόσμια αλυσίδα εφοδιασμού της. Ωστόσο, ο σίδηρος αποτελεί σχεδόν το ήμισυ της ερυθράς ιλύος, έτσι η ανάκτηση τιμών σιδήρου και αλουμινίου βοηθά στη μείωση της επιβάρυνσης των αποθεμάτων στους χώρους υγειονομικής ταφής και αποθήκευσης. Το σκάνδιο επί του παρόντος ανακτάται από το υποπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής ουρανίου και η ανάκτηση σκανδίου από κόκκινη λάσπη μπορεί να είναι ζωτικής σημασίας για τη χαλάρωση των γεωπολιτικών περιορισμών που επιβάλλονται σε τέτοιου είδους κρίσιμα μέταλλα και στην αξιοποίηση των απαιτήσεων της εφοδιαστικής αλυσίδας. Από τα αποθέματα τιτανίου, σκανδίου, γαλλίου, βαναδίου και σπάνιων γαιών παγκόσμια στην κόκκινη λάσπη συμπεραίνεται ότι μπορεί να καλύψει την αυξανόμενη ζήτηση μετάλλων.

5.5.3. Ερυθρά ιλύς και ανθρακική ορυκτοποίηση

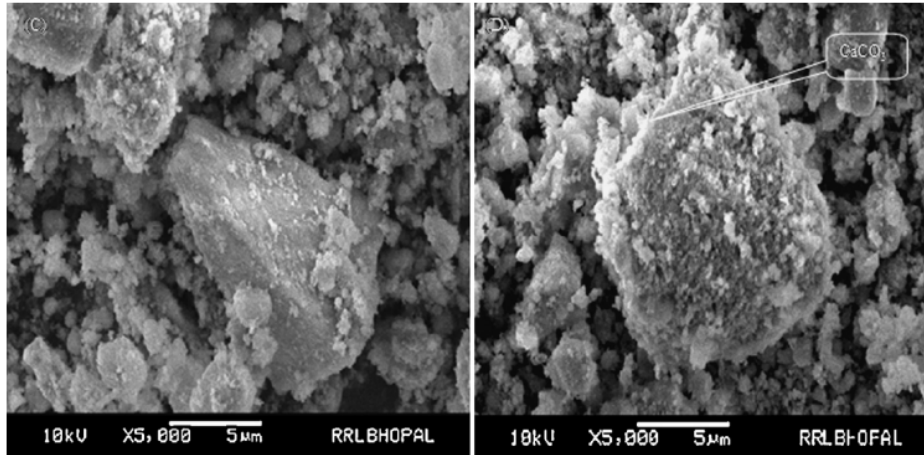
Σύμφωνα με τις μελέτες που ερευνήθηκαν κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά στην κόκκινη λάσπη κυρίως με το πιο διαδεδομένο αλκαλικό συστατικό του, το τρι-αργλικό ασβέστιο (TCA). Η διάλυση του TCA είναι αυτή που απελευθερώνει την αλκαλικότητα στην ερυθρά ιλύ εκθέτοντας ανιόντα OH. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις του υγρού είναι γρήγορες και η διάλυση του TCA είναι αργή. Το TCA μετατρέπεται σε ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο ντοσονίτης (dawsonite) και το υδροξείδιο του αργιλίου και το pH θα ανακάμψει εάν οι αντιδράσεις είναι ατελείς, καθώς όλες αυτές οι εξισώσεις είναι αναστρέψιμες και θα ωθήσουν στην ισορροπία (Lyu et al, 2021).

Το pH της ερυθράς ιλύος είναι γνωστό ότι αυξάνεται ξανά μετά την προσθήκη του αερίου CO₂ και παρουσιάζει διακύμανση για μεγάλα χρονικά διαστήματα μετά την προσθήκη CO₂. Πολλοί ερευνητές ανά τον κόσμο μελέτησαν την μείωση του pH κατά την διάρκεια των πειραμάτων δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε ερυθρά ιλύ, ως απόδειξη της επιτυχίας δέσμευσης. Η εργασία του Rivera σχετικά με την εξουδετέρωση του CO₂ πριν από την έκπλυση με οξύ για την ανάκτηση μετάλλων, έδειξε πως η τιμή του pH της κόκκινης λάσπης έφτασε 8,6 μετά την προσθήκη CO₂ (Rivera et al. 2017). Ο Patel πέτυχε παρόμοια αποτελέσματα με την εξουδετέρωση του CO₂ χρησιμοποιώντας πολλαπλούς κύκλους CO₂, με τιμές τελικού pH κόκκινης λάσπης να έφτασαν το 8,45 (Patel and Sahu, 2018).

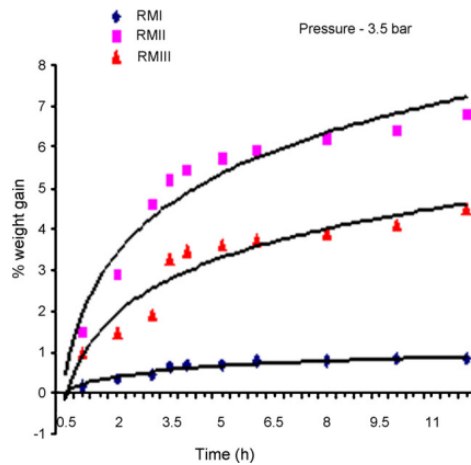
Οι Yadav et al (2010) ερέυνησαν την δέσμευση CO₂ σε τρία δείγματα Ινδικής ερυθράς ιλύος, με διαφορετικά μεγέθη κόκκων. Το κάθε πείραμα για τα τρία δείγματα διεξήχθη ξεχωριστά σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας θάλαμο αντίδρασης από ανοξείδωτο χάλυβα σε σταθερή πίεση των 3,5 bar. Μελετήθηκαν οι επιδράσεις του χρόνου αντίδρασης (0,5–12 ώρες) και της αναλογίας υγρού προς στερεό (0,2–0,6). Τεχνικές όπως περίθλαση ακτίνων X, FTIR και ηλεκτρονίων σάρωσης καθώς και μικροσκόπιο (SEM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των διαφορετικών ορυκτών φάσεων πριν και μετά την ενανθράκωση σε κάθε κλάσμα κόκκινης λάσπης. Οι μελέτες αποκάλυψαν την παρουσία βοημίτη, κανκρινίτη, κανταλίτη, αιματίτη, γκιμπσίτης, ανατασίου, ρουτιλίου και χαλαζία. Ορυκτές φάσεις όπως ο κανκρινίτης και ο κανταλίτης βρέθηκαν υπεύθυνες για την ανθρακοποίηση της ερυθράς ιλύος. Η μέγιστη ανθρακοποίηση παρατηρήθηκε για το δεύτερο κλάσμα (Εικόνες 31 και 32, Fraction II στον πίνακα 15) με την υψηλότερη συγκέντρωση κανκρινίτη. Η ικανότητα ανθρακοποίησης εκτιμήθηκε ότι είναι 5,3 g CO₂/100 g (Yadav et al, 2010).

Πίνακας 15. Τα τρία κλάσματα της ερυθράς ιλύος με τα βασικά τους χαρακτηριστικά (Yadav et al, 2010).

Αριθμός δείγματος	Κλάσμα ερυθράς ιλύος	Βάρος %	Μέσο μέγεθος κόκκων	pH	Σχετική πυκνότητα (g cm ⁻³)
1	I	0.34	5 μm	7-8	1.5
2	II	4.57	30 μm	7	1.8
3	III	95.08	50 μm	8	2.2



Εικόνα 31. Εικόνα από μικροσκόπιο SEM του κλάσματος 2 που δείχνει την μη επεξεργασμένη (αριστερά) και την επεξεργασμένη ερυθρά ιλύ (δεξιά) (Yadav et al, 2010).

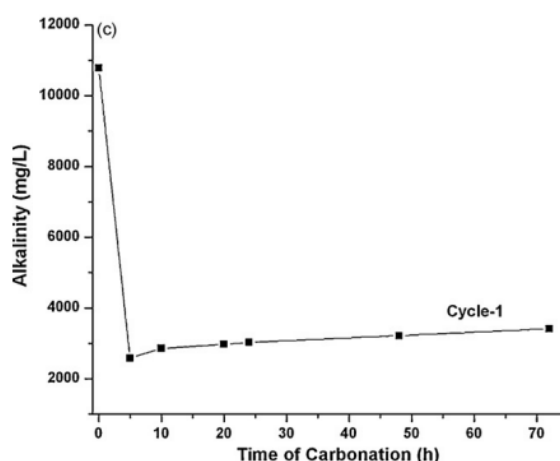


Εικόνα 32. Η σχέση χρόνου με την αύξηση βάρους των δειγμάτων ως αποτέλεσμα της ανθρακοποίησης για τα τρία κλάσματα ερυθράς ιλύος (Yadav et al, 2010).

Οι Sahu et al (2021) διεξήγαγαν εξουδετέρωση Ινδικής καυστικής ερυθράς ιλύος με CO₂ χρησιμοποιώντας κύκλο επεξεργασίας αλληλουχιών (Πίνακας 16). Η κόκκινη λάσπη υποβλήθηκε σε επεξεργασία με CO₂ στα 5 mL/min για 5 ώρες σε κάθε κύκλο. Το pH και η αλκαλικότητα της κόκκινης λάσπης μειώθηκε από ~11,8 σε ~8,45 και ~10.789 σε ~178 mg/L στο τέλος του κύκλου 3, αντίστοιχα (Εικόνα 33). Το ποσοστό μόνιμης δέσμευσης CO₂ %(w/w) ανά 10 g κόκκινης λάσπης ήταν ~26,33, ~58,01, ~55,37 και ~54,42 στην αλληλουχία κύκλων. Παρατηρήθηκε ότι με την μέθοδο κυκλικής ανθρακοποίησης δεσμεύτηκε μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα σε σύγκριση με τις μεθόδους χωρίς κύκλο (Sahu et al, 2021).

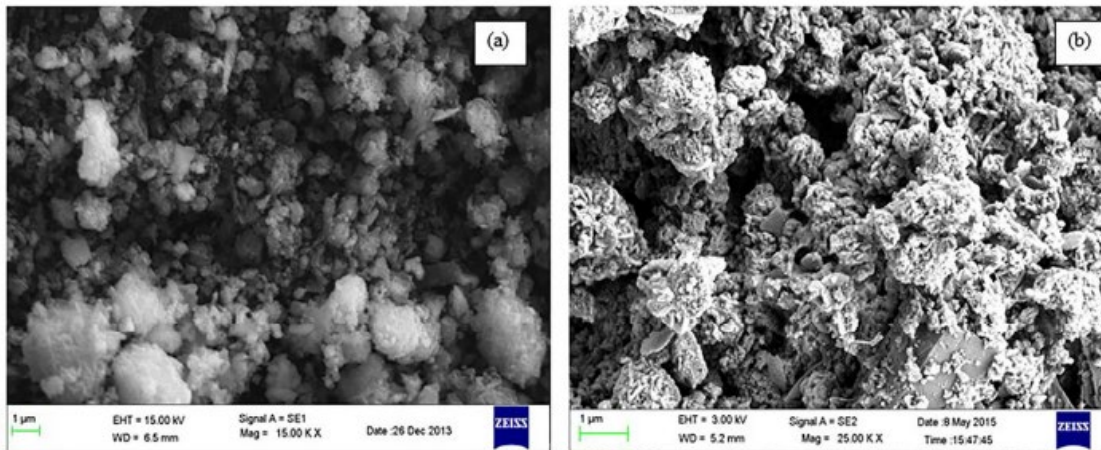
Πίνακας 16. Μέσες τιμές pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα και αλκαλικότητα για τους τρεις κύκλους ανθρακοποίησης (Sahu et al, 2021).

	Κύκλος 1	Κύκλος 2	Κύκλος 3
pH ανθρακοποίησης	6.81	6.49	6.33
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	4.91	2.36	1.4
Αλκαλικότητα (mg/L)	2583	834	178



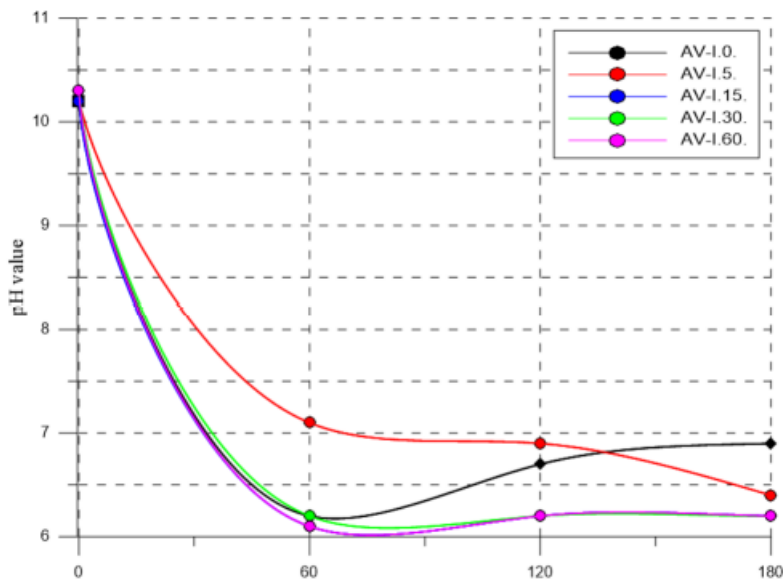
Εικόνα 33. Σχέση της αλκαλικότητας της ερυθράς ιλύος με τον χρόνο ανθρακοποίησης (Sahu et al, 2021).

