



**Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής**  
**Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.  
ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.**

**ΣΥΓΓΡΑΦΕΙΣ**

**ΣΠΥΡΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΑ  
ΤΑΧΥΝΑΚΟΥ ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ**

**ΑΛΕΞΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ, 2022**

## ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Η Διπλωματική Εργασία έγινε αποδεκτή και βαθμολογήθηκε από την εξής Τριμελή Επιτροπή:

Δημήτριος Αλεξάκης, Καθηγητής	
Ισαάκ Βρυζίδης, Επίκουρος Καθηγητής	
Πλούταρχος Κέρπελης, Λέκτορας Εφαρμογών	

## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Σπύρου Κρυσταλλία του Ευάγγελου, με αριθμό μητρώου 45164 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η δηλούσα  
Σπύρου Κρυσταλλία



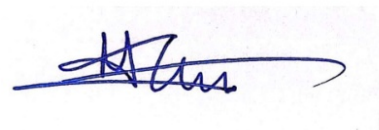
## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Ταχυνάκου Μαρία του Κυριάκου, με αριθμό μητρώου 45530 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η δηλούσα  
Ταχυνάκου Μαρία



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα καθηγητή μας κύριο Αλεξάκη Δημήτρη για όλη τη βοήθεια, την καθοδήγηση και τις συμβουλές που μας προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μας εργασίας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις οικογένειές μας και τους φίλους μας για τη στήριξη και την υπομονή τους για όλα τα χρόνια των ακαδημαϊκών μας σπουδών.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να παρουσιαστούν τα πυρίμαχα υλικά και ο τρόπος με τον οποίο αυτά μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Στην αρχή, γίνεται μία εισαγωγή στα πυρίμαχα υλικά προκειμένου να αναφερθούμε στο πως αυτά ορίζονται και ταξινομούνται. Σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες που έχουν τα πυρίμαχα υλικά καθώς από αυτές εξαρτάται η χρήση τους από τις βιομηχανίες. Αρκετά από τα πυρίμαχα υλικά που απομένουν μετά τη χρήση μπορούν να ανακυκλωθούν. Σε αυτό το σημείο, εφαρμόζεται η κυκλική οικονομία μιας και σκοπός της είναι να ανακυκλωθούν προϊόντα, τα οποία βρίσκονται στο τέλος της διάρκειας της ζωής τους για να επαναχρησιμοποιηθούν σαν πόροι για κάτι άλλο. Γίνεται μία αναφορά στην εξέλιξη της ανακύκλωσης των πυρίμαχων και παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα από βιομηχανίες διεθνώς και τις πρακτικές τους. Στη συνέχεια, δημιουργήσαμε ένα ερωτηματολόγιο για να δούμε τι σκέφτεται ο κόσμος για θέματα ανακύκλωσης και για την εφαρμογή τους στις βιομηχανίες. Τέλος, αναλύσαμε τα αποτελέσματα του ερωτηματολογίου και τα συμπεράσματα της εργασίας μας συνολικά.

Λέξεις-κλειδιά: Ανακύκλωση, Πυρίμαχα Υλικά

## ABSTRACT

The aim of this dissertation is to present the refractory materials and how they can be recycled and reused. In the beginning, an introduction is made to refractory materials in order to refer to how they are defined and classified. The properties of refractory materials play an important role as their use by industries depends on them. Many of the refractory materials that remain after use can be recycled. At this point, the circular economy is applied as its purpose is to recycle products, which are at the end of their life to be reused as resources for something else. A reference is made to the evolution of refractory recycling and some examples from industries internationally and their practices are presented. Next, we created a questionnaire to see what people think about recycling issues and how they apply to industries. Finally, we analyzed the results of the questionnaire and the conclusions of our work as a whole.

Key-words: Recycling, Refractory Materials

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ.....	2
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	3
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	8
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	12
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	13
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
1.1 Ορισμοί.....	16
1.1.1 Πυρίμαχα Υλικά.....	16
1.1.2 Άργιλος.....	18
1.1.3 Αλουμίνα.....	18
1.1.4 Πυριτία.....	19
1.1.5 Μουλλίτης.....	20
1.1.6 Μαγνησία.....	20
1.1.7 Ζιρκονία.....	21
1.1.8 Άσβεστος.....	22
1.1.9 Τιτανία.....	22
1.2 Ταξινόμηση Πυρίμαχων.....	23
1.2.1 Φυσική Ταξινόμηση.....	23
1.2.2 Χημική Ταξινόμηση.....	25
1.3 Ιδιότητες Πυρίμαχων.....	25
1.3.1 Θερμικές Ιδιότητες.....	25



## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

1.3.2 Φυσικές Ιδιότητες.....	30
1.3.3 Χημικές Ιδιότητες .....	32
1.4 Χρήσεις Πυρίμαχων.....	34
1.5 Ανακύκλωση Και Κυκλική Οικονομία.....	37
1.5.1 Κυκλική Οικονομία .....	37
1.5.2 Πυρίμαχες Εφαρμογές Ανακύκλωσης.....	40
1.5.3 Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών Ανοιχτού Βρόχου.....	41
1.5.4 Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών Κλειστού Βρόχου.....	42
1.6 Προϋποθέσεις Ανακύκλωσης.....	43
1.6.1 Λόγοι Ανακύκλωσης .....	43
1.6.2 Μέθοδοι Ανακύκλωσης.....	44
1.7 Ιστορική Εξέλιξη .....	46
1.8 Διεθνείς Τάσεις Ανακύκλωσης Πυρίμαχων.....	48
1.8.1 Ευρώπη.....	48
1.8.2 Ασία .....	53
1.8.3 ΗΠΑ.....	57
1.8.4 Καναδάς.....	57
1.8.5 Λατινική Αμερική.....	58
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	60
2.1 Βιβλιογραφική Επισκόπηση .....	62
2.2 Σύνταξη Ερωτηματολογίου .....	62
2.3 Διανομή Ερωτηματολογίου.....	62
2.4 Αποδελτίωση Ερωτηματολογίου .....	63
2.5 Στατιστική Επεξεργασία .....	63
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	64
3.1 Περιγραφή Συμμετεχόντων Στην Έρευνα.....	65
3.2 Απαντήσεις Συμμετεχόντων .....	65
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	73
5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	75
5.1 Ερωτηματολόγιο.....	76
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	80

## **Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.**

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία .....	81
6.2 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία .....	82
6.3 Ηλεκτρονικές Πηγές Βιβλιογραφίας.....	83

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: Πυρίμαχα Τούβλα [1].....	17
ΕΙΚΟΝΑ 2: Αλουμίνα (καθαρό $Al_2O_3$ ) [2] .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 3: Χαλαζίας [3] .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 4: Μουλλίτης [4] .....	20
ΕΙΚΟΝΑ 5: Μαγνησία [5] .....	21
ΕΙΚΟΝΑ 6: Βαδδελειΐτης [6].....	22
ΕΙΚΟΝΑ 7: Άσβεστος [7] .....	22
ΕΙΚΟΝΑ 8: Ρουτίλιο [8] .....	23
ΕΙΚΟΝΑ 9: Μορφοποιημένα Πυρότουβλα [9].....	24
ΕΙΚΟΝΑ 10: Κυλινδρικό δοκίμιο μετά από θερμικό σοκ [10].....	27
ΕΙΚΟΝΑ 11: Κυκλική Οικονομία [12] .....	38
ΕΙΚΟΝΑ 12: Σωλήνες αλουμίνας που ράγισαν λόγω θερμικού σοκ [14].....	44
ΕΙΚΟΝΑ 13: Πρωτότυπο μηχάνημα διαλογής πυρίμαχων υλικών με ενσωματωμένη μονάδα LIBS, όπου 1) τροφοδοσία, 2) ενοποίηση, 3) κάμερα 3D, 4) μονάδα LIBS, 5) ταξινόμηση [15] .....	45
ΕΙΚΟΝΑ 14: Διάταξη του εξοπλισμού για την ανακύκλωση χάλυβα και σκυριάς στον EAF στο Ferriere Nord [16].....	50
ΕΙΚΟΝΑ 15: Ερευνητικό έργο REFRASORT [17] .....	50
ΕΙΚΟΝΑ 16: Τα βήματα για την προτεινόμενη διαδικασία MCDA (πολυκριτηριακή μέθοδος) του προγράμματος REFRACT [18] .....	52
ΕΙΚΟΝΑ 17: Σχέδιο του συστήματος για την αφαίρεση σκυριάς και μετάλλων με βάση το χρώμα [16] .....	55
ΕΙΚΟΝΑ 18: Εξοπλισμός σύνθλιψης των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων, ανάλογα με τον τύπο υλικού και το μέγεθος [16] .....	55
ΕΙΚΟΝΑ 19: Εξέλιξη προορισμού χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών στη βιομηχανία Nippon Steel, μεταξύ 2001 και 2005 [16] .....	56
ΕΙΚΟΝΑ 20: Προεπισκόπηση του ερωτηματολογίου στην πλατφόρμα Google Forms .....	63

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Βασικότερα καθαρά πυρίμαχα οξειδία και σημείο τήξης τους (Κατσαβού, 2012) .....	17
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Παγκόσμια ζήτηση πυρίμαχων προϊόντων [11] .....	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Συμμετοχή των βιομηχανιών στην κατανάλωση πυρίμαχων (Φτίκος, 2015) .....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Κατανάλωση πυρίμαχων από τη βιομηχανία χάλυβα παγκοσμίως (Ewais, 2004) .....	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Παγκόσμια κατανάλωση πυρίμαχων πρώτων υλών [11].....	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Αριθμός καταθέσεων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στην ανακύκλωση πυρίμαχων ανά 5 έτη και χώρα (Horckmans et al., 2019).....	47

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διάγραμμα Ροής Έρευνας .....	61
Σχήμα 2: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 1.....	65
Σχήμα 3: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 3.....	66
Σχήμα 4: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 4.....	67
Σχήμα 5: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 5.....	67
Σχήμα 6: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 6.....	67
Σχήμα 7: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 7.....	68
Σχήμα 8: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 8.....	68
Σχήμα 9: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 9.....	69
Σχήμα 10: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 10.....	69
Σχήμα 11: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 11.....	70
Σχήμα 12: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 12.....	70
Σχήμα 13: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 13.....	70
Σχήμα 14: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 14.....	71
Σχήμα 15: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 15.....	71
Σχήμα 16: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 16.....	72
Σχήμα 17: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 17.....	72

# 1.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος. Γι αυτό το λόγο, η ανάγκη για ανακύκλωση είναι ιδιαίτερα σημαντική. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα από τις βιομηχανίες είναι μεγάλο και για αυτόν το λόγο όλο και περισσότερες χώρες στοχεύουν στη μείωση του. Η παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθεί με τον τομέα των πυρίμαχων αποβλήτων των βιομηχανιών και την ανακύκλωσή τους καθώς είναι αρκετά επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο.

Αρχικά, θα αναφερθεί αναλυτικά στα χαρακτηριστικά, τα οποία ορίζουν ένα υλικό ως πυρίμαχο. Η άργιλος, η αλουμίνα και η άσβεστος είναι μερικά από τα πυρίμαχα υλικά που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Ανάλογα με τη μορφή των παραγόμενων προϊόντων, τα πυρίμαχα χωρίζονται σε μορφοποιημένα, μη μορφοποιημένα και ινώδη υλικά. Επίσης, ανάλογα με τη χημική σύστασή τους χωρίζονται σε όξινα, ουδέτερα και βασικά. Τα πυρίμαχα υλικά ξεχωρίζουν από τα κοινά δομικά υλικά για τις ιδιότητές τους. Οι θερμικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες απαιτούνται για την εφαρμογή τους σε διάφορους κλάδους των βιομηχανιών και όχι μόνο. Οι βιομηχανικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας, στις οποίες εμπλέκονται τα πυρίμαχα υλικά, απαιτούν έλεγχο της θερμοκρασίας. Για τα πυρίμαχα, το θερμικό σοκ που προκύπτει είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που μειώνει τη διάρκεια ζωής τους. Πρέπει, ακόμα, να γίνει έλεγχος στις φυσικές ιδιότητες του πυρίμαχου υλικού όπως παραδείγματος χάρη στην αντίσταση στην τριβή. Σημαντικό ρόλο παίζει και η χημική ανάλυση των κόκκων του πυρίμαχου υλικού για να βρεθούν οι χημικές του ιδιότητες, καθώς πρέπει να αντιστέκονται στη χημική και μηχανική διάβρωση.

Η βιομηχανία του χάλυβα είναι ο βασικότερος καταναλωτής πυρίμαχων υλικών, ενώ ακολουθούν η βιομηχανία γυαλιού και τσιμέντου. Μετά τη χρήση τους σε κλιβάνους και σε χαλύβδινους κάδους χύτευσης και άλλα και δεδομένου της μικρής διάρκειας ζωής τους είναι αναγκαία η ανακύκλωσή τους. Σημασία στην ανακύκλωση αυτή έχει ένα νέο μοντέλο της οικονομίας, η κυκλική οικονομία, γιατί στοχεύει στην επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων, με ελαχιστοποίηση των αποβλήτων. Υπάρχει η ανάγκη για να γίνουν οι βιομηχανίες πιο φιλικές προς το περιβάλλον μιας και τα πυρίμαχα υλικά που περιέχουν συστατικά όπως το χρώμιο είναι επιβλαβή λόγω της τοξικότητάς τους.