Οι Revathy et al (2021) επιχείρησαν να μελετήσουν την άμεση ανθρακοποίηση μέσω Ινδικής ερυθράς λάσπης (RM) με CO₂ μέσω υγρής και ξηρής οδού. Η μέγιστη μείωση της συγκέντρωσης του CO₂ ήταν περίπου 18,5%, κάτι που αποδεικνύει την δέσμευση του από την ερυθρά ιλύ. Το ποσοστό αυτό επιτεύχθηκε σε συνθήκες υγρής ανθρακοποίησης και η δεσμευτική ικανότητα της ερυθράς ιλύος βρέθηκε να είναι 15,5 g CO₂/kg. Παράγοντες που επηρέασαν την δεσμευτική ικανότητα στην ξηρή διαδρομή ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, ενώ στην υγρή διαδρομή σημαντικές παράμετροι αποτέλεσαν η θερμοκρασία, η πίεση, η αναλογία υγρού προς στερεό (L/S) και ο χρόνος αντίδρασης. Η διαδικασία ενανθράκωσης αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) και μικροσκοπία ηλεκτρονίων σάρωσης (SEM) (Εικόνα 34) (Revathy et al, 2021).



Εικόνα 34. Εικόνα από μικροσκόπιο SEM όπου φαίνεται η ερυθρά ιλύς πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ανθρακοποίηση (Revathy et al, 2021).

Οι Mucsi et al (2021), χρησιμοποίησαν μηχανική ενεργοποίηση σε ερυθρά ιλύ από το Almásfüzitő Ουγγαρίας ως προ-επεξεργασία σε μια προσπάθεια αύξησης της ταχύτητας αντίδρασης και ενίσχυσης του ποσοστού δέσμευσης. Βρέθηκε ότι η μηχανική ενεργοποίηση μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα δέσμευσης CO₂ της κόκκινης λάσπης, αλλά οι παράμετροι της διαδικασίας πρέπει να βελτιστοποιηθούν. Η υψηλότερη ποσότητα CO₂ που δεσμεύτηκε στο μηχανικά ενεργοποιημένο δείγμα κόκκινης λάσπης 15 λεπτών με χρόνος αντίδρασης 180 λεπτά (Εικόνα 35) (Mucsi et al, 2021).



Εικόνα 35. Διακύμανση του pH ως απόδειξη της ανθρακοποίησης (Mucsi et al, 2021).

Οι Sanna et al (2014) περιέχουν στην μελέτη τους μια σύντομη περίληψη σχετικά με την εξουδετέρωση της ερυθράς ιλύος μέσω προσθήκης CO₂ για διάφορα απόβλητα που έχουν κριθεί ως κατάλληλα.

5.5.4. Ανάκτηση μετάλλων από ερυθρά ιλύ

Για τον προσδιορισμό της κατάλληλης οδού επεξεργασίας για την αποτελεσματική ανάκτηση μετάλλων, οι κόκκινες λάσπες ταξινομούνται σύμφωνα με:

- την αναλογία αλουμίνιας προς πυρίτιο (Al/Αναλογία Si),
- τον βαθμό σιδήρου (%) και
- το συνολικό ποσοστό σπάνιων γαιών (%)

Τα παγκόσμια δείγματα κόκκινης λάσπης διερευνώνται για την ανάκτηση μεταλλικών στοιχείων μέσω πολλών οδών επεξεργασίας που περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η υδρομεταλλουργεία, πυρομεταλλουργεία, και συνδυασμός των δύο. Η περίπλοκη συσχέτιση ορυκτολογικών φάσεων στην ερυθρά ιλύ απαγορεύει την ολική απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων, αποδίδοντας κατά συνέπεια χαμηλή καθαρότητα και ανάκτηση των προϊόντων. Κάποιες από τις διαδρομές επεξεργασίας που διερευνήθηκαν για ανάκτηση μετάλλων από κόκκινη λάσπη είναι (Agrawal and Dhawan, 2021):

1. Ανάκτηση αιματίτη ως φερρίτη/ιόντα μαγνητίτη και αλουμινίου διαλυμένα σε αλκαλικό διάλυμα λόγω του σχηματισμού υδατοδιαλυτού αργιλικού νατρίου.
2. Μείωση της τήξης ως πρώτο βήμα για τον σχηματισμό χυτοσιδήρου, και επεξεργασία της σκωρίας όπως η πυροσυσσωμάτωση σόδας, μέσω έκπλυσης με οξύ και χλωρίωσης του άνθρακα για ανάκτηση άλλων πολύτιμων φάσεων.
3. Ανθρακική αναγωγή ενσωματωμένη με θέρμανση μικροκυμάτων για την ταχεία αναγωγή του αιματίτη σε φερρίτη, μαγνητίτη και ιμηνίτη, ακολουθούμενη από συγκέντρωση σιδήρου χρησιμοποιώντας μαγνητικό διαχωριστή.
4. Επεξεργασία αλκαλίων, η οποία περιλαμβάνει πυροσυσσωμάτωση σόδας σε υψηλές θερμοκρασίες ακολουθούμενη από αλκαλική έκπλυση και μείωση μέσω ψήσιματος. Το πλούσιο σε μαγνητίτη συμπύκνωμα παράγεται με μαγνητικό διαχωρισμό του μειωμένου προϊόντος.

5. Ανάκτηση στοιχείων σπάνιων γαιών με την τεχνική θείωσης.

Η θερμική κατεργασία με οξύ περιλαμβάνει μια διαδικασία δύο σταδίων για το σχηματισμό θεικών αλάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μικρότερη διάρκεια ακολουθούμενη από διάλυση στο νερό. Η διαδικασία θείωσης – πύρωσης – έκπλυσης είναι μια διαδικασία τριών σταδίων με θείωση στους 100–140 °C με παρατεταμένη διάρκεια, ακολουθούμενη από ψήσιμο σε υψηλή θερμοκρασία και τέλος έκπλυση του νερού. Εκτός από αυτές τις διεργασίες, διερευνήθηκε και η άμεση έκπλυση με οξύ σε ορυκτά και οργανικά οξέα επίσης για τη διάλυση των μεταλλικών στοιχείων (Pepper et al., 2016; Borra et al., 2015). Το διάλυμα έκπλυσης που περιείχε ένα συνδυασμό μεταλλικών στοιχείων υποβλήθηκε σε επεξεργασία μέσω διαφόρων τεχνικών διαχωρισμού υγρού-υγρού όπως η ανταλλαγή ιόντων, η εκχύλιση με διαλύτη (DEHPA, Cyanex 272, Cyanex 301, Aliquat 336) και η διαδικασία κατακρήμνισης (οξαλικό οξύ) για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας υψηλής καθαρότητας όπως Sc_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 και RE-οξειδίο (Akcil et al, 2018). Μία εμπορευματοποιημένη διαδικασία για την πλήρη αξιοποίηση της ερυθράς ιλύς έχει ενσωματωθεί από την Καναδική εταιρεία καθαρής τεχνολογίας «Orbite Technologies Inc.», η οποία εφαρμόζει έκπλυση HCl υψηλής πίεσης που ακολουθείται από πολλαπλά βήματα επεξεργασίας για την ανάκτηση όλων των διαλυμένων μετάλλων σε μορφή οξειδίου Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 και οξείδια σπάνιων γαιών. Το οξύ που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας αναγεννιέται κατά τη διάρκεια της πύρωσης του χλωριούχου προϊόντος και μειώνει το συγκεκριμένο οξύ κατανάλωσης (Boudreault et al 2015). Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει έκπλυση κόκκινης λάσπης με διάλυμα HCl στους 150–170 °C, με αποτέλεσμα την διάλυση όλων των μεταλλικών στοιχείων εκτός του τιτανίου και του πυριτίου. Μετά το φιλτράρισμα, το διάλυμα έκπλυσης υποβλήθηκε σε επεξεργασία με αέριο ρεύμα HCl προκειμένου να καθιζήσει $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αυξάνοντας τη συγκέντρωση χλωρίου στο διάλυμα. Τα στραγγίσματα μετά την απομάκρυνση του αλουμινίου υδρολύονται στους 170–180 °C για να παράγουν Fe_2O_3 . Τα αλκαλιμέταλλα (Mg, Na, Ca) απομακρύνθηκαν στη συνέχεια με επεξεργασία HCl και ηλεκτρόλυση για την καθίζηση MgCl_2 και αλκαλικών υδροξειδίων. Η εκχύλιση με διαλύτη επεξεργάζεται το τελικό πλέγμα που περιέχει σπάνιες γαίες και γάλλιο για την παραγωγή οξειδίων σπάνιων γαιών υψηλής καθαρότητας. Η ανάκτηση μετάλλων από την παραπάνω διαδικασία αναφέρεται πάνω από 90%. Η διαδικασία είναι πολλά υποσχόμενη καθώς ανακτά όλες τις ορυκτές φάσεις

και παράγει προϊόντα με υψηλή καθαρότητα. Το μεγαλύτερο μέρος του οξέος που χρησιμοποιείται αναγεννιέται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η οποία καθιστά τη διαδικασία βιώσιμη.

5.5.4.1 Ανάκτηση Αλουμινίου

Οι υπολειμματικές τιμές αλουμινίου που συσσωρεύονται στην κόκκινη λάσπη βρίσκονται σε εύρος 13,2-22,6%, και εμφανίζονται κυρίως σε φάσεις γκιμπσίτη, μπεομίτη, αργιλοπυριτικού νατρίου (σοδαλίτης και κανκρινίτης) και αργλικού ασβεστίου. Οι διεργασίες που διερευνήθηκαν για την ανάκτηση αλουμινίου από την κόκκινη λάσπη περιλαμβάνουν την υδρομεταλλουργική (έκπλυση αλκαλίων/οξέων) και την πυρομεταλλουργική (σύντηξη σόδας/χλωρίωση άνθρακα). Η υδρομεταλλουργική προσέγγιση περιλαμβάνει ατμοσφαιρική/πεπιεσμένη έκπλυση αλκαλίων σε υψηλές θερμοκρασίες και όξινη έκπλυση.

Η πυρομεταλλουργική προσέγγιση για την ανάκτηση αλουμινίου από την κόκκινη λάσπη περιλαμβάνει πυροσυσσωμάτωση με σόδα (25–70 wt%) και ασβέστη (10–50%) σε υψηλή θερμοκρασία (1000–1050 °C) για να σχηματιστεί ένα υδατοδιαλυτό αργλικό νάτριο με έκπλυση σε νερό ή NaOH (1,5–2 M) στους 25–105 °C με αποτέλεσμα 76–90% διάλυση αλουμινίου (Meher et al. 2011, Liu et al. 2012). Οι τιμές του σιδήρου μπορούν να μειωθούν ταυτόχρονα με την προσθήκη ανθρακούχου υλικού και την ανάκτηση σιδηρομαγνητικών παραπροϊόντων (Kaußen and Friedrich, 2015).

Η διαδικασία χλωρίωσης άνθρακα είναι μια νέα διαδικασία για την ανάκτηση του αλουμινίου από σκωρία κόκκινης λάσπης. Η σκωρία πυρώθηκε για να αποσυνθέσει τα υδροξείδια σε οξείδια. Η φρυγμένη σκωρία αναμίχθηκε με άνθρακα (10-25%) και χλωρίωθηκε χρησιμοποιώντας αέριο χλώριο στους 600-1000 °C για να δημιουργήσει ένα αέριο ρεύμα $AlCl_3$, $FeCl_3$ και $TiCl_4$. Το αέριο ρεύμα συμπυκνώθηκε για να ληφθεί ένα στερεό προϊόν που διαχωρίστηκε σε προϊόν $AlCl_3$, $FeCl_3$ και $TiCl_4$ με σταδιακή κλασματική εξάχνωση στους 140-160 °C και 180-350 °C, αντίστοιχα. Το αέριο ρεύμα $AlCl_3$ μειώθηκε σε μεταλλικό αλουμίνιο με ηλεκτρόλυση (2,7–2,8 V, 600–850 °C). Επιπλέον, το προϊόν Fe_2O_3 και TiO_2 ανακτήθηκε με πύρωση (Gharda, 2013).