Το αυξημένο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον σε συνδυασμό με την αύξηση του κόστους διάθεσης απορριμμάτων και τη μείωση του διαθέσιμου χώρου για υγειονομική ταφή οδήγησε τις βιομηχανίες στην ανεύρεση τρόπων για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των πυρίμαχων

αποβλήτων τους. Η καινοτομία στην ανακύκλωση των πυρίμαχων υλικών ξεκίνησε στη Γερμανία αλλά σύντομα οι χώρες της Ασίας, κυρίως η Ιαπωνία, κυριάρχησαν. Επιπροσθέτως, στην έρευνα θα αναφερθούν κάποια αξιοσημείωτα παραδείγματα βιομηχανιών από την Ευρώπη, την Ασία και την Αμερική και τους τρόπους που ανακυκλώνουν τα πυρίμαχα.

Τέλος, στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε σύνταξη ερωτηματολογίου που θα απευθύνεται σε απλούς πολίτες, θα αναλύσουμε και θα συζητήσουμε τα αποτελέσματα για θέματα ανακύκλωσης και την εφαρμογή τους στις βιομηχανίες.

## **1.1 Ορισμοί**

### **1.1.1 Πυρίμαχα Υλικά**

Τα πυρίμαχα είναι ισχυρά δομικά υλικά που συμπεριλαμβάνονται στην ευρύτερη κατηγορία των κεραμικών υλικών (Κατσαβού, 2012). Μπορούν να αντισταθούν σε υψηλές θερμοκρασίες και διατηρούν τη μηχανική τους λειτουργία για ένα απαιτούμενο χρονικό διάστημα υπό οποιοσδήποτε συνθήκες, ακόμη και σε επαφή με διαβρωτικά υγρά ή αέρια. Τα πυρίμαχα υλικά είναι απαραίτητα για όλες τις διεργασίες σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως η παραγωγή μετάλλων, τσιμέντου, γυαλιού και κεραμικών (Hogckmans et al., 2019). Τα υλικά που πληρούν τις παραπάνω απαιτήσεις μπορεί ανάλογα με το σημείο τήξης τους να χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: 1) πυρίμαχο υλικό, το οποίο μπορεί να αντέξει μέχρι 1580-1780°C, 2) πυρίμαχο με υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή 1780-2000°C και 3) εξαιρετικά πυρίμαχο που μπορεί να αντέξει πάνω από 2000°C (Φτίκος, 2015) .

Τα κύρια συστατικά αποτελούνται από τα έξι βασικά οξείδια  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{ZrO}_2$ , συχνά σε συνδυασμό με άνθρακα (π.χ.  $\text{SiC}$ ) (Πίνακας 1). Αυτά τα οξείδια σχηματίζουν πυρίμαχες ενώσεις όπως βωξίτης, κορούνδιο ή λευκό κορούνδιο, επιτραπέζια αλουμίνα, ζιρκόνιο (πυριτικό ζιρκόνιο), πυρίμαχο ή καρβίδιο του πυριτίου μέσω συνδυασμών και υψηλών εκπομπών θερμικές διεργασίες (αφυδρογόνωση, αντιδράσεις πυροσυσσωμάτωσης ή διεργασίες ροής τήγματος). Αυτές οι πρώτες ύλες ή τα ημικατεργασμένα προϊόντα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παραγωγή των πυρίμαχων υλικών (Seifert, 2021).



**ΠΙΝΑΚΑΣ 1:** Βασικότερα καθαρά πυρίμαχα οξείδια και σημείο τήξης τους (Κατσαβού, 2012)

Όνομα	Χημικός Τύπος	Σημείο Τήξης (°C)
Χαλαζίας (Πυριτία)	SiO <sub>2</sub>	1702±10
Τιτανία	TiO <sub>2</sub>	1775
Ζιρκονία	ZrO <sub>2</sub>	2700
Αλούμινα	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050
Χρωμία	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1990
Μαγνησία	MgO	2642
Άσβεστος	CaO	
Βηρυλλία	BeO	2550±20

Υπάρχει μια τεράστια ποικιλία πυρίμαχων υλικών, σχεδιασμένων για να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις θερμοκρασίας και διεργασίας κάθε εφαρμογής. Τα μορφοποιημένα πυρίμαχα ή τούβλα συμπιέζονται σε προκαθορισμένη γεωμετρία και εγκαθίστανται ως έχουν, ενώ τα άμορφα πυρίμαχα, που συνήθως αναφέρονται ως μονολιθικά, παρέχονται σε μορφή σκόνης και διαμορφώνονται επί τόπου κατά την εγκατάσταση (Εικόνα 1).



**ΕΙΚΟΝΑ 1:** Πυρίμαχα Τούβλα [1]

Στην ομάδα των μορφοποιημένων πυρίμαχων υλικών μπορεί να γίνει περαιτέρω διάκριση μεταξύ κεραμικών και ανθρακικών τούβλων. Τα κεραμικά συγκολλημένα ή ψημένα τούβλα

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες (1500°C) με τη χρήση προσωρινών συνδετικών και διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης, ενώ τα τούβλα με συγκολλητικό ή σκληρωμένο άνθρακα σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (300°C) χρησιμοποιώντας συνδετικά υδρογονανθράκων και η τελική αντοχή αναπτύσσεται κατά την επί τόπου πυροδότηση (Horckmans et al., 2019).

### 1.1.2 Άργιλος

Το πυρίμαχο υλικό που χρησιμοποιήθηκε πρώτο ήταν η πυρίμαχη άργιλος. Αποτελείται από ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις εξαιρετικά μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών και με φυσικά, χημικά και ορυκτολογικά συστατικά που αλλάζουν σε μεγάλο εύρος. Κατά τη θέρμανση της, σε θερμοκρασία άνω των 500°C, η άργιλος διασπάται και αφαιρείται το κρυσταλλικό νερό που περιέχεται για να σχηματιστεί μια άμορφη ουσία, ο μετακαολινίτης. Διάφορες αντιδράσεις συμβαίνουν σε υψηλότερη θερμοκρασία έψησης, σε θερμοκρασία άνω των 1200°C έχουμε σχηματισμό μουλλίτη και κριστοβαλίτη, ενώ σε χαμηλότερη θερμοκρασία (900-1000°C) πριν τη δημιουργία μουλλίτη παρατηρείται ύπαρξη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Κατσαβού, 2012).

### 1.1.3 Αλουμίνα

Η αλουμίνα παρόλο που αντιπροσωπεύει το 25% του στερεού φλοιού της γης, δεν συναντάται σε ελεύθερη μορφή στη φύση, υπάρχει όμως με τη μορφή διαφόρων αλλότροπων (Εικόνα 2) (Φτίκος, 2015). Το πιο σταθερό είναι το  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (κορούνδιο), το οποίο κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Το  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπου είναι κυβικό, που παράγεται από την διάσπαση του υδροξειδίου του αργιλίου σε χαμηλή θερμοκρασία και θερμαίνεται πάνω από 950°C για να μετατραπεί σε τύπο  $\alpha$ . Κατά τη διαδικασία ψύξης, η αντίστροφη μετατροπή είναι πάρα πολύ αργή, επομένως τελικά παραμένει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος το  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , είναι εξαιρετικά αδρανές σε σύγκριση με το  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η καθαρή μορφή κορούνδου παράγεται με ηλεκτρόλυση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και η καθαρή φυσική του μορφή είναι ημιπολύτιμοι λίθοι (ρουμπίνια και ζαφείρια). Άλλη μία μορφή αλούμινας είναι το  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπου σχηματίζεται παρουσία  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ή  $\text{CaO}$  (Κατσαβού, 2012).



**EIKONA 2:** Αλουμίνα (καθαρό  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [2]

Οι πυρίμαχοι άργιλοι (χαμηλής αλουμίνας) όπως το σαμότ είναι τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται περισσότεροι παγκοσμίως, και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών και βιομηχανιών. Πυρίμαχα βωξίτη (υψηλή αλουμίνα) χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία χάλυβα (κουτάλες μεταφοράς και στέγες κλιβάνων ηλεκτρικού τόξου) και στη βιομηχανία τσιμέντου και ασβέστη (περιστροφική επενδύσεις κλιβάνων) (Horckmans et al., 2019).

#### 1.1.4 Πυριτία

Το οξείδιο του πυριτίου ή πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ) είναι το απλούστερο πυριτικό υλικό. Δομικά, έχει ένα τρισδιάστατο πλέγμα και η κρυστάλλωση του γίνεται τετραεδρικά. Ηλεκτρικά είναι ουδέτερο και όλα τα άτομα έχουν σταθερή δομή. Το πυρίτιο διατίθεται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: τον χαλαζία, τον κριστοβαλίτη και τον τριδυμίτη (Εικόνα 3). Έχουν πολύπλοκη δομή και σχετικά χαμηλή πυκνότητα (περίπου  $2,65 \text{ g/cm}^3$ ). Η ισχυρή ενδοατομική έλξη μεταξύ Si και O αντιστοιχεί στο σχετικά υψηλό σημείο τήξης του πυριτίου, αλλά είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή της αλουμίνας (Κατσαβού, 2012).



**EIKONA 3:** Χαλαζίας [3]

### 1.1.5 Μουλλίτης

Ο μουλλίτης είναι ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά πυρίμαχων αργιλοπυριτικών στην ορυκτολογία (Εικόνα 4). Ο χημικός του τύπος είναι  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  και σε ατμοσφαιρική πίεση είναι η μόνη σταθερή φάση στο σύστημα αλουμίνας-πυριτίου. Αν και ο μουλλίτης χρησιμοποιείται σε κεραμικά και πυρίμαχα από την αρχαιότητα, οι νέες χρήσεις του περιλαμβάνουν ηλεκτρονικά, οπτικά και δομικά υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε πολλές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες ξεπερνά τα οξειδία μετάλλων, ακόμη και την αλουμίνα. Αν και ο τύπος του χημικά είναι σχετικά απλός, η σταθερότητα, η κρυσταλλογραφία και η στοιχειομετρία του είναι πολύπλοκα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μελέτη του μουλλίτη να έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα, κυρίως για τους μηχανικούς (Κατσαβού, 2012).



ΕΙΚΟΝΑ 4: Μουλλίτης [4]

### 1.1.6 Μαγνησία

Η μαγνησία ( $\text{MgO}$ ) είναι ένα πυρίμαχο υλικό μεγάλης τεχνολογικής σημασίας λόγω των πολύ μεγάλων και καλά κατανεμημένων αποθεμάτων μαγνησίτη  $\text{MgCO}_3$  παγκοσμίως (Εικόνα 5). Επιπλέον υπάρχουν αποθέματα δολομίτη ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) που είναι πολύ πιο φθηνά από τον μαγνησίτη, ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά μετά την πύρωση ως φθινό πυρίμαχο για ανοιχτούς κλιβάνους στη χαλυβουργία. Εκτός από αυτά τα φυσικά αποθέματα, είναι απαραίτητο να αναφερθεί η παραγωγή διαφόρων μονάδων, που κατασκευάζονται στη Ρωσία, τις ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο, την Ιαπωνία, το Μεξικό και την Ιρλανδία, με δυναμικότητα παραγωγής άνω των 2 εκατομμυρίων τόνων μαγνησίας θαλασσινού νερού. Στο εμπόριο υπάρχουν δύο κύριοι τύποι μαγνησίτη, ο συμπαγής ή «άμορφος» και ο κρυσταλλικός (Φτίκος, 2015).



**ΕΙΚΟΝΑ 5:** Μαγνησία [5]

Τα πυρίμαχα που περιέχουν μαγνησία είναι ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους τύπους πυρίμαχων υλικών, με εφαρμογές στη βιομηχανία χάλυβα, τη τσιμεντοβιομηχανία, τη βιομηχανία χαλκού και τη βιομηχανία γυαλιού. Αυτό αντικατοπτρίζεται επίσης στο σημαντικό μερίδιό τους στην παγκόσμια κατανάλωση πυρίμαχων πρώτων υλών (26%). Η επένδυση εργασίας του κλιβάνου με ηλεκτρικό τόξο (EAF) αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από τούβλα MgO-C, με μόνο μια μικρή ποσότητα τούβλων Alumina-MgO-C (AMC) να υπάρχει στο κάτω μέρος (Horckmans et al., 2019).

### 1.1.7 Ζιρκονία

Η ζιρκονία ( $ZrO_2$ ) εμφανίζεται με τη μορφή βαδδελειΐτη και μεγάλα αποθέματα της βρίσκονται στη Βραζιλία (Εικόνα 6). Αυτό το ορυκτό αποτελείται από 80%  $ZrO_2$  με  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  και  $TiO_2$  και βρίσκεται στα χαλίκια και στις κροκάλες των ποταμών. Το πιο κοινό ορυκτό από το οποίο λαμβάνεται η ζιρκονία είναι το ζιρκόν ( $ZrSiO_4$ ) το οποίο είναι διασκορπισμένο σε σχεδόν όλους τους γρανίτες. Συνήθως είναι από τα πρώτα ορυκτά που κρυσταλλώνονται από το μάγμα, αλλά επειδή το ζιρκόν είναι τόσο ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες, συσσωρεύεται σε περιοχές μαζί με άλλα βαριά ορυκτά όπως ο μοναζίτης, ο ιλμενίτης και το ρουτίλιο. Η πιο παραγωγική πηγή μεταλλεύματος ζιρκονίου είναι το Baygon Bay της Αυστραλίας, όπου το ζιρκόν συνυπάρχει με το ρουτίλιο και τον ιλμενίτη. Συχνά μπορεί να βρεθούν μεγαλύτεροι και καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι, που χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι λίθοι (Φτίκος, 2015).



**ΕΙΚΟΝΑ 6:** Βαδδελείτης [6]

### 1.1.8 Άσβεστος

Το οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) ή άσβεστος προέρχεται από τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) σε θερμοκρασία περίπου  $900\text{ }^\circ\text{C}$  και με απαίτηση θερμότητας περίπου  $880\text{ Wh/kg CaO}$  (Εικόνα 7). Το κύριο συστατικό του ασβεστόλιθου είναι το  $\text{CaCO}_3$  και περιέχει επίσης ξένες προσμίξεις, όπως  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Το ψήσιμο του ασβεστόλιθου πραγματοποιείται σε ασβεστοκάμινο. Με την απώλεια  $\text{CO}_2$  στην διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σχηματίζεται ενός δικτύου τριχοειδών πόρων, το οποίο καθιστά τη μάζα σπογγώδη καθώς σχηματίζεται πορώδες έως 55% (Τριανταφύλλου, 2013).