5.5.4.2 Ανάκτηση Σιδήρου

Ο σίδηρος είναι το κύριο συστατικό της κόκκινης λάσπης που βρίσκεται σε εύρος από 4,8–33,5%, και υπάρχει ως αιματίτης (7,4–44,5%) και γκαιτίτης (5–23%). Αρκετές τεχνικές όπως ο μαγνητικός διαχωρισμός, η ανθρακοθερμική αναγωγή, η έκπλυση οξέος, η μείωση της τήξης και η θερμική αναγωγή μικροκυμάτων άνθρακα έχουν αναπτυχθεί για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση φάσεων που φέρουν σίδηρο.

Η ανθρακοθερμική αναγωγή της κόκκινης λάσπης αξιολογήθηκε μέσω πολλών τεχνικών όπως η τήξη (Borgra et al., 2016b), η μείωση στα μικροκύματα (Agrawal et al., 2019), το ψήσιμο με εναιώρημα (Yuan et al., 2020) και η πυροσυσσωμάτωση (Zhu et al. al., 2012). Τα μικροκύματα χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή θέρμανσης κατά τη διάρκεια της ανθρακοθερμικής αναγωγής, καθώς προσφέρει ταχύτερη, ογκομετρική και επιλεκτική θέρμανση διηλεκτρικών ορυκτών όπως το οξειδίο του σιδήρου που υπάρχει στην κόκκινη λάσπη (Agrawal et al., 2018· Samouhos et al., 2013). Τα κρίσιμα χαρακτηριστικά της μείωσης μέσω μικροκυμάτων είναι ο σχηματισμός προϊόντος φερρίτη σε συγκριτικά μικρότερη διάρκεια και με καλύτερο εμπλουτισμό σιδήρου σε μειωμένο χρόνο και αναγωγική δόση από τη συμβατική ανθρακοθερμική αναγωγή (Agrawal et al., 2019). Η μείωση μέσω μικροκυμάτων βελτιώνει επίσης την αεριοποίηση του άνθρακα κατά τη θέρμανση, οδηγώντας σε καλύτερη χρήση του άνθρακα για μείωση (Agrawal and Dhawan, 2020a,b). Η κόκκινη λάσπη μετατρέπεται σε χυτοσίδηρο χρησιμοποιώντας τη διαδικασία τήξης. Η σύνθεση του αναγωγικού έχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό μείωσης (Liu and Naidu, 2014). Η διαδικασία τήξης είναι επίσης κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την παραγωγή χυτοσιδήρου

από ερυθρά ιλύ χρησιμοποιώντας περιστροφική εστία και ηλεκτρικούς φούρνους τόξου (Li et al., 2014a,b; Liu et al., 2013). Επιπλέον, άλλες πολύτιμες μεταλλικές φάσεις όπως $Al(OH)_3$, TiO_2 και σπάνιες γαίες αλληλεπιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες για να σχηματίσουν ανεπιθύμητες φάσεις στη σκωρία, οι οποίες απαιτούν πρόσθετη ενεργοβόρα επεξεργασία καθιστώντας τη συνολική διαδικασία οικονομικά ανέφικτη.

5.5.4..3 Ανάκτηση Τιτανίου

Το τιτάνιο υπάρχει κυρίως ως φάσεις Ανατασίου και Ρουτιλίου και η συγκέντρωση TiO_2 κυμαίνεται από 3,5–15,6% στην ερυθρά ιλύ. Αναφέρεται ότι το Ανατάσιο και το Ρουτίλιο είναι σταθερές φάσεις σε σύγκριση με άλλα ορυκτά που υπάρχουν στην κόκκινη λάσπη και απαιτούν υψηλότερη συγκέντρωση οξέος για διάλυση (Pepper et al., 2016).

Μια άλλη μελέτη διεξήγαγε ανθρακοθερμική επεξεργασία της ερυθράς ιλύος για ανάκτηση στοιχείων σιδήρου ως προϊόν μαγνητίτη και τιτανίου. Οι τιμές συγκεντρώθηκαν στη φάση ιμενίτη και ανατασίου (Agrawal et al., 2018). Η πιο πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την παραγωγή πλούσιων σε τιτάνιο υποπροϊόντων από κόκκινη λάσπη περιλαμβάνει τον προηγούμενο διαχωρισμό του αλουμινίου και των στοιχείων σιδήρου με συνδυασμό υδροηλεκτρικής και πυρικής επεξεργασίας.

5.5.4.4 Ανάκτηση Σκανδίου

Η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών στην κόκκινη λάσπη κυμαίνεται από 0,02-0,27%, ενώ οι πρωτογενείς σπάνιες γαίες που βρίσκονται στην κόκκινη λάσπη είναι το Λανθάνιο, το Δημήτριο, το Νεοδύμιο, το Πρασεοδύμιο, το Σκάνδιο και το Ύτριο. Η πιο κοινή προσέγγιση από αυτές που διερευνήθηκαν για την ανάκτηση σπάνιων γαιών περιλαμβάνει την έκπλυση με οξύ (HCl, H₂SO₄, HNO₃) αφού οι διαλυμένες σπάνιες γαίες από το στράγγισμα μπορούν να εκχυλιστούν επιλεκτικά μέσω ιοντοανταλλαγής, οργανικών διαλυτών και μεθόδων καθίζησης. Η επιλεκτική έκπλυση των REE από την κόκκινη λάσπη μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών όπου τα ιόντα REE σχηματίζουν ένα οργανικό σύμπλοκο, το οποίο μπορεί να διασπαστεί χρησιμοποιώντας όξινο διάλυμα. Με αυτήν την μέθοδο επιτεύχθηκε συνολική εκχύλιση των σπάνιων γαιών με ποσοστό 70-85% και διάλυση σιδήρου λιγότερο από 3% χρησιμοποιώντας ιοντικό υγρό δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλ)ιμίδιο του τιτανίου (HbetTf₂N) και HCl ως οξύ διάσπασης (Davris et al., 2016).

Η έκπλυση των σπάνιων γαιών απαιτεί συμπυκνωμένο οξύ και υψηλή θερμοκρασία, συν-διαλύοντας έτσι άλλα μέταλλα όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Το λειτουργικό κόστος αυξάνεται με τα πρόσθετα στάδια έκπλυσης για τον διαχωρισμό των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα. Κατά την μελέτη των Borra et al (2016) κόκκινη λάσπη τήχθηκε για να παραχθεί χυτοσίδηρος. Η σκωρία που προέκυψε ήταν εμπλουτισμένη με σπάνιες γαίες και εκπλύθηκε με οξύ για να ληφθεί διάλυμα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (Borra et al., 2016b). Αναφέρεται πως η διάλυση των σπάνιων γαιών μπορεί να βελτιωθεί με εφαρμογή προ-επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος χρησιμοποιώντας θέρμανση με μικροκύματα πριν από την όξινη έκπλυση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πόρων νανό-μεγέθους μεταξύ των υποσωματιδίων με αυξημένη επιφάνεια BET. Κατά τη διάρκεια της έκπλυσης, τα σωματίδια ρευστοποίησης

διεισδύουν μέσα από αυτούς τους νανό-πόρους και ενισχύουν τη διάλυση των σπάνιων γαιών (Reid et al., 2017).

Επίσης έχει διερευνηθεί η επιλεκτική διάλυση των σπάνιων γαιών ως θειικά άλατα σπανίων γαιών και η μετατροπή των άλλων θειικών μετάλλων σε αντίστοιχα οξείδια με ψήσιμο (Narayanan et al., 2018; Borra et al., 2016c). Τα υδατοδιαλυτά θειικά άλατα σπανίων γαιών αποσυντίθενται σε υψηλή θερμοκρασία (700–850 °C) σε σύγκριση με τα θειούχα άλατα σιδήρου, αλουμινίου και τιτανίου (340–540 °C), τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την επιλεκτική διάλυση σπάνιων γαιών στο νερό μέσω πύρωσης του δείγματος θειωμένης κόκκινης λάσπης στους 600–700 °C πριν από τη διαδικασία έκπλυσης νερού (Narayanan et al., 2018, Agrawal and Dhawan., 2021b).

Το σκάνδιο διαλύθηκε εν μέρει ως σύνθετο ανθρακικό σκάνδιο με ανθρακοποίηση χρησιμοποιώντας κορεσμένα καυσαέρια CO₂ από τον κλίβανο ψεκασμού (Pyagai et al., 2012). Η ανθρακοποίηση είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικού οξέος, το οποίο αντιδρά με το σκανδίου για να σχηματίσει διαλυτό ανθρακικό σκάνδιο, το οποίο καταβυθίζεται επιλεκτικά με υδρόλυση ως υδροξείδιο του σκανδίου σε pH ~ 8 (Pyagay et al., 2020). Η ανάκτηση σκανδίου με τη διαδικασία ανθρακοποίησης είναι μικρότερη από 30%. Ωστόσο, η διαδικασία περιλαμβάνει τη χρήση ρεύματος αερίων καυσαερίων, ένα απόβλητο της βιομηχανίας αλουμίνιας. Μια άλλη μελέτη ανέφερε ότι η ανθρακοποίηση της μηχανικά ενεργοποιημένης κόκκινης λάσπης υπό επεξεργασία με υπερήχους αύξησε την έκπλυση σκανδίου έως και 40% (Rychkov et al., 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η μεγάλη αύξηση της ζήτησης σε ενέργεια σήμερα έχει οδηγήσει σε υπερκατανάλωση των πρώτων υλών και ιδίως των ορυκτών πρώτων υλών, με άμεσο αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση των εκπομπών Ατθ στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η κατάσταση αναμένεται να χειροτερέψει καθώς η ενεργειακές ανάγκες της χώρας ολοένα και αυξάνονται. Για αυτόν τον λόγο, η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε νομοθεσίες και κανόνες προκειμένου να ληφθούν αποτελεσματικά μέτρα αντιμετώπισης τα οποία αποσκοπούν σε άμεση μείωση των εγχώριων εκπομπών Ατθ, αύξηση της ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. Έτσι, πολλοί ερευνητές ανά τον κόσμο μελέτησαν διάφορους τρόπους για την γρήγορη, μόνιμη και αποτελεσματική αποσυμφόρηση της ατμόσφαιρας από τους αέριους ρύπους και κυρίως από το CO₂. Μια από τις δημοφιλέστερες πρακτικές που ερευνώνται ακόμα είναι η μέθοδος CCS (Carbon Capture Storage), που αποτελεί μια νέα τεχνολογία κατά την οποία το ατμοσφαιρικό CO₂ δεσμεύεται από την πηγή της ρύπανσης και αποθηκεύεται σε κατάλληλες φυσικές δομές και υλικά. Η πρακτική αυτή όμως εγκυμονεί μεγάλους περιβαλλοντικούς κινδύνους καθώς η οποιαδήποτε διαρροή θα μπορούσε να αποβεί καταστρεπτική. Με στόχο την ελαχιστοποίηση αυτού του κινδύνου, η επιστημονική κοινότητα πρότεινε την αποθήκευση του δεσμευόμενου CO₂ σε υλικά πλούσια σε Mg και Ca, προκειμένου να καθιζάνουν ανθρακικά ορυκτά, εγκλωβίζοντας το CO₂ στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Έτσι, ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος ρύπανσης και σχηματίζονται νέα υλικά που βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία. Η ορυκτοποίηση με χρήση CO₂ διεξάγεται με δύο τρόπους: την υπόγεια έκχυση (in-situ) σε φυσικές δομές όπως τα υπερμαφικά πετρώματα και την επιφανειακή εκμετάλλευση (ex-situ) μέσω βιομηχανικών αποβλήτων (όπως η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς). Μέχρι στιγμής, η προσοχή της ερευνητικής κοινότητας επικεντρώνεται στην υπόγεια έκχυση, λόγω της επιτυχίας του έργου CarbFix το 2016 στην Ισλανδία, όμως η μέθοδος έχει κριθεί ως ασύμφορη για μικρής κλίμακας έργα. Η Ελλάδα, αποτελεί μια ιδιαίτερη χώρα αφού ακόμη πλήττεται από την μακροχρόνια οικονομική κρίση και

οι επενδύσεις είναι πολύ περιορισμένες. Τα παραπάνω, δυσχεραίνουν τις συνθήκες και τις προοπτικές για την κατασκευή ενός τέτοιου έργου μεγάλης κλίμακας. Παρά τα όσα αναφέρθηκαν, η Ελλάδα παραμένει μια χώρα με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και με αυξημένες εκπομπές CO₂, πράγμα που σημαίνει πως η εύρεση μιας οδού μείωσης των εκπομπών αποτελεί μονόδρομο.

Όπως προαναφέρθηκε, η Ελλάδα όντας μια μικρή αλλά βιομηχανοποιημένη χώρα, χαρακτηρίζεται και από έντονα προβλήματα διαχείρισης των βιομηχανικών της αποβλήτων. Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές, πως μια λύση που συνδυάζει ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών CO₂ και της απορριπτόμενης ποσότητας βιομηχανικών αποβλήτων, θα ήταν ιδανική. Όπως προαναφέρθηκε οι περιοχές της χώρας με τις μεγαλύτερες εκπομπές CO₂ αποτελούν η βορειοδυτική Ελλάδα, λόγω των λιγνιτικών μονάδων παραγωγής ενέργειας και η Βοιωτία λόγω των εγκαταστάσεων παραγωγής βωξίτη. Η έρευνα που έχει διεξαχθεί σχετικά με την χρήση CO₂ για την εξουδετέρωση και διαχείριση αυτών των αποβλήτων στην Ελλάδα είναι μικρή σε σύγκριση με το εξωτερικό. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα διάφορα υλικά που έχουν κριθεί ως κατάλληλα για την εφαρμογή της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα αναφέρθηκαν οι σκωρίες χάλυβα και υψικαμίνου, τα απόβλητα τσιμέντου, η απόβλητη γύψος και η ιπτάμενη τέφρα με την ερυθρά ιλύς ως απόβλητα βιομηχανιών με τις μεγαλύτερες εκπομπές. Δόθηκε περισσότερη προσοχή στην περίπτωση της ερυθράς ιλύος καθώς χαρακτηρίζεται από την δυνατότητα ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων και σπάνιων μετάλλων.

Επίσης, χώρες με μεγάλη παραγωγή βωξίτη όπως η Ινδία, η Κίνα και η Ρωσία έχουν διεξάγει εκτενείς πειραματικές έρευνες σχετικά με την εξουδετέρωση της ερυθράς ιλύος με προσθήκη CO₂, επομένως υπάρχει πληθώρα δεδομένων που μπορούν να αξιοποιηθούν για την αξιολόγηση της μεθόδου.

Στο πλαίσιο αυτό, μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση 173 επιστημονικών δημοσιεύσεων και σύγκριση της απόδοσης ανθρακοποίησης τους προέκυψε πως η αποθήκευση CO₂ στα βιομηχανικά απόβλητα είναι όχι μόνο εφικτή, αλλά και πολύ πιο αποτελεσματική λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους όπως το μικρό μέγεθος κόκκων και η αυξημένη αντιδραστικότητα τους. Από τα παραπάνω προκύπτει πως η προ-επεξεργασία τους δεν είναι απαραίτητη, ενώ επιτυγχάνεται η ασφαλή και

μόνιμη αποθήκευση του CO₂. Παράλληλα, μετά την βιβλιογραφική ανασκόπηση βρέθηκε πως τα προϊόντα της ανθρακοποίησης ορυκτών με προσθήκη CO₂ βρίσκουν χρήση σε νέες εφαρμογές δημιουργώντας νέες ευκαιρίες αξιοποίησης τους σε μεγάλο εύρος εφαρμογών. Με περεταίρω έρευνα, διαπιστώθηκε πως υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης μεταλλικών στοιχείων και σπάνιων γαιών από την ερυθρά ιλύ, μετά το βήμα εξουδετέρωσης της με CO₂.

Έτσι, συμπεραίνεται πως η ανθρακική ορυκτοποίηση με προσθήκη CO₂ σε βιομηχανικά απόβλητα, μπορεί να μειώσει το ανασταλτικό κόστος από το οποίο χαρακτηρίζεται μέσω της αποφυγής προ-επεξεργασίας, της περεταίρω επεξεργασίας τους για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων και σπάνιων γαιών και της εκ νέου χρήσης των προϊόντων σε άλλες εφαρμογές. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται νέα έσοδα, προωθείται η ανακύκλωση και η κυκλική οικονομία και ταυτόχρονα δημιουργούνται ευκαιρίες βιομηχανικής συμβίωσης, αυξάνοντας τα έσοδα ακόμη περισσότερο.

6.2. SWOT ανάλυση

Η ανάλυση SWOT πρόκειται να βοηθήσει στην αξιολόγηση της μεθόδου αποθήκευσης CO₂ αναδεικνύοντας τα δυνατά και αδύνατα σημεία της καθώς και τις ευκαιρίες και απειλές που χαρακτηρίζουν το περιβάλλον δραστηριοποίησης. Έτσι, τα δυνατά σημεία, θα μπορούσαν να αποτελέσουν πόλο επένδυσης, ενώ η γνωστοποίηση και μόνο των αδύνατων σημείων θα βοηθήσει στην χάραξη στρατηγικής για την αντιμετώπισή τους. Ο εντοπισμός ευκαιριών και απειλών είναι επίσης ζωτικής σημασίας καθώς θα βοηθήσει τις εταιρείες δραστηριοποίησης να εκμεταλλευτούν την κάθε ευκαιρία για επέκταση αλλά και να προφυλαχτούν από απειλές του περιβάλλοντος στο οποίο δραστηριοποιούνται.

Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται στην εικόνα 36, δυνατά σημεία της τεχνικής ανθρακοποίησης ορυκτός μέσω προσθήκης CO₂ αποτελούν το μεγάλο εύρος υλικών που έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί ως κατάλληλα, πράγμα που επιτρέπει την υιοθέτηση της διεργασίας από πολλές βιομηχανίες ανά τον κόσμο. Η αποδεδειγμένη δέσμευση CO₂ καθώς και η μόνιμη και ασφαλής αποθήκευση του στα ορυκτά είναι επίσης από τα

βασικότερα δυνατά σημεία της διεργασίας. Η μεγάλη και εύκολη διαθεσιμότητα των βιομηχανικών αυτών αποβλήτων αποτελεί επίσης ένα αξιοσημείωτο δυνατό σημείο. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, τα υλικά αυτά όντας βιομηχανικά απόβλητα διαθέτουν ήδη μικρό μέγεθος κόκκων που αυξάνει την η προ-επεξεργασία πριν την εφαρμογή της μεθόδου δεν είναι απαραίτητη, μειώνοντας παράλληλα το κόστος του συνόλου της διεργασίας. Ένα ακόμη δυνατό σημείο αποτελεί το γεγονός πως τα υλικά αυτά έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών και έτσι έχουν χαραχτεί ποικίλοι οδοί επεξεργασίας.

Ένα πολύ σημαντικό αδύναμο σημείο της διεργασίας ανθρακοποίησης μέσω βιομηχανικών αποβλήτων αποτελεί το γεγονός πως η σύσταση κάποιων υλικών εξαρτάται από την γεωλογία της περιοχής στην οποία βρίσκονται και από τον τρόπο επεξεργασίας του υλικού πριν γίνει απόβλητο, κάτι το οποίο καθορίζεται από την εκάστοτε βιομηχανία. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δυσκολία σύγκρισης και αξιολόγησης των αποβλήτων αυτών σχετικά με την απόδοση τους στην ανθρακοποίηση. Έτσι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα απαιτητική αφού οι ανάγκες και οι δυνατότητες της κάθε εταιρίας διαφέρουν. Επιπλέον, κάποιες διεργασίες επεξεργασίας περιλαμβάνουν την χρήση οξέων τα οποία είναι ακριβά και δημιουργούν πρόσθετα απόβλητα που χρήζουν νέα επεξεργασία και αυξημένα κόστη.

Κάποιες από τις σημαντικότερες ευκαιρίες που παρουσιάζονται στην διεργασία ανθρακοποίησης ορυκτών είναι η μείωση αέριων εκπομπών CO₂ και η συνεισφορά στην απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα, σύμφωνα με τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Μια επίσης πολύ σημαντική ευκαιρία που παρουσιάζεται αποτελεί ο εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης των βιομηχανικών αποβλήτων που συνδυάζει μείωση των αέριων εκπομπών και ταυτόχρονη διαχείριση των αποβλήτων αυτών. Επιπλέον, με την εφαρμογή της μεθόδου κάποια από αυτά τα υλικά βρίσκουν χρήση σε άλλες εφαρμογές η μπορούν να αποτελέσουν προϊόντα προστιθέμενης αξίας ως πηγές νέων υλικών. Για παράδειγμα η ερυθρά ιλύς αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά παραδείγματα αφού είναι κατάλληλη για ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών αλλά παρουσιάζει και την ευκαιρία ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων και σπάνιων γαιών, πράγμα που μπορεί να παίξει καθοριστικό ρόλο στην βιωσιμότητα της διαδικασίας επεξεργασίας της. Παράλληλα, με αυτόν τον τρόπο προωθείται η κυκλική οικονομία αλλά δημιουργούνται

και ευκαιρίες βιομηχανικής συμβίωσης αυξάνοντας τα έσοδα και μειώνοντας το κόστος της διεργασίας.

Μια από τις βασικότερες απειλές που εντοπίζονται στο περιβάλλον δραστηριοποίησης αποτελούν τα κόστη που χαρακτηρίζουν την διαδικασία. Όπως προαναφέρθηκε, η Ελλάδα βιώνει ακόμη συνέπειες της μακροχρόνιας οικονομικής κρίσης που την πλήττει. Έτσι οι επενδύσεις χαρακτηρίζονται από αυξημένο ρίσκο, το οποίο ελάχιστοι είναι διατεθειμένοι να πάρουν, αφού η οικονομία της χώρας δεν έχει ακόμη σταθεροποιηθεί. Η δεύτερη μεγάλη απειλή που εντοπίζεται είναι η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την διεξαγωγή της μεθόδου, κάτι που μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα στην υιοθέτηση της μεθόδου λόγω της ενεργειακής κρίσης που διανύει η χώρα.

Δυνατά σημεία	Αδύνατα σημεία
<ul style="list-style-type: none"> Μεγάλο εύρος υλικών που έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί ως κατάλληλα Αποδεδειγμένη δέσμευση CO₂ Μόνιμη και ασφαλής αποθήκευση CO₂ Μεγάλη και εύκολη διαθεσιμότητα των βιομηχανικών αποβλήτων Δεν είναι απαραίτητη η προ-επεξεργασία πριν την εφαρμογή της μεθόδου Συγκέντρωση του ενδιαφέροντος πολλών ερευνητών, πολλοί οδοί επεξεργασίας. 	<ul style="list-style-type: none"> Διαφοροποίηση της σύστασης κάποιων υλικών ανάλογα με την γεωλογία της περιοχής και τον τρόπο επεξεργασίας του υλικού πριν γίνει απόβλητο Δυσκολία σύγκρισης και αξιολόγησης της απόδοσης των αποβλήτων στην ανθρακοποίηση Η επιλογή της κατάλληλης οδού επεξεργασίας μπορεί να αποβεί δύσκολη λόγω της διαφορετικότητας των αναγκών και των δυνατοτήτων της εκάστοτε εταιρίας Κάποιες διεργασίες επεξεργασίας περιλαμβάνουν χρήση ακριβών οξέων που δημιουργούν πρόσθετα απόβλητα και αυξημένα κόστη.
Ευκαιρίες	Απειλές
<ul style="list-style-type: none"> Μείωση αέριων εκπομπών CO₂ και συνεισφορά στην απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα Συνδυασμός μείωσης των αέριων εκπομπών και ταυτόχρονη διαχείριση των αποβλήτων Δυνατότητα χρήσης των υλικών σε άλλες εφαρμογές Μετατροπή των αποβλήτων σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας ως πηγές νέων υλικών. Πρώθηση της κυκλικής οικονομίας Πρώθηση της βιομηχανικής συμβίωσης Ευκαιρίες αύξησης των εσόδων 	<ul style="list-style-type: none"> Οικονομική κατάσταση της Ελλάδας Αυξημένο ρίσκο στις επενδύσεις Μεγάλη κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται σε πλαίσιο διεθνούς ενεργειακής κρίσης

Εικόνα 36. Ανάλυση SWOT

6.3 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με της μελέτες που ερευνηθήκαν κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, η μέθοδος ανθρακικής ορυκτοποίησης με προσθήκη CO₂ είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί στην Ελλάδα από άποψη διαθεσιμότητας των υλικών. Πολλά από τα φυσικά υλικά και βιομηχανικά απόβλητα που είναι απαραίτητα για την πραγματοποίηση της μεθόδου είναι διαθέσιμα. Τα σημαντικότερα που αναλύθηκαν σε αυτήν την εργασία είναι οι σκωρίες χάλυβα και υψικαμίνου, τα απόβλητα τσιμέντου, η απόβλητη γύψος καθώς και η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς. Τα τελευταία δύο αναλύθηκαν περισσότερο καθώς αποτελούν τις κύριες πηγές εκπομπών CO₂ στην Ελλάδα, με την ερυθρά ιλύ να πρωταγωνιστεί εκ των δύο αφού παρέχει την δυνατότητα ανάκτησης πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων που μπορούν να προσφέρουν στρατηγικό πλεονέκτημα στα έθνη που εκμεταλλεύονται τους πόρους.