**ΕΙΚΟΝΑ 7:** Άσβεστος [7]

### 1.1.9 Τιτανία

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή τιτανία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικών, κεραμικών και ελαστικών, ως λευκή βαφή ή για να προσδώσει αδιαφάνεια. Στην κεραμική βιομηχανία, οι βασικές εφαρμογές του είναι το σμάλτο και η κατάλυση. Το έτος 2012 η παραγωγή του συνολικά ήταν 5 εκατομμύρια τόνοι και η εφαρμογή της αφορούσε κυρίως

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

επικαλύψεις (60%), πλαστικά (24%) και τη βιομηχανία χαρτιού (8%). Κυριότερα ορυκτά που μπορούν να αξιοποιηθούν είναι όσα δεν περιέχουν πυριτικά, όπως ο ιλμενίτης ( $\text{FeTiO}_3$ ) και το ρουτίλιο ( $\text{TiO}_2$ ) (Εικόνα 8). Μεγάλα αποθέματα του ορυκτού τιτανίου βρίσκονται στον Καναδά, στις ΗΠΑ, στη Νορβηγία και στην Ινδία (Φτίκος, 2015).



ΕΙΚΟΝΑ 8: Ρουτίλιο [8]

## 1.2 Ταξινόμηση Πυρίμαχων

### 1.2.1 Φυσική Ταξινόμηση

Τα πυρίμαχα ταξινομούνται φυσικά με βάση τα διαφορετικά σχήματα των προϊόντων που παράγονται σε μορφοποιημένα πυρίμαχα, μη μορφοποιημένα πυρίμαχα και ινώδη υλικά. Προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες της βιομηχανίας υπάρχουν σε διάφορες μορφές ανάλογα με το σε τι πρόκειται να χρησιμοποιηθούν (Ζέρβας, 2018).

Αρχικά, υπάρχουν οι πυρίμαχοι πλίνθοι, κοινώς πυρότουβλα, οι οποίοι είναι η πιο συχνή μορφή από τα βιομηχανικά πυρίμαχα που βρίσκεται στο εμπόριο. Τα πυρότουβλα έχουν μορφοποιηθεί με συγκεκριμένα σχήματα και παράγονται σε διάφορες διαστάσεις και σχήματα καθώς και σε κάθε ποιότητα δηλαδή όξινα, ουδέτερα και βασικά (Εικόνα 9). Μερικές από τις κατηγορίες των πυρότουβλων δε χρειάζονται έψηση, αλλά προτού φτάσουν στο στάδιο της μορφοποίησης μπαίνει μία χημική ουσία, η οποία είναι ρητίνη ή πίσσα. Αφού πάρουν μορφή, θερμαίνονται σε μικρή θερμοκρασία προκειμένου τα διάφορα συστατικά που υπάρχουν σε αυτά να δέσουν μεταξύ τους. Βγαίνουν στο εμπόριο άψητα και όταν θερμαίνεται η κάμινος ψήνονται μιας και τοποθετούνται σαν επένδυση σε αυτή (Ζέρβας, 2018).



**ΕΙΚΟΝΑ 9:** Μορφοποιημένα Πυρότουβλα [9]

Στη συνέχεια, υπάρχουν τα πυρίμαχα κονιάματα με τα οποία γίνεται σύνδεση στους πυρίμαχους πλίνθους όταν χτίζεται η επένδυση. Είναι χρήσιμα για επιδιορθώσεις όπως παραδείγματος χάρη το κλείσιμο των οπών και σύμφωνα με τον τρόπο που σκληρύνονται, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι τα θερμοσκληρυνόμενα, τα οποία γίνονται ισχυρά όταν θερμανθούν σε μεγάλη θερμοκρασία μέσω της δημιουργίας ενός κεραμικού δεσμού. Τα συγκεκριμένα κονιάματα μπορεί να είναι: λεπτομερή πυροχώματα, χαλαζιακά, μουλλιτικά, χρωμικά ή μαγνησιακά. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα αεροσκληρυνόμενα, στα οποία προστίθεται ένα χημικό συνδετικό, που φτιάχνει έναν υδραυλικό ή χημικό δεσμό αφού το υλικό τοποθετηθεί και έχει γίνει ξήρανση. Γίνεται εξασθένιση του δεσμού αυτού με τη θέρμανση και εν τέλει δημιουργείται ο κεραμικός δεσμός (Ζέρβας, 2018).

Προχωρώντας στις διάφορες μορφές, η τρίτη μορφή είναι τα πυρίμαχα των μονολιθικών επενδύσεων, τα οποία διακρίνονται σε χυτευόμενα πυρίμαχα, κοκκώδη υλικά, μίγματα εκτοξεύσεως, πλαστικά πυρίμαχα και υλικά ramming. Και αυτά μπορούν να διακριθούν σε θερμοσκληρυνόμενα και αεροσκληρυνόμενα. Τελευταία κατηγορία είναι τα ειδικά μορφοποιημένα πυρίμαχα, τα οποία είναι πυρίμαχα υλικά με πολλά διαφορετικά σχήματα και προορίζονται για ειδικές χρήσεις. Οι χρήσεις, αυτές, μπορεί να είναι παραδείγματος χάρη η τοποθέτηση σε εγκαταστάσεις ανακομιδής θερμότητας ή ως κεραμικές ίνες για θερμική μόνωση σε μεγάλη θερμοκρασία (Ζέρβας, 2018).



### 1.2.2 Χημική Ταξινόμηση

Σύμφωνα με το τι σύσταση έχουν τα πυρίμαχα υλικά χημικά εξαρτάται η χημική τους ταξινόμηση. Χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: 1) στα όξινα ( $RO_2$  όπως  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ), 2) στα ουδέτερα ( $R_2O_3$  όπως  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) και 3) στα βασικά ( $RO$  όπως  $CaO$ ,  $MgO$ ) (Ζέρβας, 2018).

## 1.3 Ιδιότητες Πυρίμαχων

### 1.3.1 Θερμικές Ιδιότητες

**Θερμική Αγωγιμότητα.** Ονομάζεται το μέτρο της ικανότητας του πυρίμαχου υλικού να οδηγεί τη θερμότητα από μία ζεστή επιφάνεια προς μία κρύα επιφάνεια, όταν αυτό εκτίθεται σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες. Ο προσδιορισμός της θερμικής αγωγιμότητας στα πυρίμαχα υλικά μπορεί να γίνει μέσω τριών διαφορετικών τύπων. 1) Η τυπική μέθοδος για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας στα πυρίμαχα υλικά είναι η ASTM C-210. 2) Η ASTM C-202, η οποία είναι η ανάλογη μέθοδος για τα πυρίμαχα τούβλα. 3) Η μέθοδος ASTM C-1113 προσδιορίζει τη θερμική αγωγιμότητα στα πυρίμαχα υλικά με θερμό σύρμα (hot wire) και είναι πρότυπη. Στα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται για θερμομόνωση ο έλεγχος και οι δοκιμές της θερμικής αγωγιμότητας είναι αρκετά σπουδαία και χρήσιμα καθώς εκεί οι θερμικές διαβαθμίσεις από τη ζεστή επιφάνεια στην κρύα επιφάνεια υπαγορεύουν τη χρησιμότητα του πυρίμαχου υλικού για ειδικούς σκοπούς (Φτίκος, 2015).

**Θερμική Διαστολή.** Είναι ένα μέτρο για να εκτιμηθεί η γραμμική σταθερότητα ενός πυρίμαχου υλικού, όταν γίνει έκθεσή του σε διάφορες περιοχές μεγάλων θερμοκρασιών και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μέτρο αυτό είναι η μόνιμη γραμμική μεταβολή και μετριέται από τις αλλαγές που υπάρχουν στις πιο μεγάλες γραμμικές διαστάσεις του. Στα πιο πολλά πυρίμαχα υλικά γίνεται διαστολή όταν αυτά θερμανθούν. Όταν, λοιπόν, αυτά κτίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μία επένδυση καμίνου, μπορούν να υπολογιστούν οι ανοχές που χρειάζεται να φύγουν έτσι ώστε να εξισορροπηθεί η διαστολή, με σκοπό να γίνει σταθεροποίηση όλης της κατασκευής, όταν αυτή θερμανθεί. Ωστόσο, αν η θερμοκρασία γίνει υψηλότερη από τη θερμοκρασία της μαλάκυσής του στο σύστημα σύνδεσής του, μπορεί να υπάρχουν παραμορφώσεις στην κατασκευή ή να υποστεί ζημιά. Οπότε, ο σχεδιασμός των συστημάτων των πυρίμαχων πρέπει να είναι τέτοιος έτσι ώστε όταν φτάσει το σύστημα τη μέγιστη θερμοκρασία, να είναι πιο μικρή από τη θερμοκρασία της μαλάκυνσης ή της τήξης των συστατικών του πυρίμαχου υλικού. Πολλές φορές σε μονολιθικά πυρίμαχα συστήματα παρατηρούνται ρωγμές,

όταν αυτά ψύχονται, αλλά συνήθως, όταν το σύστημα ξανά θερμανθεί και διασταλεί, οι ρωγμές που είναι ορατές θα κλείσουν (Φτίκος, 2015).

**Θερμική Διαχυτότητα.** Μία εξίσου ιδιαίτερη ιδιότητα του πυρίμαχου υλικού, η οποία είναι χρήσιμη για το σχεδιασμό εφαρμογών σε συνθήκες θερμικής ροής που μεταβάλλονται απότομα. Επίσης, είναι σημαντική γιατί με αυτή προσδιορίζεται η ασφαλής θερμοκρασία λειτουργίας καθώς και ελέγχεται τόσο η διαδικασία αλλά και διασφαλίζεται η ποιότητα του υλικού. Ο προσδιορισμός της ιδιότητας αυτής γίνεται με τη μέθοδο ASTM C-714, αφού προσδιορίζει τη θερμική διαχυτότητα των ανθράκων και του γραφίτη σε  $\pm 5\%$  μεταβολές σε θερμοκρασίες έως  $500^\circ$ , μέσω της τεχνικής των θερμικών παλμών. Στην πειραματική διαδικασία μετριοούνται μόνο τα χρονικά διαστήματα και η μεταβολή της θερμοκρασίας όταν μεταβάλλονται απότομα οι συνθήκες θέρμανσης. Συνήθως, τα αποτελέσματα της θερμικής διαχυτότητας συσχετίζονται με τις τιμές της ειδικής θερμότητας ( $C_p$ ) και της πυκνότητας ( $\rho$ ) και είναι χρήσιμα προκειμένου να υπολογισθεί η θερμική αγωγιμότητα από τη σχέση  $\lambda = \alpha C_p \rho$  (Φτίκος, 2015).

**Θερμικό Σοκ.** Μία σημαντική ιδιότητα των πυρίμαχων υλικών είναι η αντοχή τους σε θερμικό σοκ (Εικόνα 10). Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι ένα μέτρο εκτίμησης για τη συμπεριφορά του πυρίμαχου, όταν το πυρίμαχο εκτίθεται σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης με εναλλαγή. Οι πιο πολλές διαδικασίες μεγάλων θερμοκρασιών λειτουργούν σε συνθήκες ψύξης θέρμανσης. Οι κόκκοι και το σύστημα σύνδεσης διαστέλλονται κατά τη θέρμανση και συστέλλονται κατά τη ψύξη. Η αντοχή του σε θερμικό σοκ εξαρτάται από τη μήτρα που συγκρατεί τους κόκκους, επειδή το πυρίμαχο αποτελείται από όμοιους κόκκους. Με αυτόν τον τρόπο, τα πυρίμαχα με δομές που έχουν ατέλειες με μικρές ρωγμές, φαίνεται να έχουν καλύτερη αντίσταση σε θερμικό σοκ σε σχέση με τα τέλεια συστήματα. Το σύστημα σύνδεσης από τη φύση του σε ορισμένα πυρίμαχα έχει ατέλειες στη μικροδομή ή μικρορωγμές. Αυτά του δίνουν καλύτερη αντίσταση σε θερμικό σοκ. Δύο είναι οι πρότυποι μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να προσδιοριστεί η αντίσταση των πυρίμαχων υλικών σε θερμικό σοκ. Η «δοκιμή δοκού σε θερμικό σοκ» (Ribbon Thermal Shock Testing, ASTM C-1100) είναι χρήσιμη για τα πυρότουβλα και για τα μονολιθικά πυρίμαχα γίνεται εφαρμογή του προτύπου ASTM C-1171. Με τις δύο δοκιμές αυτές γίνεται διαφοροποίηση των πυρίμαχων υλικών σύμφωνα με την αντίστασή τους σε θερμικό σοκ (Φτίκος, 2015).



**ΕΙΚΟΝΑ 10:** Κυλινδρικό δοκίμιο μετά από θερμικό σοκ [10]

Θερμική Κλίση Στο Θερμικό Σοκ. Η θερμική κλίση και κατά συνέπεια η κατανομή και ένταση της πίεσης σε ένα πυρίμαχο υλικό επηρεάζεται σημαντικά από τον τρόπο που εφαρμόζεται ένα θερμικό σοκ. Περιγράφοντας την αλλαγή θερμοκρασίας σε ένα δοκίμιο κατά τη διάρκεια του θερμικού σοκ, η διάκριση μεταξύ «ανερχόμενου» και «κατερχόμενου» θερμικού σοκ είναι εύληπτη και αυτονόητη. Λαμβάνοντας υπόψη ένα δοκίμιο με ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας πριν το θερμικό σοκ, ένα «ανερχόμενο» θερμικό σοκ προκαλεί σημαντικές μάλλον τοπικές συμπιεστικές τάσεις κοντά στην επιφάνεια σε επαφή με το θερμό μέσο και μέτριες τάσεις εφελκυσμού στο ψυχρότερο εσωτερικό τμήμα του δοκιμίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει κατά τη διάρκεια ενός «κατερχόμενου» θερμικού σοκ. Εκτός από το γεγονός ότι διαφορετικοί πληθυσμοί ελαττωμάτων διεγείρονται έτσι (επιφάνεια ή ελαττώματα έντασης), η δύναμη και κατά συνέπεια η καταστροφική διαδικασία των πυρίμαχων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της δύναμης (συμπίεση ή εφελκυσμός) και της θερμοκρασίας. Στην πράξη, τα «ανερχόμενα» θερμικά σοκ είναι συνήθως πιο σοβαρά και αποφασιστικά για τις περισσότερες πυρίμαχες επενδύσεις (ξαφνική επαφή με λιωμένα μέταλλα, σκουριές ή θερμά αδρανή, φλόγες καυστήρα κ.λπ.) Οι επενδύσεις πυρίμαχων υλικών περνάνε τουλάχιστον ένα «ανερχόμενο» θερμικό σοκ όταν θερμαίνονται για πρώτη φορά. Συμπιεστικές τάσεις δημιουργούνται κοντά στη θερμή επιφάνεια. Με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας, οι εφελκυστικές τάσεις που προκαλούνται στο ψυχρότερο τμήμα των πυρίμαχων επενδύσεων αυξάνονται ενώ μία σταθερή κατάσταση τείνει να επιτευχθεί. Κατά τη διάρκεια μίας ακόλουθης ψύξης, οι συμπιεστικές τάσεις αφαιρούνται προοδευτικά στη θερμή επιφάνεια και η κατάσταση της πίεσης στις πυρίμαχες επενδύσεις είναι συνολικά μειωμένη. Στη συνέχεια, εφελκυστικές τάσεις μπορούν να εμφανιστούν στην επιφάνεια

μίας επένδυσης εάν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τη θερμοκρασία που τώρα απλώνεται ομοιόμορφα στο σώμα της πυρίμαχης επένδυσης (Brochen et al., 2016).

Ένταση Του Θερμικού Σοκ. Τα περισσότερα από τα σύγχρονα πυρίμαχα προϊόντα είναι ικανά να αντέξουν μέτρια θερμικά σοκ για έναν αποδεκτό χρόνο λειτουργίας. Τα σοβαρά θερμικά σοκ είναι ωστόσο ένας από τους πολλούς λόγους για τη σύντομη διάρκεια ζωής των πυρίμαχων προϊόντων στις πιο απαιτητικές εφαρμογές. Για μία συγκεκριμένη υπηρεσία ή συνθήκες δοκιμών, η σοβαρότητα ενός θερμικού σοκ εξαρτάται άμεσα από το λόγο μεταφοράς της θερμότητας  $h$  [ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ] προς τη θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$  [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] και μπορεί να ποσοτικοποιηθεί χρησιμοποιώντας τον αδιάστατο αριθμό Biot  $Bi=(l \cdot h)/\lambda$  [-] όπου το  $l$  [m] είναι το χαρακτηριστικό μήκος του πυρίμαχου προϊόντος (μήκος τούβλου ή πάχος τοίχου από μονολιθικό πυρίμαχο σε πυρίμαχες επενδύσεις). Εάν η αγωγιμότητα θερμότητας στο εσωτερικό του πυρίμαχου δομικού στοιχείου είναι σημαντικά πιο αποτελεσματική από τη ροή θερμότητας στην επιφάνεια του στοιχείου ( $Bi \ll 1$ ), συμβαίνει μόνο ένα ασθενές θερμικό σοκ, η θερμική κλίση είναι χαμηλή και οι προκύπτουσες θερμικές καταπονήσεις είναι χαμηλές. Αντίθετα, εάν η αγωγιμότητα θερμότητας είναι ανεπαρκής για την αποτελεσματική μεταφορά της εισερχόμενης ή της εξερχόμενης ποσότητας της θερμότητας ( $Bi \gg 1$ ), η θερμοκρασία κοντά στις επιφάνειες μεταφοράς αλλάζει γρήγορα, ενώ η θερμοκρασία στο πυρίμαχο μέρος ποικίλλει σημαντικά πιο αργά (σοβαρό θερμικό σοκ). Έτσι μία σημαντική θερμική κλίση δημιουργείται και αναμένεται σοβαρή ζημιά (Brochen et al., 2016).

Θερμικό Σοκ Υψηλής Θερμοκρασίας Έναντι Χαμηλής Θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες πολλών πυρίμαχων υλικών επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία και μπορεί ακόμη να εξελιχθούν με την αύξηση του χρόνου έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, η συμπεριφορά των πυρίμαχων προϊόντων μπορεί να αλλάξει δραστικά πάνω από τους  $1000^{\circ}C$ , καθώς η κεραμική μικροδομή, η οποία είναι αρκετά ψαθυρή σε θερμοκρασία δωματίου, κερδίζει σε ολκιμότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι δοκιμές θερμικού σοκ αποκλειστικά κάτω από τους  $1000^{\circ}C$  μπορούν συνεπώς να οδηγήσουν σε εσφαλμένη εκτίμηση της αντίστασης σε θερμικό σοκ για τα πυρίμαχα προϊόντα που αντιμετωπίζουν θερμικό κύκλο σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα στην επένδυση της κουτάλας χυτηρίου (Brochen et al., 2016).

Μέθοδος Χαρακτηρισμού Για Τη Ζημιά Που Προκύπτει Και Η Διαδικασία Αυτής. Η απλούστερη αξιολόγηση της ζημιάς που προκαλείται από τη δοκιμή θερμικού σοκ επιτυγχάνεται με οπτικές

παρατηρήσεις μετά τη δοκιμή. Μετά από έναν ή περισσότερους κύκλους θερμικού σοκ, ο αριθμός, το μήκος και ο προσανατολισμός των μικρορωγμών μπορούν να εκτιμηθούν κατά προσέγγιση με γυμνό μάτι και η κατεστραμμένη μικροδομή μπορεί να χαρακτηριστεί χρησιμοποιώντας οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία. Ωστόσο, η ποιότητα της αξιολόγησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την εμπειρία του παρατηρητή και δε λαμβάνονται ποσοτικές τιμές για σύγκριση με άλλα υλικά. Ιστορικά, οι πρώτες προσπάθειες για την παροχή ποσοτικών τιμών, ειδικά για τη σύγκριση της απόδοσης της αντίστασης σε θερμικό σοκ διαφόρων πυρίμαχων προϊόντων, βασίστηκαν στην απώλεια βάρους του δοκιμίου μετά από έναν δεδομένο αριθμό κύκλων θερμικού σοκ ή στον αριθμό των κύκλων πριν διασπαστεί το δοκίμιο σε δύο ή περισσότερα θραύσματα. Η μέτρηση της απώλειας βάρους αποδείχθηκε πολύ ανακριβής τιμή και είναι σε μεγάλο βαθμό εφαρμόσιμη σε σύγχρονα πυρίμαχα με καλή αντίσταση στο θερμικό σοκ. Ο αριθμός των θερμικών κύκλων που άντεξε το δοκίμιο πριν αποτύχει, από τη στιγμή που ήταν εύκολο να αποδώσει, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως ως ποσοτικό μέτρο, αλλά τείνει να αντικατασταθεί από τη μέτρηση της υπολειπόμενης μηχανικής αντοχής των δοκιμίων μετά από ορισμένο αριθμό κύκλων θερμικού σοκ. Με την ανάπτυξη μη καταστροφικών δοκιμών, το Μέτρο Ελαστικότητας (ΜοΕ) ή η ταχύτητα υπερήχων (UV) που μετρήθηκε στο ίδιο δοκίμιο πριν και μετά από το θερμικό σοκ παρέχει ακόμη πιο ακριβείς ποσοτικές τιμές για την εκτίμηση της αντίστασης σε θερμικό σοκ. Οι μετρήσεις απόσβεσης προσφέρουν επίσης πρόσθετες πληροφορίες για την καλύτερη κατανόηση της επιβλαβούς διαδικασίας. Ωστόσο, όλες οι μέθοδοι που περιγράφονται παραπάνω απαιτούν την αφαίρεση του τεμαχίου δοκιμής από τη ρύθμιση δοκιμής. Αν και είναι αρκετά καλά προσαρμοσμένο για να ποσοτικοποιήσει τη ζημιά που προκαλείται από τη δοκιμή θερμικού σοκ, όλες οι μέθοδοι που περιγράφηκαν προηγουμένως παρέχουν περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία της ζημιάς στο εσωτερικό του υλικού κατά τη διάρκεια του θερμικού σοκ. Βασικά, η διαδικασία ζημιάς των πυρίμαχων προϊόντων συνίσταται στην πυρηνοποίηση των μικρορωγμών, ακολουθούμενη από την ανάπτυξη και τη συγχώνευση αυτών των ρωγμών. Όλες αυτές οι διαδικασίες δημιουργούν συγκεκριμένα κραδασμικά και ακουστικά γεγονότα. Η απόκτηση και η αξιολόγηση αυτών των ακουστικών γεγονότων με χρήση αισθητήρων ακουστικών εκπομπών αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό βήμα προς τα εμπρός στο χαρακτηρισμό των επιπτώσεων των ζημιών από θερμικό σοκ. Τα μικρόφωνα προτιμώνται από τους αισθητήρες κραδασμών καθώς δε χρειάζονται φυσική επαφή με ένα δοκίμιο. Εάν πρόκειται να μετρηθούν οι δονήσεις, τα Laser Doppler Vibrometers (LDV) προσφέρουν πολλά υποσχόμενες προοπτικές για μία απλή μέτρηση. Αυτά τα συστήματα είναι σε θέση να εκτιμήσουν τη ζημιά των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της δοκιμής του θερμικού σοκ σε υψηλή θερμοκρασία και χωρίς να αφαιρέσουν το

δοκίμιο από τη διάταξη δοκιμής, παρέχοντας μια άμεση εικόνα για τη διαδικασία της ζημιάς (Brochen et al., 2016).

### 1.3.2 Φυσικές Ιδιότητες

Ο χαρακτηρισμός των πυρίμαχων υλικών με βάση τις φυσικές ιδιότητές τους γίνεται σύμφωνα με το πως αυτά χρησιμοποιούνται αλλά και πόσο λειτουργικά είναι. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις, η χρησιμότητα των πυρίμαχων σε συγκεκριμένες εφαρμογές προβλέπεται από προηγούμενη εμπειρία. Ανάλογα με τις βασικές φυσικές ιδιότητες κρίνεται η δυνατότητα χρήσης ενός πυρίμαχου υλικού σε κάποια συγκεκριμένη εφαρμογή (Φτίκος, 2015).

Οι φυσικές ιδιότητες απαιτούν διαφορετικά πράγματα ανάλογα με το αν πρόκειται για μορφοποιημένα πυρίμαχα ή μη μορφοποιημένα. Στην πρώτη κατηγορία, η εστίαση των κύριων απαιτήσεων γίνεται περισσότερο στη διακύμανση των διαστάσεων, το πορώδες και την πυκνότητα. Αντίθετα, ο χαρακτηρισμός των μονολιθικών γίνεται με άλλες παραμέτρους. Οι κύριες απαιτήσεις που αφορούν τα πλαστικά πυρίμαχα είναι η γήρανση και η εργατικότητα. Στα εμβόλιμα μίγματα πυρίμαχων απαιτείται η εισχώρηση με κανονική συμπίκνωση, ενώ όσον αφορά τα χυτεύσιμα/αντλήσιμα πυρίμαχα η κύρια απαίτηση είναι η ρευστότητα με προσθήκη νερού που καθορίζεται ή χωρίς δόνηση. Τα χυτεύσιμα/αντλήσιμα πυρίμαχα κονιάματα έχουν τον πρώτο λόγο στις πιο πολλές εφαρμογές των μονολιθικών πυρίμαχων. Τα υλικά αυτά έχουν τεράστια και σημαντική πρόοδο, αφού αναπτύχθηκαν τα τσιμέντα λίγης και ακόμα πιο λίγης ικανότητας χύτευσης. Η δυνατότητα να παρασκευαστούν αντλήσιμα κονιάματα χύτευσης δόθηκε όταν αναπτύχθηκε η σύνθεση των πυρίμαχων υλικών με τη διεργασία sol-gel. Από τότε, ο σχεδιασμός των πυρίμαχων κονιαμάτων λίγης και ακόμα πιο λίγης ικανότητας χύτευσης γίνεται με σκοπό την ύπαρξη των χαρακτηριστικών της άντλησης και της ροής που απαιτούνται, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται επιλέγοντας προσεκτικά το μέγεθος των κόκκων των χυτεύσιμων συστατικών. Προκειμένου η ροή σε ένα χυτεύσιμο κονίαμα να υπάρχει από μόνη της και να μπορεί να αντληθεί το κονίαμα αυτό, είναι απαραίτητη η κατανομή του μεγέθους των κόκκων με συγκεκριμένες παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα, προϋπόθεση των παραμέτρων πήξης είναι ο συνδυασμός τους με τη ρευστότητα. Στην περίπτωση που οι παράμετροι για την πήξη των χυτεύσιμων/αντλήσιμων πυρίμαχων κονιαμάτων δεν ικανοποιούνται, υπάρχει η πιθανότητα να αντιστραφούν οι δράσεις (Φτίκος, 2015).