Σχετικά με την ανάκτηση πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων από την ερυθρά ιλύ τα κύρια προβλήματα που σχετίζονται με την κόκκινη λάσπη είναι η σύνθεση της ορυκτολογίας της, η υψηλή αλκαλικότητα, η περιεκτικότητα σε υγρασία και τα συσχετιζόμενα ορυκτά αργίλου. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση για την κόκκινη λάσπη δείχνει ότι η απόδοση ανάκτησης μετάλλου ποικίλλει ευρέως σε διαφορετικά δείγματα κόκκινης λάσπης και οι κατάλληλες οδοί επεξεργασίας μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τη σύνθεση της. Η διαδικασία ανάκτησης αποτελεί μια έντονα ενεργοβόρα διαδικασία, για αυτόν τον λόγο η ιδανική διαδικασία αξιοποίησης κόκκινης λάσπης θα πρέπει να διαχωρίζει αποτελεσματικά τα χημικά συνδεδεμένα ορυκτά, διασφαλίζοντας παράλληλα ελάχιστη παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων και κατανάλωση ενέργειας. Επίσης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, θα πρέπει να είναι σε θέση να προσφέρει ανάκτηση όσο το δυνατόν περισσότερων μεταλλικών στοιχείων, εάν όχι όλων, σε αντίθεση των διαδικασιών ανάκτησης ενός μετάλλου που ερευνούνταν μέχρι πρόσφατα. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται τα οξέα που απαιτούνται, και τα αντίστοιχα δυσκόλως διαχωρίσιμα απόβλητα τους, ενώ παράλληλα αξιοποιούνται το σύνολο των μεταλλικών στοιχείων.

Η αλληλένδετη ορυκτολογία της κόκκινης λάσπης μπορεί να αποδυναμωθεί με την εκμετάλλευση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των συστατικών ορυκτών όπως οι διηλεκτρικές, μηχανικές, χημικές και θερμικές ιδιότητες τους προκειμένου να

προκληθούν ενδοκοκκώδεις τάσεις που αποδυναμώνουν τους δεσμούς. Αρκετές μεταλλουργικές έρευνες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα απόβλητα κόκκινης λάσπης έχουν αξία με τη μορφή μεταλλευμάτων σιδήρου χαμηλής ποιότητας, μεταλλευμάτων ιμηνίτη/ρουτιλίου, μεταλλευμάτων σπάνιων γαιών και υπολειμματικής πηγής αλουμινίου.

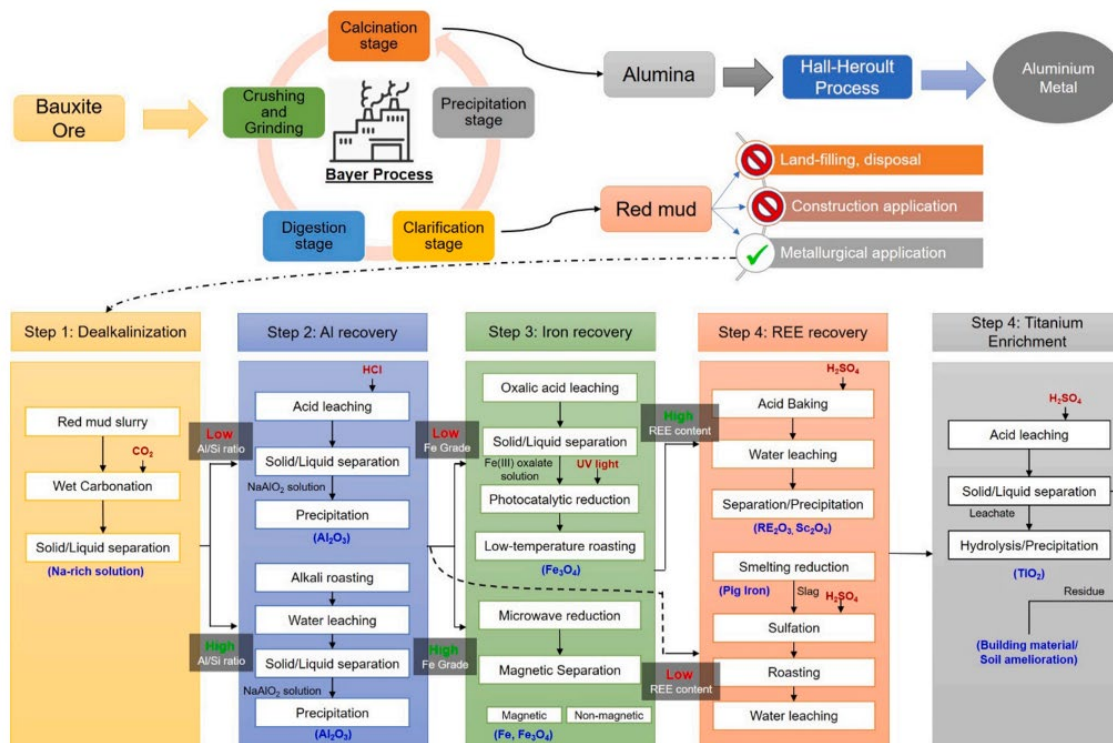
Το σίδηρο που υπάρχει στην κόκκινη λάσπη μπορεί να ανακτηθεί με μαγνητικό διαχωρισμό ως συμπύκνωμα αιματίτη/γκαιτίτη, με αναγωγή με υδατάνθρακες με άλατα νατρίου για παραγωγή μαγνητίτη ή φερρίτη, με τήξη χυτοσιδήρου και σκωρίας ή ιόντα σιδήρου διαλυμένα σε όξινα μέσα. Η διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού όμως δείχνει μια κακή απόδοση του συμπυκνώματος. Η διαδικασία της ανθρακοθερμικής μείωσης έδειξε ποσοστό ανάκτησης που έφτασε σχεδόν το 90% του σιδήρου από την ερυθρά ιλύ, ενώ η θέρμανση με μικροκύματα έδειξε πως μπορεί να βελτιώσει τη χρήση άνθρακα, να μειώσει τη διάρκεια της διαδικασίας και να ενισχύσει τη μείωση του σιδήρου σε σύγκριση με το συμβατικό ψήσιμο. Το οξαλικό οξύ παρέχει καλύτερη εκλεκτικότητα για τη διάλυση του σιδήρου στην κόκκινη λάσπη και το προϊόν μαγνητίτη υψηλής καθαρότητας μπορεί να ληφθεί με φωτοχημική μείωση στο υπεριώδες φως ή προσθήκη φερρίτη που ακολουθείται από φρύξη (Agrawal and Dhawan, 2021).

Σύμφωνα με την ανασκόπηση των Agrawal και Dhawan, στις μελέτες ανάκτησης που διεκπεραιώθηκαν, το σκάνδιο συνέβαλε στη μέγιστη οικονομική αξία που ανακτήθηκε και συσχετίστηκε με το ανατάσιο, τον αιματίτη, τον γαιτίτη και το αργιλοπυριτικό ορυκτό πλέγμα με τη φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης στο ορυκτό ξενιστή. Το σκάνδιο συνήθως προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων που απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία Bayer ή αντικαθιστά ισόμορφα τα μεταλλικά ιόντα με παρόμοιες ιοντικές ακτίνες όπως Fe^{3+} και Ti^{4+} . Τα στοιχεία σπάνιων γαιών, συμπεριλαμβανομένου του σκανδίου, ανακτώνται συνήθως με απευθείας έκπλυση σε οξέα/ιονικό υγρό που ακολουθείται από εκχύλιση με διαλύτη. Η επιλεκτική διάλυση των σπάνιων γαιών από την κόκκινη λάσπη επιτεύχθηκε με τη χρήση διεργασίας θείωσης – πύρωσης - έκπλυσης, δίνοντας όξινο διάλυμα που περιέχει ιόντα σπάνιων γαιών που μπορούν να ανακτηθούν επιλεκτικά από εκχυλίσεις διαλύτη. Η διαδικασία ενανθράκωσης διαλύει το σκάνδιο ως ανθρακικό σκάνδιο, το οποίο κατακρημνίζεται για να ληφθεί συμπύκνωμα σκανδίου. Το συμπύκνωμα θειώνεται περαιτέρω και καταβυθίζεται επιλεκτικά ως σύμπλοκο θειικού

Αμμώνιου σκανδίου ($\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$), το οποίο παρέχει μεγάλο συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ σκανδίου και άλλων μεταλλικών ιόντων.

6.4 Προτάσεις

Όπως προέκυψε από τα παραπάνω, προκειμένου η διεργασία ανθρακοποίησης με προσθήκη CO_2 να γίνει βιώσιμη είναι απαραίτητο να μειωθεί το κόστος της. Ένας από αυτούς τους τρόπους είναι η δημιουργία εσόδων μέσω της μετατροπής του αποβλήτου σε νέο προϊόν προστιθέμενης αξίας. Η ερυθρά ιλύς παρέχει αυτήν την δυνατότητα μέσω της δυνατότητας ανάκτησης μετάλλων και σπάνιων γαιών. Όπως διαπιστώθηκε όμως η διεργασία αυτή είναι ενεργοβόρα και περιλαμβάνει πολλά οξέα που δημιουργούν χημικά απόβλητα. Έτσι με βάση τη βιβλιογραφία και σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση των Agrawal και Dhawan, προτείνεται μια ολοκληρωμένη οδός επεξεργασίας για την αποτελεσματική και οικονομική ανάκτηση των πολύτιμων ορυκτών από βιομηχανικά απόβλητα με χρήση CO_2 χρησιμοποιώντας για παράδειγμα την ερυθρά ιλύ. Η πλήρης διαδικασία εξόρυξης μετάλλων περιλαμβάνει τέσσερα ολοκληρωμένα στάδια (Εικόνα 37).



Εικόνα 37. Προτεινόμενο διάγραμμα για πολλαπλή ανάκτηση μετάλλων από ερυθρά ιλύ (Agrawal and Dhawan, 2021).

Πρώτο βήμα της διαδικασίας αποτελεί η εξουδετέρωση της ερυθράς ιλύος μέσω προσθήκης CO_2 και της καθίζησης ανθρακικών ορυκτών. Έτσι το CO_2 , αποθηκεύεται μόνιμα στο κρυσταλλικό πλέγμα της ερυθράς ιλύος, χωρίς να αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον. Παράλληλα, με την προσθήκη CO_2 διασπώνται οι φάσεις σοδαλίτη/κανκρινίτη και απελευθερώνονται αλκάλια και αλουμίνιο. Στο δεύτερο στάδιο, η ερυθρά ιλύς υποβάλλεται σε επεξεργασία για αφαίρεση αλουμινίου είτε με έκπλυση με οξύ χαμηλής αναλογίας Al/Si ή με την διαδικασία πύρωσης αλκαλίων – έκπλυσης νερού για λάσπες υψηλής αναλογίας Al/Si . Το υπόλειμμα μετά την απομάκρυνση της αλουμίνης υποβάλλεται σε επεξεργασία είτε με έκπλυση οξαλικού οξέος σε περίπτωση υπολειμμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe είτε με μείωση μέσω μικροκυμάτων/τήξης για υπολείμματα υψηλής ποιότητας Fe . Το σκάνδιο και οι σπάνιες γαίες που υπάρχουν στη ερυθρά ιλύ με υψηλή περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες μπορούν να ανακτηθούν χρησιμοποιώντας πύρωση με θειικό οξύ, ενώ η χαμηλή συγκέντρωση REE μπορεί να εμπλουτιστεί σε σκωρία μέσω τήξης ακολουθούμενη από τη διαδικασία θείωσης-πύρωσης- έκπλυσης της σκωρίας κόκκινης λάσπης. Το τελικό υπόλειμμα που

λαμβάνεται μετά την ανάκτηση σπάνιων γαιών εμπλουτίζεται με TiO_2 και μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία μέσω έκπλυσης με θειικό οξύ.