Πριν χρησιμοποιηθούν τα πυρίμαχα υλικά ελέγχονται εργαστηριακά, με σκοπό τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων για την εφαρμογή που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Στο δείγμα, το οποίο πρόκειται να σταλθεί για να εξετασθεί παίζει σημαντικό ρόλο το πώς εμφανίζεται φυσικά, μιας και τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τη δοκιμή θα είναι όσο καλά είναι το δοκίμιο, το οποίο αποστάλθηκε για τη δοκιμή αυτή. Για να προβλεφθούν, επιλεγθούν και προδιαγραφούν τα πυρίμαχα υλικά σύμφωνα με τις εφαρμογές που έχουν καθοριστεί γίνεται χρήση των τριών φυσικών ιδιοτήτων, οι οποίες είναι 1) η αντίσταση στην τριβή, 2) οι αντοχές, σε θερμό και ψυχρό περιβάλλον και 3) η πυκνότητα και το πορώδες (Φτίκος, 2015).

Η ταξινόμηση και ο χαρακτηρισμός των υλικών γίνεται με βάση τα αποτελέσματα των φυσικών δοκιμών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι φυσικές ιδιότητες με τις οποίες υπάρχει η σημασία και ο χαρακτηρισμός των δοκιμών αυτών είναι 1) η πυκνότητα και το πορώδες (ASTM D-20). Ο προσδιορισμός των τιμών της πυκνότητας καθώς και του πορώδους γίνονται με τις συγκεκριμένες πρότυπες μεθόδους, με σκοπό να συστηθεί και να προβλεφθεί η χρησιμότητα αυτών των πυρίμαχων για καθορισμένες εφαρμογές. 2) Ένα σημαντικό κριτήριο για τη χρησιμότητα ενός πυρίμαχου είναι οι μηχανικές του αντοχές σε ψυχρό και σε θερμό περιβάλλον. Αυτές οι αντοχές στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ενδείκνυνται για το χειρισμό και την εγκατάσταση του πυρίμαχου. Αντίθετα, με τις αντοχές σε υψηλή θερμοκρασία φαίνεται το πώς συμπεριφέρεται το πυρίμαχο σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί. Κατά τη διαδικασία σχηματισμού των πυρίμαχων υλικών αναπτύσσεται η αρχική τους αντοχή. Οι αντοχές των μορφοποιημένων πυρίμαχων αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της φυσικής διεργασίας των προϊόντων. Σε κάποιες περιπτώσεις ακολουθεί η έψησή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εφόσον πρόκειται για προκατασκευασμένα σχήματα, κατά τη διάρκεια της εγκατάστασης ή τη διαδικασία μορφοποίησης των μονολιθικών πυρίμαχων γίνεται ανάπτυξη της αρχικής τους αντοχής και οι τελικές αντοχές τους αναπτύσσονται όταν χρησιμοποιηθούν και λειτουργήσουν στην εφαρμογή. Τα τελευταία χρόνια, περισσότερο σημαντικές είναι οι αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις αντοχές σε ψυχρό περιβάλλον, καθώς τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται σε μεγάλες θερμοκρασίες και όχι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, οι αντοχές στη θλίψη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και ο δείκτης που δείχνει τη θραύση σε ζεστό ή κρύο περιβάλλον είναι οι μηχανικές αντοχές των πυρίμαχων υλικών που μετρώνται. Η καλύτερη παράμετρος για να εκτιμηθεί η λειτουργικότητα ενός πυρίμαχου υλικού στην πράξη είναι ο δείκτης θραύσης σε ζεστό περιβάλλον (Φτίκος, 2015).

Ένδειξη για το πόσο κατάλληλα είναι τα πυρίμαχα για χρήση στην κατασκευή αποτελούν οι αντοχές που έχει το πυρίμαχο υλικό θλιπτικά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (ASTM C-133), οι οποίες συνδυάζουν ένα μέτρο για να εκτιμηθεί πόσο αντέχουν οι κόκκοι και το σύστημα σύνδεσής τους. Επιπλέον, ο δείκτης, ο οποίος δείχνει τη θραύση του πυρίμαχου στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (ASTM C-133) εξηγεί πόσο αντέχει το υλικό αυτό σε κάμψη καθώς και το πόσο κατάλληλο είναι για να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή, χωρίς όμως να παρουσιάζει ενδείξεις για το πως θα συμπεριφερθεί το υλικό σε μεγάλες θερμοκρασίες. Ακόμα, υπάρχει ο δείκτης που δείχνει τη θραύση σε θερμό περιβάλλον, δηλαδή σε μεγάλη θερμοκρασία (ASTM C-583), ο οποίος δίνει πληροφορίες για το πόσο αντέχει το πυρίμαχο υλικό σε μεγάλες θερμοκρασίες και αποτελεί μία πραγματική ένδειξη για την καταλληλότητα και τη λειτουργικότητα του υλικού σε αυτές τις θερμοκρασίες από τη στιγμή που τα πυρίμαχα έχουν χρήση κυρίως σε μεγάλες θερμοκρασίες. Τέλος, όταν προσκρούουν σωματίδια μεγάλης ταχύτητας πάνω σε μία επιφάνεια υπάρχει η αντίσταση στην τριβή (ASTM C-704), η οποία δείχνει το πόσο αντιστέκεται το πυρίμαχο υλικό στην τριβή της επιφάνειάς αυτής. Η αντίσταση αυτή παρουσιάζει ουσιαστικά την αντοχή που υπάρχει στο δεσμό των κόκκων του πυρίμαχου και την αντίστασή του στη ροή των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα στην επιφάνειά του. Στην πετροχημική βιομηχανία χρειάζεται ένας ικανοποιητικός συντελεστής αντίστασης στην τριβή που εμφανίζουν τα πυρίμαχα υλικά. Αυτό γίνεται γιατί υπάρχει τριβή στην επιφάνεια του πυρίμαχου υλικού με μεγάλες ταχύτητες σε μέσες σχετικά θερμοκρασίες εξαιτίας των λεπτών σωματιδίων. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ένας άμεσος συσχετισμός ανάμεσα στην αντίσταση στην τριβή και στην αντοχή στην κρούση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δεδομένου ότι οι αντοχές στην κρούση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχουν άμεση σχέση με αυτό, υπάρχει η δυνατότητα να προβλεφθεί η αντίσταση του πυρίμαχου υλικού στην τριβή (Φτίκος, 2015).

### 1.3.3 Χημικές Ιδιότητες

Γίνεται καθορισμός των χημικών ιδιοτήτων του πυρίμαχου μέσω της χημικής ανάλυσης των κόκκων του, την ικανότητα αντίστασής του όταν δρουν τα υγρά αν εκτεθεί σε μεγάλες θερμοκρασίες, όπως επίσης και από τη φύση της σύνδεσής του. Αρχικά, σημαντική είναι η χημική σύνθεσή του γιατί από το σύστημα σύνδεσης προκύπτουν οι χημικές ιδιότητες του πυρίμαχου. Εάν ένα πυρίμαχο εκτεθεί σε υγρά που το διαβρώνουν σε μεγάλες θερμοκρασίες, τότε ανάλογα με τους κόκκους και το χημικό δεσμό που βρίσκεται στο σύστημά του φαίνεται κατά πόσο αυτό θα διαβρωθεί χημικά ή μηχανικά (Φτίκος, 2015).



Η διαλυτοποίηση ενός πυρίμαχου όταν αυτό έρχεται σε επαφή με αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση, υγρά και με ατμούς υγρών είναι ένας μηχανισμός που προκαλεί τη διάβρωσή του. Άλλος ένας παράγοντας που μπορεί να προκαλέσει τη διάβρωση ενός πυρίμαχου είναι μέσω της διείσδυσης των ατμών ή των υγρών στους πόρους του, καθώς με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μία ζώνη εναλλαγής. Ο υπολογισμός της φύσης και της ταχύτητας διάλυσης του πυρίμαχου σε υγρό γίνεται μέσω των διαγραμμάτων ισορροπίας των φάσεων. Όταν ένα πυρίμαχο ακουμπήσει τηγμένη σκωρία, διαβαθμίζεται η συγκέντρωση που υπάρχει στη σύνθεση του υλικού του. Δια μέσω του υμένα της ενδιάμεσης φάσης, η οποία επηρεάζει την ταχύτητα της διάλυσης και δημιουργείται στη διεπιφάνεια γίνεται διάχυση των συστατικών του πυρίμαχου και διάλυση στην υγρή φάση. Όσο πιο πολύ διαβαθμίζεται η συγκέντρωση, τόσο πιο γρήγορα διαλύεται το πυρίμαχο (Φτίκος, 2015).

Είναι αρκετά σημαντικό να αντιστέκονται τα πυρίμαχα στη διάβρωση που υπόκεινται χημικά/μηχανικά και γι αυτό το λόγο πρέπει να γίνεται προσομοίωση των συνθηκών στις κανονικές συνθήκες, στις οποίες εκτίθεται το πυρίμαχο υλικό πραγματικά. Στην παρασκευή ενός πυρίμαχου, πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα η σύνθεσή του και να επιλεχθεί σωστή κοκκομετρία και του συστήματός τους, σύμφωνα με το που προορίζονται αυτά να εφαρμοστούν. Άρα, υπάρχουν διαφορές στα πυρίμαχα, τα οποία προορίζονται για τις διαδικασίες παραγωγής σιδήρου και σε αυτά που προορίζονται για τη διεργασία παραγωγής χάλυβα. Αυτό γίνεται γιατί διαφέρει η φύση του μετάλλου και της σκωρίας, δηλαδή στην πρώτη περίπτωση αυτά είναι ουδέτερα ή ελαφρώς όξινα και στη δεύτερη περίπτωση η σκωρία είναι βασική. Όσα πυρίμαχα κατατάσσονται στην πρώτη κατηγορία βασίζονται στην αλουμίνα και στην πυριτία και όσα κατατάσσονται στη δεύτερη κατηγορία γίνεται επιλογή με βάση τη μαγνησία (Φτίκος, 2015).

Για τις διαδικασίες παραγωγής χάλυβα, το πρότυπο ASTM C-874 με τη δοκιμή σκωρίας που περιστρέφεται, προσομοιώνονται αρκετά καλά οι συνθήκες σύμφωνα με τις συνθήκες που υπάρχουν κατά τη διαδικασία παραγωγής. Όσον αφορά τα πυρίμαχα για τις διαδικασίες της παραγωγής του σιδήρου, για να γίνει προσομοίωση με τις συνθήκες που υπάρχουν στην υψικάμνο, έχει γίνει σχεδιασμός των δυναμικών δοκιμών της σκωρίας σε μια κάμνο επαγωγής. Η μέθοδος αυτή έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνεται σύγκριση των πυρίμαχων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν με άλλα αντίστοιχα τα οποία συμπεριφέρονται γνωστά στις χημικές/μηχανικές διαβρώσεις. Η δοκιμή αυτή γίνεται σε μία κάμνο επαγωγής, καθώς εκεί κινείται φυσικά το μέταλλο μέσα στην κάμνο, εξαιτίας της επαγωγικής δύναμής της. Υπάρχει μία

ράβδος στήριξης, η οποία περιστρέφεται με 8-10 περιστροφές ανά λεπτό, από την οποία κρέμονται τέσσερις ράβδοι που έχουν διαστάσεις 205×38×38 mm. Αφού προθερμανθούν πάνω από το σημείο της τήξης σκωρίας/σιδήρου, γίνεται βύθιση των δοκιμών στην υγρή φάση της σκωρίας και του σιδήρου μέχρις ότου να είναι ορατό ότι τα δοκίμια έχουν διαβρωθεί ικανοποιητικά. Στη συνέχεια, γίνεται απομάκρυνση των δοκιμών και ψύξη. Μετά γίνεται σύγκριση των σχετικών φθορών οπτικά και μέτρηση των επιφανειών των μέγιστων φθορών. Με αυτήν τη διαδικασία η συμπεριφορά των δοκιμών, όταν αυτά διαβρώνονται χημικά/μηχανικά, συγκρίνεται. Αυτή η δοκιμή είναι η πιο καλή προσομοίωση σχετικά με τη συμπεριφορά των πυρίμαχων στην υψικάμινο (Φτίκος, 2015).

## **1.4 Χρήσεις Πυρίμαχων**

Τα πυρίμαχα είναι υλικά που διατηρούν επαρκή φυσική και χημική ταυτότητα σταθερότητας με χρήση για δομικούς σκοπούς σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας (Ewais, 2004). Σήμερα, τα πυρίμαχα υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών τομέων (μεταλλουργία, βιομηχανία γυαλιού, τσιμέντου, δομικών τούβλων, κεραμικών κ.α.). Τα κεραμικά υλικά είναι προϊόντα που χρησιμοποιούνται γενικά υπό φορτίο υψηλής θερμοκρασίας >1500 °C για επένδυση και ανεφοδιασμό θερμοτεχνικών εγκαταστάσεων, όπως υψικάμινοι ή μετατροπείς, καθώς και για συσκευές μεταφοράς σε βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα, αλουμινίου, τσιμέντου και κεραμικών, σε μονάδες αποτέφρωσης και διυλιστήρια. Το υλικό διαχωρίζει την ζώνη αντίδρασης από τα εξωτερικά μέρη των συσκευών διεργασίας και είναι σε επαφή με στερεό, υγρό και αέρια, εν μέρει πολύ επιθετικά συστατικά αντίδρασης και προϊόντα αντίδρασης (Seifert, 2021). Τα πυρίμαχα είναι απαραίτητα για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα. Χρησιμοποιούνται στις μονάδες άμεσης μείωσης, σε συστοιχίες καμίνων οπτάνθρακα, σε υψικάμινους, στη μεταφορά και προ-επεξεργασία θερμών μετάλλων, σε μετατροπείς οξυγόνου, σε ηλεκτρικούς κλιβάνους, στους χαλύβδινους κάδους χύτευσης, στους απαερωτές ανακύκλωσης, στον διαμοιραστή, σε συστήματα χύτευσης, σε κλιβάνους αναθέρμανσης, σε μονάδες θερμικής επεξεργασίας (Madias, 2017).