Βιβλιογραφία

- Abhilash, S. S., Meshram, P., Pandey, B. D., Behera, P. K., & Satpathy, B. K. (2014, November). *Red Mud: a secondary resource for rare earth elements. In International bauxite, alumina and aluminium symposium, The IBAAS Binder (Vol. 3, pp. 148-162).*
- Administration NOAA. Earth System Research Laboratory. NOAA-ESRL. (2020). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. (2020-11-09).
- EA. *Key world energy statistics 2018. International Energy Agency Paris. 2019.*
- Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Markopoulos, C.h., (2008). *Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. J. Hazard. Mater. 157 (2-3), 579-586.*
- Agrawal, S., Rayapudi, V., Dhawan, N., (2019). *Comparison of microwave and conventional carbothermal reduction of red mud for recovery of iron values. Miner. Eng. 132, 202-210.*
- Agrawal, S., & Dhawan, N. (2021). *Evaluation of red mud as a polymetallic source-A review. Minerals Engineering, 171, 107084.*
- Agrawal, S., Rayapudi, V., Dhawan, N., (2018). *Microwave reduction of red mud for recovery of iron values. J. Sustainable Metall. 4 (4), 427-436.*
- Akcil, A., Akhmadiyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, Meshram, P., (2018). *Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 39 (3), 145-151.*
- Arvanitis, A., Koutsovitis, P., Koukouzas, N., Tyrologou, P., Karapanos, D., Karkalis, C., & Pomonis, P. (2020). *Potential Sites for Underground Energy and CO2 Storage in Greece: A Geological and Petrological Approach. Energies, 13(11), 2707.*
- Bachmann, O.; Deering, C.D.; Ruprecht, J.S.; Huber, C.; Skopelitis, A.; Schnyder, C. (2012) *Evolution of silicic magmas in the Kos-Nisyros volcanic center, Greece: A petrological cycle associated with caldera collapse. Contrib. Miner. Petrol., 163, 15-166. [CrossRef]*
- Balomenos, E. (2018) *Bauxite Residue Handling Practice and Valorisation research in Aluminium of Greece. rep. Athens: Mytilineos S.A.*
- Balomenos, Efthymios, Lenz, Markus, (2018). *Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. J. Chem. Technol. Biotechnol. 93 (9), 2498-2510.*
- Balomenos, E., Panias, D., Paspaliaris, I., (2011). *Energy and exergy analysis of the primary aluminum production processes: a review on current and future sustainability. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 32 (2), 69-89.*
- Bang J.H., Lee S.W., Jeon C., Park S., Song K., Jo W., (2016) *Leaching of metal ions from blast furnace slag by using aqua regia for CO2 mineralization, Energies 9 996*
- Bao W., Li H., Zhang Y.i., (2010) *Selective Leaching of Steelmaking Slag for Indirect CO2 Mineral Sequestration, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (5) 2055-2063, https://doi.org/10.1021/ie801850s.*
- Barescut, J. C., Gariel, J. C., Péres, J. M., Papatheodorou, G., Papaefthymiou, H., Maratou, A., & Ferentinos, G. (2005). *Natural radionuclides in bauxitic tailings (red-mud) in the Gulf of Corinth, Greece. Radioprotection, 40(S1), S549-S555.*
- Baziotis, I.; Economou-Eliopoulos, M.; Asimow, P.D. (2017) *Ultramafic lavas and high-Mg basaltic dykes from the Othris ophiolite complex, Greece. Lithos, 288-289, 231-247. [CrossRef]*
- Bento, N.I., Santos, P.S.C., de Souza, T.E., Oliveira, L.C.A., Castro, C.S., 2016. *Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. J. Hazard. Mater. 314, 304-311.*
- Bobicki, E. R., Liu, Q., Xu, Z., & Zeng, H. (2012). *Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. Progress in Energy and Combustion Science, 38(2), 302-320.*
- Bonev, N.; Marchev, P.; Moritz, R. (2015) *Collings, D. Jurassic subduction zone tectonics of the Rhodope Massif in the Thrace region (NE Greece) as revealed by new U-Pb and 40Ar/39Ar geochronology of the Evros ophiolite and high-grade basement rocks. Gondwana Res., 27, 760-775. [CrossRef]*
- Bonev, N.; Dilec, Y.; Hanchar, J.M.; Bogdanov, K.; Klain, L. (2012) *Nd-Sr-Pb isotopic composition and mantle sources of Triassic rift units in the Serbo-Macedonian and the western Rhodope massifs (Bulgaria-Greece). Geol. Mag., 149, 146-152. [CrossRef]*
- Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., (2015). *Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). Miner. Eng. 76, 20-27.*
- Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). *Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review. Journal of Sustainable Metallurgy, 2(4), 365-386.*
- Bonomi, C., Giannopoulou, I., Panias, D., 2017. *Correlation of scandium and titanium during leaching of bauxite residue (red mud) by an imidazolium ionic liquid. In: Balomenos, E., Marinos, D. (Eds.), Book of Abstracts. Presented at the 2nd Conference on European Rare Earth Resources, Heliotopos Conferences Ltd., Santorini, Greece, 28-31 May 2017, pp. 182-184.*
- Boudreault, R., Forni`ere, J., Primeus, D., Labreck-Gilbert, M., (2015). *Process to Treat Red Mud. United States Patent.*
- Charalampides, G., Vatalis, K. I., Platias, S., & Karayannis, V. (2014). *The Contribution of Industrial Minerals to Sustainable Recovery of Greek Economy. Procedia Economics and Finance, 14, 128-136.*
- Chang E.-E., S.-Y. Pan, Y.-H. Chen, H.-W. Chu, C.-F. Wang, P.-C. Chiang, (2011) *CO2 sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor, Journal of Hazardous Materials 195 107-114, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.006.*

Chiang W., Santos R.M., Elsen J., Meesschaert B., J.A. Martens, Van Gerven T., (2014) *Towards zero-waste mineral carbon sequestration via two-way valorization of ironmaking slag*, *Chemical Engineering Journal* 249 260–269, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.104>.

Choate, W.T., Green, J.A., (2003). *US Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities*. US Department of Energy, *Energy Efficiency and Renewable Energy*.

Chu G., Li C., Liu W., Zhang G., Yue H., B. Liang, Y.e. Wang, D. Luo, (2019) *Facile and cost-efficient indirect carbonation of blast furnace slag with multiple high value-added products through a completely wet process*, *Energy* 166 1314–1322, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.128>.

Coppola, A., Scala, F., & Azadi, M. (2022). *Direct Dry Carbonation of Mining and Industrial Wastes in a Fluidized Bed for Offsetting Carbon Emissions*. *Processes*, 10(3), 582.

Das, B., & Mohanty, K. (2019). *A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud*. *Renewable Energy*, 143, 1791–1811.

Davris, P., Balomenos, E., Panias, D., Paspaliaris, I., 2016. *Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid*. *Hydrometallurgy* 164, 125–135.

Dri M., Sanna A., Maroto-Valer M.M., (2013) *Dissolution of steel slag and recycled concrete aggregate in ammonium bisulphate for CO₂ mineral carbonation*, *Fuel Processing Technology* 113 114–122, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.034>.

Economou-Eliopoulos, M.; Vacondios, I. (1995) *Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece*. *Chem. Geol.*, 122, 99–108. [CrossRef]

Eloneva S., Said A., Fogelholm C.-J., Zevenhoven R., (2012) *Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate*, *Applied Energy* 90 (1) 329–334, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.045>.

Eloneva S., Teir, J. Salminen, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, (2008) *Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag*, *Energy* 33 (9) 1461–1467, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.05.003>.

European Council (2022) *Council of the European Union Climate change: What the EU is doing*. Available at: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/climate-change/> (Accessed: October 20, 2022).

Galina, N. R., Arce, G. L., & Ávila, I. (2019). *Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: data analysis and relevance of the theme*. *Minerals Engineering*, 142, 105879.

Gartzos, E.; Dietrich, V.J.; Migiros, G.; Serelis, K.; Lymperopoulou, T. (2009) *The origin of amphibolites from metamorphic soles beneath the ultramafic ophiolites in Evia and Lesvos (Greece) and their geotectonic implication*. *Lithos*, 108, 224–242. [CrossRef]

Gerdemann S.J., O'Connor W.K., Dahlin D.C. (2007) *Ex situ aqueous mineral carbonation*, *Environ. Sci. Technol.* 41 2587–2593.

Ghacham A.B., Pasquier L.-C., Cecchi E., Blais J.-F., G. Mercier, (2016) *CO₂ sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence, and optimization*, *Environ Sci Pollut Res* 23 (17) 17635–17646, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6926-4>.

GREEK EXTRACTIVE INDUSTRY INTERNATIONAL ENVIRONMENT PROFILE – PROSPECTS.2015, *Ministry of Environment, Energy & Climate Change*.

Gunning, P.J., Hills, C.D., Carey, P.J., (2010). *Accelerated carbonation treatment of industrial wastes*. *Waste Manag.* 30

Han Y.-S., Ji S., Lee P.-K., C. (2017) *Oh, Bauxite residue neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO₂*, *Journal of Hazardous Materials* 326 87–93, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.020>.

He L., Yu D., Lv W., J. Wu, M. Xu, (2013) *A Novel Method for CO₂ Sequestration via Indirect Carbonation of Coal Fly Ash*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (43) 15138–15145, <https://doi.org/10.1021/ie4023644>

Hu J., Liu W., Wang L., Liu Q., Chen F., Yue H., Liang B., L.i. Lü, Wang Y.e., Zhang G., Li C., (2017) *Indirect mineral carbonation of blast furnace slag with (NH₄)₂SO₄ as a recyclable extractant*, *Journal of Energy Chemistry* 26 (5) 927–935, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.009>.

Hua, Y., Heal, K.V., Friesl-Hanl, W., (2017). *The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: a review*. *J. Hazard. Mater.* 325, 17–30.

Huangfu L., Abubakar A., Li, C., Li, Y., Wang, C., Gao, S., Yu, J., (2020). *Development of red mud coated catalytic filter for NO_x removal in the high temperature range of 300–450 °C*. *Catal. Lett.* 150 (3), 702–712.

Huijgen W.J.J., Ruijg G.J., Comans R.N.J., Witkamp G.-J., (2006) *Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (26) 9184–9194, <https://doi.org/10.1021/ie060636k.s001>.

Iatrou, M., Papatheodorou, G., Geraga, M., & Ferentinos, G. (2010). *The study of heavy metal concentrations in the red mud deposits at the Gulf of Corinth, using multivariate techniques*. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(2), 1018–1028.

Iizuka A., Sasaki T., Honma M., Yoshida H., Hayakawa Y., Yanagisawa Y., A. Yamasaki, (2017) *Pilot-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant and Simultaneous Production of Calcium Carbonate*, *Chemical Engineering Communications* 204 (1) 79–85, <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1235564>

IPCC. (2005) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press; 2005.

Ji L., Yu H., Li K., Yu B., Grigore M., Yang Q.i., Wang X., Z. Chen, M. Zeng, S. Zhao, (2018) *Integrated absorption-mineralisation for low-energy CO₂ capture and sequestration*, *Applied Energy* 225 356–366, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.108>.

Ji L., Yu H., Yu B., Jiang K., Grigore M., Wang X., (2018) *Integrated absorption-mineralisation for energy-efficient CO₂ sequestration: Reaction mechanism and feasibility of using fly ash as a feedstock*, *Chem. Eng. J.* 352 151–162.

Kaldellis, J. K., Zafirakis, D., & Kondili, E. (2009). *Contribution of lignite in the Greek electricity generation: Review and future prospects. Fuel*, 88(3), 475-489

Kang D., Lee M. G., Jo H., et al., (2017) *Carbon capture and utilization using industrial wastewater under ambient conditions. Chem. Eng. J.* 308 1073-1080.

Karimi, Elham, Briens, Cedric, Berruti, Franco, Moloodi, Sina, Tzanetakakis, Tommy, Thomson, Murray J., Schlaf, Marcel, (2010). *Red mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. Energy Fuels* 24 (12), 6586–6600

S. Kapila, A.O. Oni, E.D. Gemechu, A. Kumar, Development of net energy ratios and life cycle greenhouse gas emissions of large-scale mechanical energy storage systems, *Energy* 170 (2019) 592–603, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.183>.

Kasmaeeyazdi, S., Mandanici, E., Balomenos, E., Tinti, F., Bonduà, S., & Bruno, R. (2021). *Mapping of Aluminum Concentration in Bauxite Mining Residues Using Sentinel-2 Imagery. Remote Sensing*, 13(8), 1517.

Kelektsoylou K., (2018). *Carbon Capture and Storage: A Review of Mineral Storage of CO₂ in Greece. Sustainability*.

Kemache N., C'esar L. Pasquier, Cecchi E., Mouedhen I., Blais J.-F., Mercier G., (2017) *Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale, Fuel Processing Technology* 166 209–216, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.005>.

Khoo Z.-Y., Ho E.H.Z., Li Y., Yeo Z., J.S.C. Low, J. Bu, L.S.O. Chia, (2021) *Life cycle assessment of a CO₂ mineralisation technology for carbon capture and utilisation in Singapore, Journal of CO₂ Utilization* 44 101378, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101378>.

S. KODAMA, T. NISHIMOTO, N. YAMAMOTO, K. YOGO, K. YAMADA, (2008) *Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution, Energy* 33 (5) 776–784, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.01.005>.

Koukouzas, N., Tyrologou, P., Karapanos, D., Carneiro, J., Pereira, P., de Mesquita Lobo Veloso, F., ... & Karametou, R. (2021). *Carbon Capture, Utilisation and Storage as a Defense Tool against Climate Change: Current Developments in West Macedonia (Greece). Energies*, 14(11), 3321.

Koukouzas, N.; Gemeni, V.; Zioc, H.J. (2009) *Sequestration of CO₂ in magnesium silicates, in Western Macedonia, Greece. Int. J. Miner. Process.*, 93, 179–186. [CrossRef]

Koukouzas, N., Klimantos, P., Stogiannis, P., & Kakaras, E. (2006). *CO₂ capture and storage in Greece: A case study from komotini ngcc power plant. Thermal Science*, 10(3), 71-80.

Koutsovitis, P. (2012) *Gabbroic rocks in ophiolitic occurrences from East Othris, Greece: Petrogenetic processes and geotectonic environment implications. Miner. Petrol.*, 104, 249–265. [CrossRef]

Koutsovitis, P. (2017) *High-pressure subduction-related serpentinites and metarodingites from East Thessaly (Greece): Implications for their metamorphic, geochemical and geodynamic evolution in the Hellenic–Dinaric ophiolite context. Lithos*, 276, 122–145. [CrossRef]

S. Lee, J.-W. Kim, S. Chae, J.-H. Bang, S.-W. Lee, (2016) *CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag, Journal of CO₂ Utilization* 16 336–345, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.09.003>.

Li, J., Hitch, M., Power, I. M., & Pan, Y. (2018). *Integrated mineral carbonation of ultramafic mine deposits—a review. Minerals*, 8(4), 147.

Li Q., Zhang W., Zou Z., (2014a). *Method for high-efficiency separation and comprehensive utilization of iron, aluminum and sodium in high-iron red mud. Chinese Patent*.

Liu, W., Teng, L., Rohani, S., Qin, Z., Zhao, B., Xu, C. C., ... & Liang, B. (2021). *CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments. Chemical Engineering Journal*, 416, 129093.

W Liu, T. Aldahri, S. Ren, C.C. Xu, S. Rohani, B. Liang, (2020), *Solvent-free synthesis of hydroxycantrinite zeolite microspheres during the carbonation process of blast furnace slag, J. Alloy. Compd.* 847 156456.

W. Liu, S. Yin, D. Luo, G. Zhang, H. Yue, B. Liang, L. Wang, C. Li, (2019) *Optimising the recovery of high-value-added ammonium alum during mineral carbonation of blast furnace slag, Journal of Alloys and Compounds* 774 1151–1159, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.392>.

W. Liu, L. Song, C. Xu, S. Rohani, M. Chen, B. Liang, C. Li, (2019) *Combined synthesis of Li₄SiO₄ sorbent with high CO₂ uptake in the indirect carbonation of blast furnace slag process, Chemical Engineering Journal* 370 71–80, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.186>.

Q. Liu, W. Liu, J. Hu, L. Wang, J. Gao, B. Liang, H. Yue, G. Zhang, D. Luo, C. Li, (2018) *Energy-efficient mineral carbonation of blast furnace slag with high value-added products, Journal of Cleaner Production* 197 242–252, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.150>.

Liu B., Gan L., Xu J., Zhang Z., Leng J., Tan J., (2013) *Method for recycling iron from waste red mud in alumina production. Chinese Patent*.

Liu, Wanchao, Sun, Shouyi, Zhang, Ling, Jahanshahi, Sharif, Yang, Jiakuan, (2012). *Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud sodalime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. Miner. Eng.* 39, 213–218.

Lu, Guo-zhi, Zhang, Ting-an, Ma, Li-nan, Wang, Yan-xiu, Zhang, Wei-guang, Zhang, Zimu, Wang, Long, (2019). *Utilization of Bayer red mud by a calcification-carbonation method using calcium aluminate hydrate as a calcium source. Hydrometallurgy* 188, 248–255.

Lyu, F., Hu, Y., Wang, L., & Sun, W. (2021). *Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review. Journal of Hazardous Materials*, 403, 123671.

Magganas, A., & Koutsovitis, P. (2015). *Composition, melting and evolution of the upper mantle beneath the Jurassic Pindos ocean inferred by ophiolitic ultramafic rocks in East Othris, Greece. International Journal of Earth Sciences*, 104(5), 1185-1207.

Mazzotti, M., Abanades, J. C., Allam, R., Lackner, K. S., Meunier, F., Rubin, E., ... & Zevenhoven, R. (2005). *Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide*. In *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press.

Meher, S.N., Rout, A.K., Padhi, B.K., (2011). *Recovery of Al and Na values from red mud by BaO-Na₂CO₃ sinter process*. *E. J. Chem.* 8 (3), 1387–1393. <https://doi.org/10.1155/2011/528134>.

MINING GREECE.com. (2015), *MINING GREECE BAUXITE*. [online] Available at: <<https://www.mininggreece.com/mining-greece/minerals/bauxite/>> Greek Extractive Industry. 2015.

L. Monasterio-Guillot, P. Alvarez-Lloret, A. Ibanez-Velasco, ~ A. FernandezMartinez, E. Ruiz-Agudo, C. Rodriguez-Navarro, (2020), *CO₂ sequestration and simultaneous zeolite production by carbonation of coal fly ash: Impact on the trapping of toxic elements*, *J. CO₂ Util.* 40 101263

Mortazavi, M.; Sparks, R.S.J. (2004) *Origin of rhyolite and rhyodacite lavas and associated mafic inclusions of Cape Akrotiri, Santorini: The role of wet basalt in generating calcalkaline silicic magmas*. *Contrib. Miner. Petrol.*, 146, 397–413. [CrossRef]

Mucsi, G., Halyag, N., Kurusta, T., & Kristály, F. (2021). *Control of Carbon Dioxide Sequestration by Mechanical Activation of Red Mud. Waste and Biomass Valorization*, 1-15

M. Mun, H. Cho, (2013) *Mineral Carbonation for Carbon Sequestration with Industrial Waste*, *Energy Procedia* 37 6999–7005, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.633>.

P.K. Narahariseti, T.Y. Yeo, J. Bu, (2019) *New classification of CO₂ mineralization processes and economic evaluation*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 99 220–233, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.008>.

Narayanan, Remya P., Kazantzis, Nikolaos K., Emmert, Marion H., 2018. *Selective process steps for the recovery of scandium from Jamaican bauxite residue (red mud)*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (1), 1478–1488

Orykta.gr Ορυκτοί πόροι - κοιτασματολογία, Ορυκτοί Πόροι - Κοιτασματολογία. Available at <https://www.orykta.gr/geologia-oryktoi-poroi-koitasmatologia> (Accessed: October 8, 2022).

M. Owais, M. Jarvinen, " P. Taskinen, A. Said, (2019) *Experimental study on the extraction of calcium, magnesium, vanadium and silicon from steelmaking slags for improved mineral carbonation of CO₂*, *Journal of CO₂ Utilization* 31 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.014>.

mantle beneath the Jurassic Pindos ocean inferred by ophiolitic ultramafic rocks in East Othris, Greece. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)*, 104, 1185–1207. [CrossRef]

S.Y. Pan, P.C. Chiang, Y.H. Chen, C.S. Tan, E.E. Chang, (2013) *Ex Situ CO₂ capture by carbonation of steelmaking slag coupled with metalworking wastewater in a rotating packed bed*, *Environ. Sci. Technol.* 47 3308–3315

Paraskevopoulos, G.M.; Economou, M.I. (1986) *Komatiite-type ultramafic lavas from the Agrilia Formation, Othrys ophiolite complex, Greece*. *Ophioliti*, 11, 293–304.

S. Park, (2018) *CO₂ reduction-conversion to precipitates and morphological control through the application of the mineral carbonation mechanism*, *Energy* 153 413–421.

S. Park, J. Min, M.G. Lee, et al., (2013) *Characteristics of CO₂ fixation by chemical conversion to carbonate salts*, *Chem. Eng. J.* 231 287–293.

S, Park, M, G, Lee, J, Park, (2013) *CO₂ (carbon dioxide) fixation by applying new chemical absorption-precipitation methods*. *Energy* 59 737–742.

Patel, S., & Pal, B. K. (2015). *Current status of an industrial waste: red mud an overview*. *Ijltemas*, 4(8), 1-16.

Pasechnik, L.A., Skachkov, V.M., Chufarov, A.Yu., Suntsov, A.Yu., Yatsenko, S.P., 2021. *High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology*. *Hydrometallurgy* 202, 105597. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105597>.

Pepper, Rachel A., Couperthwaite, Sara J., Millar, Graeme J., (2016). *Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si*. *Miner. Eng.* 99, 8–18.

Pomonis, P.; Tsikouras, B.; Hatzipanagiotou, K. (2005) *Geological evolution of the Koziakas ophiolitic complex (W. Thessaly, Greece)*. *Ophioliti*, 30, 77–86.

Pyagai, I.N., Pasechnik, L.A., Yatsenko, A.S., Skachkov, V.M., Yatsenko, S.P., (2012). *Recovery of sludge from alumina production*. *Russ. J. Appl. Chem.* 85 (11), 1649–1653.

Pyagai, I.N., Kremcheev, E.A., Pasechnik, L.A., Yatsenko, S.P., (2020). *Carbonization processing of bauxite residue as an alternative rare metal recovery process*. *Tsvet. Met.* 10, 56–63. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.10.08>.

Radusinović, Slobodan, Jelenković, Rade, Pačevski, Aleksandar, Simić, Vladimir, Božović, Darko, Holclajtner-Antunović, Ivanka, Zivotić, Dragana,(2017). *Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro)*. *Ore Geol. Rev.* 80, 406–428.

Rai, S., Bahadure, S., Chaddha, M. J., & Agnihotri, A. (2020). *Disposal practices and utilization of red mud (Bauxite Residue): A review in Indian context and abroad*. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(1), 1-8.

Rassios, A.E.; Dilek, Y. (2009) *Rotational deformation in the Jurassic Mesohellenic ophiolites, Greece, and its tectonic significance*. *Lithos*, 108, 207–223. [CrossRef]

Reid, S., Tam, J., Yang, M., Azimi, G., 2017. *Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment*. *Sci. Rep.* 7 (1), 1–9.

S. Ren, T. Aldahri, W. Liu, B. Liang, (2021), *CO₂ mineral sequestration by using blast furnace slag: From batch to continuous experiments*, *Energy* 214 118975

Ren, S. Tang, C. Liu, H. Yue, C. Li, B. Liang, (2020) *Carbon dioxide mineralization for the disposition of blast-furnace slag: reaction intensification using NaCl solutions*, *Greenh. Gases* 10 436–448.

Rigopoulos, I., Török, Á., Kyratsi, T., Delimitis, A., & Ioannou, I. (2018). *Sustainable exploitation of mafic rock quarry waste for carbon sequestration following ball milling*. *Resources Policy*, 59, 24-32.