Τα πυρίμαχα έχουν πολλές εφαρμογές που περιλαμβάνουν ευρείες βιομηχανίες μηχανικής πετροχημικών, σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αεροδιαστημικής κ.λπ. Χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε κλιβάνους τούβλων αλλά έχουν εφαρμογή ως ασπίδες θερμότητας για την επανείσοδο στο διαστημικό λεωφορείο. Χρησιμοποιούνται επίσης σε χώρους όπου

#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

φυλάσσονται μηχανές επεξεργασίας ή εξοπλισμός που απαιτούν προστασία από ζέστη ή έντονη θερμοκρασία (Ramaswamy et al., 2019). Ωστόσο, λίγοι άνθρωποι γνωρίζουν σχετικά τι είναι τα πυρίμαχα ή αντιλαμβάνονται τη σημασία τους, επειδή αυτά τα υλικά σπάνια έρχονται στην προσοχή του ευρύτερου κοινού. Τα πυρίμαχα συνήθως αποστέλλονται απευθείας από το σημείο κατασκευής τους σε άλλο εργοστάσιο, όπου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καταναλωτικών ειδών που δεν φέρουν κανένα ίχνος από τα πυρίμαχα που ήταν απαραίτητα για την παραγωγή τους. Εκτός από την κατηγορία των πυρίμαχων υλικών που χαρακτηρίζονται από μεγάλης κλίμακας χρήση στις βιομηχανίες επεξεργασίας, υπάρχουν και άλλα που χρησιμοποιούνται για πιο συγκεκριμένες εφαρμογές. Για παράδειγμα, στην αεροδιαστημική βιομηχανία παρατηρούνται εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες από συστήματα πρόωσης και θέρμανση με τριβή σε υψηλές ταχύτητες στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον υπάρχουν και εφαρμογές στον τομέα της πυρηνικής ενέργειας. Τέτοιες εφαρμογές που μπορεί να απαιτούν τη μαζική χρήση των πυρίμαχων υλικών αποτελούν ζωτικό παράγοντα για την επιτυχία ενός συγκεκριμένου συστήματος (Ewais, 2004).

Η αξία της παγκόσμιας αγοράς πυρίμαχων έχει εκτιμηθεί στα 20 δις ευρώ. Το 2014 εκτιμήθηκε ο όγκος της πυρίμαχης παραγωγής σε 40 εκατομμύρια τόνους (Πίνακας 2). Το 14% της κατανάλωσης παγκοσμίως αποτελεί η ευρωπαϊκή πυρίμαχη παραγωγή [11].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2:** Παγκόσμια ζήτηση πυρίμαχων προϊόντων [11]

	2004	2006	2009	2011	2014
Περιοχή	Ζήτηση (kt)	Ζήτηση (kt)	Ζήτηση (kt)	Ζήτηση (kt)	Ζήτηση (kt)
Βόρεια Αμερική	3305	3465	2445	2695	3150
Δυτική Ευρώπη	3550	3785	2725	2960	3240
Ασία - Ειρηνικός	13350	21470	21340	27150	27850
Άλλες περιοχές	5460	6530	4990	6345	6460
<b>Σύνολο</b>	<b>25665</b>	<b>35250</b>	<b>31500</b>	<b>39150</b>	<b>40700</b>

#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

Η παγκόσμια ζήτηση για πυρίμαχα υλικά έχει εκτιμηθεί σε 46 Mt για το έτος 2016. Μεγαλύτερος καταναλωτής είναι η βιομηχανία χάλυβα, καθώς καταναλώνει περίπου τα δύο τρίτα κατά βάρος της πυρίμαχης παραγωγής (73% της παγκόσμιας ζήτησης) (Πίνακας 3). Εκτιμάται ότι το πυρίμαχο υλικό που απομένει μετά τη χρήση είναι το 30% του υλικού εφαρμογής. Αυτό σημαίνει ότι περίπου 9 εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών ετησίως είναι διαθέσιμοι για ανακύκλωση ή υγειονομική ταφή (Madias, 2017).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3:** Συμμετοχή των βιομηχανιών στην κατανάλωση πυρίμαχων (Φτίκος, 2015)

Βιομηχανία	Ποσοστό συμμετοχής στην κατανάλωση πυρίμαχων
Σιδήρου και Χάλυβα	73,0 %
Τσιμέντου και Ασβεστίου	13,0 %
Μη σιδηρούχων μετάλλων	4,5 %
Χημικές Βιομηχανίες	4,0 %
Γυαλιού	2,5 %
Κεραμικών	2,0 %
Άλλες	1,5 %

Οι μεγαλύτεροι πόροι πρώτων υλών βρίσκονται κυρίως στην Κίνα, τη Ρωσία, τη Νότια Αφρική, τη Νότια Αμερική και την Αυστραλία. Κατά συνέπεια η ευρωπαϊκή βιομηχανία πυρίμαχων υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από αυτές τις εισαγωγές. Τα πυρίμαχα υλικά εκτίθενται σε υψηλά θερμικά, φυσικά και χημικά φορτία και χρησιμεύουν ως υλικό φθοράς κατά τη χρήση σε βιομηχανικές διεργασίες. Η μέση διάρκεια ζωής των πυρίμαχων υλικών εξαρτάται από την εφαρμογή και το εύρος από λίγες ημέρες (π.χ. βύσματα καθαρισμού) έως μερικές εβδομάδες (π.χ. κουτάλες και μετατροπείς χύτευσης χάλυβα) έως μακροχρόνιες εφαρμογές από ένα έως αρκετά χρόνια (π.χ. μετατροπείς και εναλλάκτες/προθερμαντήρες θερμότητας). Μετά τη φάση της χρήσης, η πυρίμαχη επένδυση πρέπει να επισκευαστεί ή τουλάχιστον να υποστεί νέα επένδυση. Η πλειονότητα της επένδυσης φθείρεται εντελώς και δεν μπορεί πλέον να

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

χρησιμοποιηθεί ή είναι χημικά μολυσμένη έτσι ώστε να απαιτεί εκτεταμένη αντικατάσταση (Seifert et al., 2021).

Τα τελευταία χρόνια, έχει επιτευχθεί δραματική μείωση της κατανάλωσης πυρίμαχων υλικών ανά τόνο χάλυβα στις βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα (Πίνακας 4). Αυτό αποδίδεται στη βελτίωση των λειτουργιών ειδικά στον έλεγχο των διεργασιών και στην επισκευή θερμής εκτόξευσης. Προκύπτει επίσης από την ανάπτυξη διαδικασιών συνεχούς χύτευσης. Η ποιότητα των πυρίμαχων υλικών, ειδικά των πυρίμαχων υλικών που περιέχουν άνθρακα ή με βάση τον άνθρακα, πραγματικά προηγμένα σύνθετα υλικά, έπαιξαν επίσης σημαντικό ρόλο στην επίτευξη μείωσης της κατανάλωσης πυρίμαχων υλικών (Ewais, 2004). Μια ολοκληρωμένη βιομηχανική διαδικασία ανακύκλωσης πυρίμαχων υλικών είναι μια σημαντική πρόκληση που προσφέρει την ευκαιρία να μειωθεί η εξάρτηση από τις εισαγωγές πρωτογενών πρώτων υλών και οι παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> (Seifert et al., 2021).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4:** Κατανάλωση πυρίμαχων από τη βιομηχανία χάλυβα παγκοσμίως (Ewais, 2004)

Έτος	Κατανάλωση πυρίμαχων ανά τόνο Χάλυβα (kg/t)		
	ΗΠΑ	Ιαπωνία	Βραζιλία
1970	29	27	
1980	19	16	28
1990	14	12	15
1999	10	9	11

## 1.5 Ανακύκλωση Και Κυκλική Οικονομία

### 1.5.1 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αειφόρο ανάπτυξη και έχει αποκτήσει πρόσφατα τεράστια σημασία. Στόχος της κυκλικής οικονομίας είναι να ανακυκλώσει προϊόντα, τα οποία βρίσκονται στο τέλος της διάρκειας της ζωής τους με σκοπό να επαναχρησιμοποιηθούν σαν πόροι για άλλους σκοπούς (Εικόνα 11). Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται δραματικά τα απόβλητα και ότι είναι μη αποδεκτό επιστρέφει πίσω στο περιβάλλον, όπως επίσης μειώνεται και

η ενέργεια που χρησιμοποιείται αλλά και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται (Valavanidis, 2018).



**ΕΙΚΟΝΑ 11:** Κυκλική Οικονομία [12]

Περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους θέτουν σε κίνδυνο την ίδια τη γη (Geissdoerfer et al., 2017). Απώλεια της βιοποικιλότητας, σπατάλη των υδάτινων πόρων, ερημοποίηση του εδάφους που προκαλείται από την υπερβολική χρήση γης για την παραγωγή τροφίμων, αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στις αστικές περιοχές, πλαστική ρύπανση στον ωκεανό αλλά και οι δραματικές κλιματικές αλλαγές είναι μερικά από τα πιο σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προσπαθούν να αντιμετωπιστούν και διερευνούνται εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Συνεπώς, υπήρχε μια επιτακτική ανάγκη παγκοσμίως για μετάβαση σε μια βιομηχανία πιο φιλική προς το περιβάλλον, μια οικονομική ανάπτυξη και βιώσιμα κοινωνικά και τεχνικά συστήματα. Οι παγκόσμιες περιβαλλοντικές συνθήκες και η μη βιώσιμη χρήση των φυσικών πόρων έχουν αποδειχθεί ότι ασκούν μεγάλη πίεση στα συστήματα υποστήριξης της γης (Valavanidis, 2018).

Ως εκ τούτου, όλο και περισσότερες εταιρείες τα τελευταία δέκα χρόνια συμμετέχουν και μελετούν την κυκλική οικονομία με σκοπό να την εντάξουν στα έργα τους. Είναι ένα σημαντικό πεδίο της ακαδημαϊκής έρευνας και ο αριθμός των άρθρων σχετικά με αυτό το θέμα έχει αυξηθεί δραματικά. Έχοντας επίγνωση των ευκαιριών που προσφέρει η κυκλική οικονομία, οι εταιρείες έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούν τις δυνατότητες της (Geissdoerfer et al., 2017). Η αρχική ιδέα της κυκλικής οικονομίας υπήρχε από την αρχή της βιομηχανοποίησης επειδή μείωνε σημαντικά τις επιπτώσεις στο περιβάλλον και συνεπώς γινόταν εξοικονόμηση αρκετής ενέργειας. Παρόλα αυτά

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

κυριάρχησε άλλο μοντέλο στη βιομηχανική ανάπτυξη με αποτέλεσμα να προκληθεί σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος και εκτεταμένη χρήση των περιορισμένων φυσικών πόρων. Υποστηρίζοντας, λοιπόν, την κυκλική οικονομία δεν απαιτεί μόνο την επαναχρησιμοποίηση, ανακατασκευή και αναβάθμιση των προϊόντων, υλικών και εξαρτημάτων αλλά και τη χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας όπως είναι η ηλιακή και η αιολική ενέργεια (Valavanidis, 2018).

Η σύγχρονη κατανόηση της κυκλικής οικονομίας και η πρακτική εφαρμογή της σε συστήματα οικονομίας αλλά και σε βιομηχανικές διαδικασίες έχει βοηθήσει στην ενσωμάτωση των διαφόρων χαρακτηριστικών από μια πληθώρα ιδεών και απόψεων που μοιράζονται την ιδέα των κλειστών βρόχων. Ορίζουμε την κυκλική οικονομία σαν ένα σύστημα που ελαχιστοποιεί την εισαγωγή πόρων και ενεργειακών αποβλήτων, εκπομπών και διαρροών ενέργειας με κλείσιμο των ενεργειακών βρόχων. Αυτό είναι δυνατό να πετύχει με τον μακροχρόνιο σχεδιασμό συντήρησης, επισκευής, επαναχρησιμοποίησης, ανακατασκευής, ανακαίνισης και ανακύκλωσης (Geissdoerfer et al., 2017). Η έννοια της κυκλικής οικονομίας αντιπροσωπεύει την πιο πρόσφατη προσπάθεια να ευνοηθεί η ολοκλήρωση της οικονομικής δραστηριότητας και της περιβαλλοντικής ευημερίας με πιο βιώσιμο τρόπο. Στοχεύει στην αντικατάσταση του παραδοσιακού γραμμικού οικονομικού μοντέλου της γρήγορης και φθηνής παραγωγής και απόρριψης με τη μεγάλης διάρκειας παραγωγής υλικών, τα οποία μπορούν να επιδιορθωθούν ή εύκολα να αποσυναρμολογηθούν και να ανακυκλωθούν. Το μοντέλο αυτό προσομοιώνει διαδικασίες παρόμοιες με αυτές που συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον. Η εξοικονόμηση φυσικών πόρων μπορεί όχι μόνο να εξοικονομήσει πρώτες ύλες για τις μελλοντικές γενιές, αλλά και να δημιουργήσει πολλαπλά οφέλη ξεκινώντας από τη μείωση των απορριμμάτων και καταλήγοντας σε νέες καινοτόμες επιχειρηματικές ιδέες. Η επιστημονική κοινότητα αναγνωρίζει ότι η παγκόσμια κατάσταση φτάνει σε κρίσιμα όρια όσον αφορά τους φυσικούς πόρους, την παραγωγή αποβλήτων, τις εκπομπές αέρα και νερού καθώς και τα επίπεδα ρύπανσης (Valavanidis, 2018). Ισχυρά κίνητρα παρέχονται στις βιομηχανίες στην Ευρώπη. Η ευρωπαϊκή βιομηχανία εξαρτάται από τις εισαγωγές και τους πιθανούς κινδύνους εφοδιασμού λόγω των πρόσφατων εξελίξεων στην αγορά, με το κόστος που συνεχώς αυξάνεται και τις τιμές των παρθένων πρώτων υλών που είναι δεν είναι σταθερές. Η Ευρώπη αναγνωρίζει το πόσο σημαντική είναι η πρόσβαση σε πρώτες ύλες. Για το λόγο αυτό, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2008 έδωσε την έγκρισή της στην Πρωτοβουλία Πρώτων Υλών, η οποία βασίζεται σε 3 πυλώνες, ένας εκ των οποίων βοηθάει στην αποδοτικότητα των πόρων και μέσω της ανακύκλωσης προμηθεύει δευτερογενείς πρώτες ύλες [13]. Η έρευνα και η καινοτομία στον τομέα της ανακύκλωσης

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

ενισχύονται μέσω αυτών και άλλων σχετικών πολιτικών δράσεων, με τις οποίες γίνεται η ανάπτυξη της πυρίμαχης ανακύκλωσης [11]. Παρακάτω, παρουσιάζεται ενδεικτικά ο πίνακας με την παγκόσμια κατανάλωση πυρίμαχων πρώτων υλών (Πίνακας 5)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5:** Παγκόσμια κατανάλωση πυρίμαχων πρώτων υλών [11]

Πρώτες Ύλες	% της παγκόσμιας κατανάλωσης πρώτων υλών πυρίμαχων	Βασική Προμηθεύτρια Χώρα
Πυρίμαχοι άργιλοι	46.0	Κίνα
Μαγνησία	26.0	Κίνα
Ανακυκλωμένα πυρίμαχα υλικά	7.0	
Άνυδρος βωξίτης	4.0	Κίνα
Καφέ οξείδιο του αλουμινίου	3.0	Κίνα
Doloma (CaO, MgO)	3.0	ΗΠΑ
Πλακοειδείς αλουμίνες	2.0	
Άνυδρη αλουμίνα	2.0	Κίνα
Άλλο (κατανάλωση ≤ 1.0 %)	7.0	Κίνα

#### 1.5.2 Πυρίμαχες Εφαρμογές Ανακύκλωσης

Η απόφαση επαναχρησιμοποίησης ή ανακύκλωσης των πυρίμαχων αποβλήτων εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι 1) η ποιότητα των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών, 2) η προηγούμενη χρήση των πυρίμαχων υλικών και οι ουσίες που εναποτίθενται στην επιφάνειά τους, 3) ο τύπος των πυρίμαχων υλικών, 4) η σύνθεση των πυρίμαχων υλικών που θα μπορούσαν να περιέχουν δυνητικά τοξικά στοιχεία που αποτελούν απειλή για τον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα και 5) η δυνατότητα έκπλυσης δυνητικά τοξικών στοιχείων από πυρίμαχα υλικά. Στην ΕΕ, θεσπίστηκαν νέοι κανονισμοί και οδηγίες σχετικά με το περιβάλλον, όπως η Οδηγία για τα απόβλητα 2008/98/EC, η οποία θέτει τις προτεραιότητες για τη διαχείριση των αποβλήτων, συγκεκριμένα (Spyridakos et al.,2022): 1) πρόληψη, 2) προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, 3) ανακύκλωση, 4) ανάκτηση (π.χ.



## **Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.**

ενέργειας) και 5) απόρριψη. Ένα από τα μειονεκτήματα αυτής της ιεραρχικής δομής είναι ότι δεν κάνει διάκριση μεταξύ των διαφορετικών τύπων ανακύκλωσης για να μεγιστοποιήσει την έμφυτη αξία των αποβλήτων. Στην ανακύκλωση κλειστού βρόχου, οι εγγενείς ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού δε διαφέρουν σημαντικά από αυτές του άθικτου υλικού. Με αυτόν τον τρόπο το ανακυκλωμένο υλικό μπορεί να αντικαταστήσει το άθικτο υλικό και να χρησιμοποιηθεί σε ίδια προϊόντα όπως πριν. Στην ανακύκλωση ανοιχτού βρόχου, οι έμφυτες ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού διαφέρουν από αυτές του άθικτου υλικού με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι κατάλληλο μόνο για χρήση σε άλλες εφαρμογές προϊόντων, αντικαθιστώντας κυρίως άλλα υλικά. Η ανακύκλωση κλειστού βρόχου έχει τη δυνατότητα να παράγει υψηλότερα οικονομικά οφέλη, συμβάλλοντας έτσι στην ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας. Σε μία κυκλική οικονομία, ο στόχος είναι να διατηρηθεί η λειτουργικότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να διατηρηθεί η αξία ενός υλικού όσο το δυνατόν υψηλότερη. Επομένως, η ιεραρχία των αποβλήτων από μόνη της δεν είναι αρκετή για να επιτευχθεί η απόλυτη μείωση της παραγωγής των υλικών στην οικονομία. Μία ιδέα βασισμένη στην αξία των αποβλήτων με αυστηρότερες προδιαγραφές σχετικά με τους ανοιχτούς και κλειστούς βρόχους της ανακύκλωσης είναι μία από τις προτεινόμενες λύσεις για τη βελτίωση της χρήση των ιεραρχικών δομών. Τα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό σε εφαρμογές ανακύκλωσης ανοιχτού βρόχου όπως τα οδοστρώματα και τα βελτιωτικά σκωρίας στη βιομηχανία χάλυβα. Πρόσφατα, οι αυξανόμενες τιμές και τα προβλήματα προμήθειας για υψηλής ποιότητας ακατέργαστα υλικά έχουν δημιουργήσει ένα ισχυρό κίνητρο για ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών κλειστού βρόχου και ένα ενδιαφέρον για ανακύκλωση εντός της βιομηχανίας παραγωγής πυρίμαχων (Horckmans et al., 2019).

### **1.5.3 Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών Ανοιχτού Βρόχου**

Μία από τις πιο κοινές εφαρμογές για τα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα τούβλα είναι η χρήση ως αδρανή σε στρώση βάσης. Ωστόσο, η έκπλυση βαρέων μετάλλων όπως το χρώμιο (Cr) πρέπει να αξιολογηθεί πριν από τη χρήση για να αποφευχθεί ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος. Μπορεί επίσης να απαιτείται προ-ενυδάτωση για να αποφευχθούν προβλήματα διαστολής κατά τη χρήση, ειδικά για τα τούβλα μαγνησίας. Η ταχεία ενυδάτωση και αποσύνθεση των τούβλων από δολομίτη τα κάνει ακατάλληλα για το σκοπό αυτό. Τα βασικά τούβλα όπως από δολομίτη ή μαγνησία χρησιμοποιούνται συνήθως ως υλικό σχηματισμού σκωρίας ή συντηρητικό σε μεταλλουργικές διεργασίες. Παραδοσιακά, μεταλλουργικός και δολομιτικός ασβέστης προστίθενται για να

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

αυξηθεί ο κορεσμός του μαγνησίου από τη σκουριά σε ηλεκτροκάμινους βολταϊκού τόξου για να μειωθεί η επίθεση στα πυρίμαχα. Η αντικατάσταση του δολομιτικού ασβέστη με χρησιμοποιημένο πυρίμαχο από μαγνησία και άνθρακα έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε υψηλότερη μαγνησία σε σκουριά και σε αυξημένη πυρίμαχη διάρκεια υπό την προϋπόθεση ότι έχει ληφθεί μέριμνα για τον προσδιορισμό της κατάλληλης δόσης. Η πρακτική ανακύκλωσης χρησιμοποιημένου πυρίμαχου από μαγνησία και άνθρακα στους ηλεκτροκάμινους βολταϊκού τόξου έχει δοκιμαστεί και εφαρμοστεί σε βιομηχανικούς χώρους και θεωρείται σήμερα μία συνιστώμενη μεταλλουργική πρακτική. Η χρήση των αναλωμένων πυρίμαχων υλών ως συντηρητικό σκουριάς έχει πολλά οφέλη, όπως είναι η μείωση ή ακόμα και η πλήρης αποφυγή της ταφής απορριμμάτων, η εξοικονόμηση ενέργειας, η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των πυρίμαχων και η εξοικονόμηση σε ρευστότητα. Τα αναλωμένα πυρίμαχα από μαγνησία και χρώμιο έχουν ανακυκλωθεί ως υπόλειμμα για την παραγωγή μετάλλων χρωμίου. Τα τούβλα από δολομίτη πιο συγκεκριμένα θα πρέπει να είναι γρήγοροι και αποτελεσματικοί εξουδετερωτές εδάφους και χρησιμοποιούνται σε παρτέρια. Άλλες εφαρμογές ανακυκλώνουν ως πρώτες ύλες για την κατασκευή κλίνκερ (τσιμέντο) (Horckmans et al., 2019).

### 1.5.4 Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών Κλειστού Βρόχου

Ενώ οι εφαρμογές που συζητήθηκαν πριν είναι πολύτιμες επιλογές για να μειωθεί η ταφή απορριμμάτων και να σωθούν οι πόροι, οι υψηλότερες οικονομικές αξίες μπορούν συχνά να αποκτηθούν με την ανακύκλωση πρώτων υλών με σκοπό να παραχθούν νέα πυρίμαχα υλικά. Επιπλέον, η αποφυγή παρθένων υλικών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και σχετικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Για παράδειγμα, η παραγωγή μαγνησίας (MgO) από την αρχική πρώτη ύλη τον μαγνησίτη (MgCO<sub>3</sub>) είναι ένα ιδιαίτερα ενεργοβόρο στάδιο, με απαίτηση ενέργειας που κυμαίνεται μεταξύ των 6 και 12 GJ/τον μαγνησίας ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και την περιεκτικότητα σε υγρασία του ακατέργαστου μαγνησίτη. Η ανακύκλωση πυρίμαχων ως πρώτες ύλες είναι περίπλοκη από την πρακτική της απόσπασης, με αποτέλεσμα μίγματα πυρίμαχα υλικών που είναι δύσκολο να διαχωριστούν κατά τύπο και κατηγορία και μόλυνση των πυρίμαχων κατά τη φάση της χρήσης που καθιστά δύσκολο να φτάσουν τις υψηλές απαιτήσεις στην ποιότητα για τις πυρίμαχες πρώτες ύλες. Διαφορετικοί τύποι πυρίμαχων συνδυάζονται συνήθως σε ένα μόνο δοχείο για να επιτευχθεί η βέλτιστη αντοχή στη φθορά σε λειτουργία σε τοπικές συνθήκες εργασίας. Οι κουτάλες χύτευσης, για παράδειγμα, είναι κατά κανόνα σχεδιασμένες για να χρησιμοποιούν βασική ή ουδέτερη επένδυση (δόλομα,

αλουμίνα) για τις περιοχές επαφής με χάλυβα και πιο ακριβά αλλά καλύτερα ανθεκτικά στη διάβρωση πυρίμαχα (μαγνησία-γραφίτης) για την επαφή με τη σκουριά. Ακόμα και σε έναν τύπο τούβλου, παραλλαγές στην αντοχή στη φθορά μπορεί να παρουσιαστεί τροποποιώντας τη σύνθεση για να επιτευχθεί συνολική ομοιόμορφη φθορά (Horckmans et al., 2019).

Κρίσιμοι παράγοντες έχουν αναδειχτεί μέσω της έρευνας REFRACT, με τους οποίους κρίνεται η αξιοποίηση των πυρίμαχων για να παραχθούν νέα είναι οι εξής [11]: 1) οι πρώτες ύλες των πυρίμαχων έχουν υψηλότερη πυκνότητα σε σχέση με τα απόβλητα πυρίμαχα. Όταν τα απόβλητα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται στις μεταλλουργίες αυξάνεται το οξείδιο του ασβεστίου, το τριοξείδιο του σιδήρου και το διοξείδιο του θείου. 2) Γίνεται διαφορετική εξέταση για όλες τις περιπτώσεις των πυρίμαχων υλικών αλλά και τις περιπτώσεις χρήσης για το κάθε πυρίμαχο απόβλητο. 3) Τα απόβλητα πυρίμαχα αξιοποιούνται προκειμένου να παραχθούν νέα κάνοντας καλό στο περιβάλλον. Τα πυρίμαχα που παράγονται από ορυκτές πρώτες ύλες απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας αλλά και επηρεάζουν με αρνητικό τρόπο τις εκπομπές αερίων επιδρώντας έτσι στην κλιματική αλλαγή. 4) Εξαιτίας των προβλημάτων που δημιουργεί στο περιβάλλον, τα πυρίμαχα χρωμίου χρησιμοποιούνται σε μικρότερο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα η ζήτηση σε χρωμίτη αποτελεί το 1% της συνολικής ζήτησης στις πρώτες ύλες για να παραχθούν τα πυρίμαχα. 5) Έχει αποδεχθεί ότι στην ανακύκλωση των πυρίμαχων από μαγνησία, το ανακυκλωμένο πυρίμαχο υλικό έχει σχεδόν αντίστοιχες ιδιότητες με το αρχικό πυρίμαχο, ειδικά όταν γίνει ανάμειξη της πρώτης ύλης με το ανακυκλωμένο πυρίμαχο. Η ανακύκλωση των πυριμάχων αλουμίνας αποτελεί την καλύτερη περίπτωση. Μέχρι στιγμής οι μετρήσεις δείχνουν ότι τα πυρίμαχα που έχουν ανακυκλωθεί έχουν ίδιες ιδιότητες αλλά και χρόνο ζωής με τα πυρίμαχα που έχουν παραχθεί από πρώτες ύλες.