- Rigopoulos, I.; Tsikouras, B.; Pomonis, P.; Hatzipanagiotou, K. (2012) *The impact of petrographic characteristics on the engineering properties of ultrabasic rocks from northern and central Greece*. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogen*, 45, 423–433. [CrossRef]
- Rivera, R. M., Ounoughene, G., Borra, C. R., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2017). *Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery*. *Minerals Engineering*, 112, 92-102.
- Ross, J.V.; Mercier, J.-C.C.; Lallemand, H.G.A.; Carter, N.L.; Zimmerman, J. (1980) *The Vourinos ophiolite complex Greece: The tectonite suite*. *Tectonophysics*, 70, 63–83. [CrossRef]
- Rushendra Revathy, T. D., Ramachandran, A., & Palanivelu, K. (2021). *Sequestration of CO₂ by red mud with flue gas using response surface methodology*. *Carbon Management*, 12(2), 139-151.
- Rychkov, Vladimir, Botalov, Maxim, Kirillov, Evgeny, Kirillov, Sergey, Semenishchev, Vladimir, Bunkov, Grigory, Smyshlyaev, Denis, (2021). *Intensification of carbonate scandium leaching from red mud (bauxite residue)*. *Hydrometallurgy* 199, 105524. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105524>.
- Saccani, E.; Beccaluva, L.; Photiades, A.; Zeda, O. (2011) *Petrogenesis and tectono-magmatic significance of basalts and mantle peridotites from the Albanian–Greek ophiolites and sub-ophiolitic mélanges. New constraints for the Triassic–Jurassic evolution of the Neo-Tethys in the Dinaride sector*. *Lithos*, 124, 227–242. [CrossRef]
- Sahu, R. C., Patel, R. K., & Ray, B. C. (2010). *Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle*. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 28-34.
- Said, T. Laukkanen, M. Jarvinen, (2016) *Pilot-scale experimental work on carbon dioxide sequestration using steelmaking slag*, *Applied Energy* 177 602–611, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.136>.
- Samal, S. (2021). *Utilization of red mud as a source for metal ions—a review*. *Materials*, 14(9), 2211.
- Samouhos, Michail, Taxiarchou, Maria, Tsakiridis, Petros E., Potiriadis, Konstantinos, 2013. *Greek “red mud” residue: a study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process*. *J. Hazard. Mater.* 254-255, 193–205.
- Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., & Maroto-Valer, M. M. (2014). *A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂*. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 8049-8080.
- R.M. Santos, J.V. Bouwel, E. Vandeveld, G. Mertens, J. Elsen, T.V. Gerven, (2013) *Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties*, *Int. J. Greenh. Gas. Control*. 17 32–45.
- Silveira, N. C., Martins, M. L., Bezerra, A. C., & Araújo, F. G. (2021). *Red Mud from the Aluminium Industry: Production, Characteristics, and Alternative Applications in Construction Materials—A Review*. *Sustainability*, 13(22), 12741.
- Song, X., Xiaoyu, C., Lin, Q., & Yanna, L. (2019, November). *A Review of Mineral Carbonation from Industrial Waste*. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 401, No. 1, p. 012008)*. IOP Publishing.
- K. Song, Y.-N. Jang, W. Kim, M.G. Lee, D. Shin, J.-H. Bang, C.W. Jeon, S.C. Chae, (2014) *Factors affecting the precipitation of pure calcium carbonate during the direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum*, *Energy* 65527–532, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.008>.
- Stouraiti, H.; Pantziris, I.; Vasilatos, C.; Kanellopoulos, C.; Mitropoulos, P.; Pomonis, P.; Moritz, R.; Chiaradia, M. (2017) *Ophiolitic Remnants from the Upper and Intermediate Structural Unit of the Attic-Cycladic Crystalline Belt (Aegean, Greece): Fingerprinting Geochemical Affinities of Magmatic Precursors*. *Geosciences*, 7. [CrossRef]
- Sutar, H., Mishra, S. C., Sahoo, S. K., & Maharana, H. S. (2014). *Progress of red mud utilization: An overview*.
- Y. Sun, M.-S. Yao, J.-P. Zhang, G. Yang, (2011) *Indirect CO₂ mineral sequestration by steelmaking slag with NH₄Cl as leaching solution*, *Chemical Engineering Journal* 173 (2) 437–445, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.002>.
- Suss, A., Panov, A., Kozyrev, A., Kuznetsova, N., Gorbachev, S., 2018. *Specific features of scandium behavior during sodium bicarbonate digestion of red mud*. In: *TMS Annual Meeting & Exhibition*. Springer, Cham., pp. 165–173.
- Sushil, S., Batra, V.S., 2008. *Catalytic applications of red mud, an aluminum industry waste: a review*. *Appl. Catal. B* 81 (1–2), 64–77.
- S. Teir, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, (2007) *Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production*, *Energy* 32 (4) 528–539, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.023>
- Z. Tong, J. Sun, J. Wang, Z. Tan, S. Liu, (2021) *Iron reduction and diopside-based glass ceramic preparation based on mineral carbonation of steel slag*, *Environ Sci Pollut Res* 28 (1) 796–804, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10358-2>.
- USGS (2020) *Mineral commodity summaries (2020)*. U.S. Geological Survey, 200 p; 2020. p.
- Uliasz-Bochenczyk A., E. Mokrzycki, (2017) *CO₂ mineral sequestration with the use of ground granulated blast furnace slag*, *Gospod. Surowcami Miner.* 33 111- 124
- Tsikouras, B.; Pe-Piper, G.; Piper, D.J.W.; Hatzipanagiotou, K. (2008) *Triassic rift-related komatiite, picrite and basalt, Pelagonian continental margin, Greece*. *Lithos*, 104, 199–215. [CrossRef]
- Tsikouras, B., Ifandi, E., Karipi, S., Grammatikopoulos, T. A., & Hatzipanagiotou, K. (2016). *Investigation of platinum-group minerals (PGM) from Othrys chromitites (Greece) using superpanning concentrates*. *Minerals*, 6(3), 94.
- Tsirambides, A., & Filippidis, A. (2012). *Greece seeks mineral lifeboat*. *Industrial Minerals(London)*, (532).
- Tzamos, E.; Kapsiotis, A.; Filippidis, A.; Koroneos, A.; Grieco, G.; Rassios, A.E.; Kantiranis, N.; Papadopoulos, A.; Gamaletsos, P.N.; Godelitsas, A. (2017) *Metallogeny of the Chrome Ores of the Xerolivado-Skoumtsa Mine, Vourinos Ophiolite, Greece: Implications on the genesis of IPGE-bearing high-Cr chromitites within a heterogeneously depleted mantle section*. *Ore Geol. Rev.*, 90, 226–242. [CrossRef]
- Tzamos, E.; Filippidis, A.; Rassios, A.; Grieco, G.; Michailidis, K.; Koroneos, A.; Stamoulis, K.; Pedrotti, M.; Gamaletsos, P.N. (2016) *Major and minor element geochemistry of chromite from the Xerolivado–Skoumtsa mine, Southern Vourinos: Implications for chrome ore exploration*. *J. Geochem. Explor.*, 165, 81–93. [CrossRef]

Ujaczki, Eva, Feigl, Viktoria, Molnar, Monika, Cusack, Patricia, Curtin, Teresa, Courtney, Ronan, O'Donoghue, Lisa, Davris, Panagiotis, Hugi, Christoph, Evangelou, Michael WH, Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P.E., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Panias, D., (2018a). *Rare earth element phases in bauxite residue*. *Minerals* 8 (2), 77.

U.S.DOE. *Carbon sequestration R & D*. www.fe.doe.gov/coal_power/sequestration/index.html

Valsamia, E.; Cann, J.R.; Rassios, A. (1994) *The mineralogy and geochemistry of a hydrothermal alteration pipe in the Othris ophiolite, Greece*. *Chem. Geol.*, 114, 235–266. [CrossRef]

Valeton (1972). *Bauxites. Developments in soil sciences*, Publisher Elsevier, Vol 1, p.226-230

Vatalis, K.I.; Laaksonen, A.; Charalampides, G.; Benetis, N.P. *Intermediate technologies towards low-carbon economy. The Greek zeolite CCS outlook into the EU commitments*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 3391–3400. [CrossRef]

Verma, A. S., Suri, N. M., & Kant, S. (2017). *Applications of bauxite residue: A mini-review*. *Waste Management & Research*, 35(10), 999-1012.

Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P.E., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Panias, D., (2018a). *Rare earth element phases in bauxite residue*. *Minerals* 8 (2), 77.

Vind, Johannes, Malfliet, Annelies, Bonomi, Chiara, Paiste, Pärn, Sajó, István E., Blanpain, Bart, Tkaczyk, Alan H., Vassiliadou, Vicky, Panias, Dimitrios, (2018b). *Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue*. *Miner. Eng.* 123, 35–48.

Yadav, V. S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S. S., Singh, M., & Raju, C. B. (2010). *Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud*. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1044-1050.

Voudouris, P., Mavrogonatos, C., Graham, I., Giuliani, G., Tarantola, A., Melfos, V., & Magganas, A. (2019). *Gemstones of Greece: geology and crystallizing environments*. *Minerals*, 9(8), 461.

Wang, S., Jin, H., Deng, Y., & Xiao, Y. (2021). *Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review*. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125136

Wang, L., Sun, N., Tang, H., & Sun, W. (2019). *A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis*. *Minerals*, 9(6), 362.

Wang, X., Sun, T., Wu, S., Chen, C., Kou, J., & Xu, C. (2019). *A novel utilization of Bayer red mud through co-reduction with a limonitic laterite ore to prepare ferronickel*. *Journal of Cleaner Production*, 216, 33-41.

Xuan D, Zhan B, Poon C S and Zheng W (2016) *Construct. Build. Mater.* 113 664

Yang, Xiao-Jin, Gu, Zhong-Mao, Wang, De-Xi, (1995). *Extraction and separation of scandium from rare earths by electrostatic pseudo liquid membrane*. *J. Membr. Sci.* 106 (1-2), 131-145

Y. Yoo, D. Kang, S. Park, et al., (2020), *Carbon utilization based on post-treatment of desalinated reject brine and effect of structural properties of amines for CaCO₃ polymorphs control*, *Desalination* 479 114325.

Y. Yoo, D. Kang, E. Choi, J. Park, I.-S. Huh, (2019) *Morphology control of magnesium carbonate for CO₂ utilization using Mg²⁺ ions in industrial wastewater depending on length of alkyl chain of primary alkanolamine, reaction temperature, CO₂ concentration, and Mg²⁺/Na⁺ ratio*, *Chemical Engineering Journal* 370 237-250, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.209>.

K.S. You, S.H. Lee, S.H. Hwang, H.S. Kim, J.W. Ahn, (2011) *CO₂ Sequestration via a Surface-Modified Ground Granulated Blast Furnace Slag Using NaOH Solution*, *Mater. Trans.* 52 1972–1976.

Yu, K. Li, L. Ji, Q. Yang, K. Jiang, M. Megharaj, (2019) *Coupling a sterically hindered amine-based absorption and coal fly ash triggered amine regeneration: A high energy-saving process for CO₂ absorption and sequestration*, *Int. J. Greenh. Gas. Control.* 87 58–65.

Yu, H. Yu, K. Li, L. Ji, Q. Yang, Z. Chen, M. Megharaj, (2019) *Integration of a diamine solvent based absorption and coal fly ash based mineralisation for CO₂ sequestration*, *Fuel Processing Technology* 192 220–226, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.030>.

Yuan, Shuai, Liu, Xiao, Gao, Peng, Han, Yuexin, (2020). *A semi-industrial experiment of suspension magnetization roasting technology for separation of iron minerals from red mud*. *J. Hazard. Mater.* 394, 122579. [https://doi.org/10.1016/j.zeologic.2022.03.001](https://doi.org/10.1016/j.j.zeologic.2022.03.001)

ZEOLOGIC (2022) *GAGs Technology*. Available at: <https://zeologic.gr/gacs-technology> (Accessed: November 7, 2022).

Q. Zhao, J. Li, K. You, C. Liu, (2020) *Recovery of calcium and magnesium bearing phases from iron- and steelmaking slag for CO₂ sequestration*, *Process Safety and Environmental Protection* 135 81–90, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.012>.

Q. Zhao, C. Liu, T. Gao, L. Gao, H. Saxén, R. Zevenhoven, (2019) *Remediation of stainless steel slag with MnO for CO₂ mineralization*, *Process Safety and Environmental Protection* 127 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.025>.

Zhu, De-qing, Chun, Tie-jun, Pan, Jian, He, Zhen, (2012). *Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt*. *J. Iron. Steel Res. Int.* 19 (8), 1–5.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αρβανίτης Α., Κούκουζας Ν., Γεμενή Β. & Κουτσοβίτης Π. (2018) «Συμβολή της Γεωλογικής Αποθήκευσης του CO₂ στην Αξιοποίηση της Γεωθερμικής Ενέργειας», Πρακτικά 11ου Εθνικού Συνεδρίου του Ινστιτούτου Ηλιακής Τεχνικής (I.H.T.) για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας (Θεσσαλονίκη, 14-16 Μαρτίου 2018), ISSN 1108-3603, Έκδοση I.H.T., Θεσσαλονίκη, Τόμος Α, σελ. 493-507 [με κρίση]

Γρίβα, Ε. Κ. (2012). *Βωξίτης Παρνασσού, θησαυρός ή πληγή για το Νομό Φωκίδας (Bachelor's thesis)*.

Ελληνική Διαχειριστική Εταιρεία Υδρογονανθράκων (2020) Υπόγεια Γεωλογική Αποθήκευση CO₂ και Φυσικού Αερίου στην Ελλάδα. *rep*.

EnergyPress (2022) ΥΠΕΝ: Γιατί οι λιγνιτικές μονάδες δεν είναι ούτε καν τώρα ανταγωνιστικές - Χρειάζονται κυρίως ως στρατηγική εφεδρεία, *energypress.gr*. EnergyPress. Available at: <https://energypress.gr/news/ypen-giati-oi-lignitikes-monades-den-einai-oyte-kan-tora-antagonistikikes-hreiazontai-kyrios-os> (Accessed: November 20, 2022).

Ηλιόπουλος Ι. (2015) *Δέσμευση και αποθήκευση CO₂. Πάτρα*.

ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ (2021) Έκθεση Βιώσιμης Ανάπτυξης 2021. *rep*. Αθήνα: ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ.

Παπαθεοδώρου Γ. (2010) *Περιβαλλοντική Ωκεανογραφία. Σημειώσεις*

ΜΥΤΙΛΙΝΕΟΣ S. A. (2022) Καινοτόμες πρωτοβουλίες της ΜΥΤΙΛΙΝΕΟΣ για μία βιώσιμη βιομηχανία, ΜΥΤΙΛΙΝΕΟΣ. Available at: <https://www.mytilineos.gr/el/nea/deltia-typou/kainotomes-prwtovoulies-mytilineos-gia-viwsimi-viomixania/> (Accessed: November 7, 2022).