## **1.6 Προϋποθέσεις Ανακύκλωσης**

### **1.6.1 Λόγοι Ανακύκλωσης**

Πυρίμαχα υλικά που περιέχουν χαλκό, χρώμιο, βωξίτη και μαγνησίτη είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Τα πυρίμαχα υλικά που περιέχουν χρώμιο θεωρούνται πιο επιβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον λόγω της τοξικότητάς του. Όταν είναι τέτοια πυρίμαχα εκτεθειμένα στο περιβάλλον, το χρώμιο ( $Cr_2O_3$ ), μπορεί να οξειδωθεί σε Cr ( $CrO_4^{2-}$ ). Όταν το χρώμιο (VI) εκτίθεται στο περιβάλλον, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο. Τα απόβλητα υλικά που περιέχουν χρώμιο δεν μπορούν να υποστούν επεξεργασία και να απορριφθούν επειδή θεωρούνται υλικά

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

υψηλού κινδύνου. Οι πυρίμαχοι σωλήνες του κλιβάνου εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, διαβρωτικό και θερμικό κύκλο. Κατά τη λειτουργία, οι σωλήνες μπορούν να υποστούν φθορά. Η πυρίμαχη φθορά μπορεί να χωριστεί σε 3 τύπους φθορών, πιο συγκεκριμένα: φυσική, χημική (διάλυση) και μηχανική φθορά (θερμικό σοκ). Όταν το υγρό διεισδύει φυσικά χωρίς αντιδράσεις, εμφανίζεται φυσική φθορά. Οι τυπικοί σωλήνες αλουμίνας είναι πολύ πυκνοί, γεγονός που καθιστά τη φυσική διείσδυση των σωλήνων να μην παρατηρείται κανονικά. Η χημική φθορά είναι εμφανής από τον αποχρωματισμό, την παραμόρφωση κ.λπ. Το εσωτερικό των σωλήνων γίνεται πολύ σκοτεινό και μπορεί να παρατηρηθούν κάποιες ρωγμές παραμόρφωσης και αποχρωματισμού (Εικόνα 12). Θερμικό σοκ συμβαίνει όταν υπάρχει κλίση υψηλής θερμοκρασίας στο σωλήνα. Υπό κανονικές συνθήκες, δεν θα αλλάξει το χρώμα στο θερμικό σοκ, απλά ο σωλήνας σπάει. Η απόκτηση σωλήνων υψηλής ποιότητας είναι δαπανηρή και επειδή οι προμηθευτές δε δέχονται χρησιμοποιημένους πυρίμαχους σωλήνες, οι σωλήνες απορρίπτονται μετά τη χρήση. Για οικονομικούς λόγους πρέπει να διερευνούνται εφικτοί μέθοδοι ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων πυρίμαχων σωλήνων. Τα υλικά ανακυκλωμένου σωλήνα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονολιθικά για μη διαμορφωμένα πυρίμαχα μείγματα (Hlawulani et al., 2019).



**ΕΙΚΟΝΑ 12:** Σωλήνες αλουμίνας που ράγισαν λόγω θερμικού σοκ [14]

#### 1.6.2 Μέθοδοι Ανακύκλωσης

Ταξινόμηση με τα χέρια. Τα συστήματα ταξινόμησης με βάση το χρώμα έχουν αναπτυχθεί για να γίνεται ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών. Η προσπάθεια χρήσης κάμερας για τη διευκρίνιση βασισμένη στη κλίμακα των γκρι εφαρμόστηκε. Αυτή η προσπάθεια έχει σημαντικά μειονεκτήματα, προκαλώντας τη συμπίεση των τούβλων και την ανάλυση μεμονωμένα ανά διαστήματα 5 δευτερολέπτων στη μεταξύ τους ανάλυση. Για την εκτέλεση της κατασκευής, αυτό

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

δεν ταιριάζει. Λόγω της περιορισμένης γνώσης που υπάρχει για αυτή τη διαδικασία, αυτό φαίνεται να κατευθύνεται συνήθως από την αποκοπή μιας ποικιλίας από πρότυπα πυρίμαχα για ένα συγκεκριμένο είδος, επομένως αυτή η διαδικασία δεν μπορεί να ξεπεράσει τη διαδικασία ταξινόμησης της σκληρής δουλειάς ή τη χειρωνακτικής εργασίας. Ο αποχρωματισμός των εξαντλημένων πυρίμαχων ουσιών περιορίζει την ταξινόμηση των πυρίμαχων με βάση το χρώμα εξαιτίας των στρώσεων σκόνης και ομοίων εικόνων από συγκεκριμένα χημικά πυρίμαχα υλικά. Ένα παράδειγμα σε αυτό θα ήταν το σύνθετο υλικό αλουμινίου, οξειδίου του μαγνησίου-άνθρακα, δολομίτης-άνθρακα που όλα μαζί έχουν την ίδια μαύρη εμφάνιση εξαιτίας της εμφάνισης γραφίτη (Hlawulani et al., 2019).

Φασματοκοπία Διάσπασης Με Λέιζερ. Πολλές διαδικασίες ταξινόμησης καθιερώθηκαν τα προηγούμενα χρόνια, αξιοποιώντας τη μέθοδο LIBS ως διαδικασία αναγνώρισης υλικών (Εικόνα 13). Η μέθοδος LIBS χρησιμοποιεί ένα λέιζερ το οποίο πάλλεται για να αφαιρέσει ένα μικρό κομμάτι του στρώματος του υλικού. Το υλικό τίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 10.000 °C. Η αναγνώριση βρίσκεται στη βάση της ανακάλυψης των φασματικών γραμμών εκπομπής συγκεκριμένων στοιχείων. Ένα άλλο σύστημα LIBS ανακαλύφθηκε και βασίστηκε στις ικανότητες του LIBS, οι οποίες είναι γραμμικές για ανάλυση και ταξινόμηση πυρίμαχων υλικών με βάση την ποσότητα MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> στο αλουμίνιο-άνθρακα, AMC και MgO. Τα στρώματα που είναι μολυσμένα εξάγονται με εργαστηριακή δουλειά πριν μπουν τα τούβλα στη διαδικασία και η ταξινόμηση γίνεται με τη χρήση μηχανημάτων εδώ. Αυτή η διαδικασία φτάνει έως >98% της ακρίβειας της ταξινόμησης (Hlawulani et al., 2019).



**ΕΙΚΟΝΑ 13:** Πρωτότυπο μηχάνημα διαλογής πυρίμαχων υλικών με ενσωματωμένη μονάδα LIBS, όπου 1) τροφοδοσία, 2) ενοποίηση, 3) κάμερα 3D, 4) μονάδα LIBS, 5) ταξινόμηση [15]

Έκπλυση Και Επίπλευση. Τα πυρίμαχα που αποτελούνται από μαγνησία και χρώμιο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στους φούρνους τήξης χαλκού μέχρι τη στιγμή που αναγνωρίστηκαν ως επικίνδυνα απόβλητα. Σε μία μελέτη, τα αναλωμένα πυρίμαχα επενδύματα υποβλήθηκαν σε έκπλυση νερού για να απομακρυνθούν τα θειικά. Η απομάκρυνση των θειικών ιόντων επίσης διαλύει αποτελεσματικά το χρώμιο και το υπόλοιπο κατάλοιπο μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί. Οι διαδικασίες έκπλυσης και επίπλευσης χρησιμοποιήθηκαν για να ανακυκλωθούν τούβλα μολυσμένα από χαλκό από φούρνους τήξης χαλκού. Στη συνέχεια, το υπόλειμμα επαναχρησιμοποιείται (Hlawulani et al., 2019).

### **1.7 Ιστορική Εξέλιξη**

Λόγω ανησυχιών σχετικά με την τοξικότητα του χρωμίου, η κατανάλωση πυρίμαχων περιεκτικότητας χρωμίου ήταν η πρώτη που τράβηξε την προσοχή της ανακύκλωσης, με έρευνα που χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 και με ένα πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την επανεπεξεργασία των χρησιμοποιημένων τούβλων χρωμίου μαγνησίου σε πυρίμαχες πρώτες ύλες που δημοσιεύθηκε το 1985. Η αύξηση της περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης, η αύξηση του κόστους διάθεσης απορριμμάτων και η μείωση της διαθεσιμότητας χώρου για την υγειονομική ταφή προφανώς πυροδότησε το ενδιαφέρον για την ανακύκλωση και άλλων πυρίμαχων τύπων μια δεκαετία αργότερα, με πολυάριθμες αιτήσεις διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που σχετίζονται με την πυρίμαχη αναγέννηση να δημοσιεύονται μετά τα μέσα της δεκαετίας του '90. Στις ΗΠΑ, μια μεγαλύτερη μελέτη για τον εντοπισμό των επιλογών ανακύκλωσης και μείωση της υγειονομικής ταφής, με σχετικές δημοσιεύσεις που αναφέρεται στον χαρακτηρισμό των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών και την ανάπτυξη τεχνικών για την ανακύκλωσή τους ξεκίνησαν την ίδια εποχή (Horckmans et al., 2019).

Το ενδιαφέρον για την ανακύκλωση ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των χωρών και περιοχών σε σχέση με την τοπική πίεση στους πόρους και τις επιλογές υγειονομικής ταφής. Στην Ιαπωνία, η πυρίμαχη ανακύκλωση έχει ήδη μελετηθεί και τεθεί σε ευρεία πρακτική μετά την κρίση πετρελαίου τη δεκαετία του 1970 με παραδείγματα πυρίμαχης ανακύκλωσης στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών να εμφανίζονται ήδη από το 1999. Αυτή τη στιγμή, το 99% των πυρίμαχων αποβλήτων αναφέρεται ότι εξακολουθούν να βρίσκονται υπό υγειονομική ταφή στις ΗΠΑ, όπου το ενδιαφέρον για πυρίμαχη ανακύκλωση ήταν περιορισμένο λόγω έλλειψης ισχυρών οικονομικών ή περιβαλλοντικών κινητήριων δυνάμεων, δεδομένου του χαμηλού κόστους

#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

υγειονομικής ταφής των περισσότερων πυρίμαχων υλικών. Η αφθονία των φυσικών πρώτων υλών θεωρήθηκε ότι δικαιολογεί μόνο την απλή εκμετάλλευση των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων για οικονομική βιωσιμότητα. Η Καναδική και η Ευρωπαϊκή εμπειρία στην πυρίμαχη ανακύκλωση ισχυρίστηκε ότι ήταν μπροστά από τις ΗΠΑ το 2001 λόγω ισχυρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών και λόγω τοπικής οικονομικής πίεσης (Horckmans et al., 2019).

Η ιδιαίτερη γεωγραφική διαφορά στην πυρίμαχη ανακύκλωση είναι επίσης εμφανής από τη σχετική βιβλιογραφία διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας (Πίνακας 6). Εκτός από λίγες ευρωπαϊκές πρώτες καταθέσεις στη Γερμανία, η καινοτομία κυριαρχείται από τις συνεισφορές ιδιαίτερα της Ιαπωνίας, και σε μικρότερο βαθμό της Κορέας και της Κίνας (Horckmans et al., 2019).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6:** Αριθμός καταθέσεων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στην ανακύκλωση πυρίμαχων ανά 5 έτη και χώρα (Horckmans et al., 2019)

	Καναδάς	Κίνα	Γαλλία	Γερμανία	Ιαπωνία	Κορέα	ΗΠΑ	Σύνολο
<b>1985-1989</b>				1				1
<b>1990-1994</b>					2			2
<b>1995-1999</b>	1		2	3	3		1	10
<b>2000-2004</b>			1		11	1	1	14
<b>2005-2009</b>		6			11	1		18
<b>2010-2014</b>		20			8			28
<b>2015-2016</b>		10			2	2		14

Τα τελευταία χρόνια, ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια του εφοδιασμού, λόγω της ισχυρής θέσης της Κίνας στην αγορά, και των απότομων αυξήσεων των τιμών για τις πυρίμαχες πρώτες ύλες έχουν αυξήσει περαιτέρω το ενδιαφέρον για την ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών. Απόδειξη για τον εξέχοντα ρόλο που αντιστοιχίζεται στην πυρίμαχη ανακύκλωση στον πυρίμαχο κλάδο είναι το πρώτο συνέδριο αφιερωμένο στην ανακύκλωση το 2015 (Unified International Technical Conference on Refractories), ένα από τα κορυφαία γεγονότα στον κλάδο (Horckmans et al., 2019).

## **Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.**

Η αυξημένη προσοχή για την ανακύκλωση έχει οδηγήσει σε ισχυρή μείωση της υγειονομικής ταφής πυρίμαχων αποβλήτων. Για παράδειγμα, στην Ιαπωνία η βιομηχανία χάλυβα έχει καταβάλει σημαντικές προσπάθειες για να αυξήσει την ανακύκλωση, έως και κατά 90% ενώ έχει επιτευχθεί ακόμη και 100% ανακύκλωση. Ωστόσο, τα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα υλικά ανακυκλώνονται ακόμα κυρίως σε εφαρμογές χαμηλής ποιότητας όπως υλικά οδοστρώματος και πρόσμικτα σε νέα τούβλα ή πλακίδια, με αποτέλεσμα την απώλεια πολύτιμων πρώτων υλών. Παρ'όλα αυτά, η υγειονομική ταφή εξακολουθούσε να είναι η συνήθης πρακτική μέχρι πολύ πρόσφατα σε χώρες όπως το Ιράν, η Αυστραλία και η Ισπανία (Horckmans et al., 2019).

### **1.8 Διεθνείς Τάσεις Ανακύκλωσης Πυρίμαχων**

Λαμβάνοντας ως παράμετρο το δεύτερο μισό του εικοστού αιώνα, ενώ η παραγωγή χάλυβα τετραπλασιάστηκε, η συνολική κατανάλωση πυρίμαχων υλικών έπεσε στο μισό. Αυτό έχει επηρεαστεί από την υιοθέτηση νέων διαδικασιών για την παραγωγή χάλυβα και τη βελτίωση της ποιότητας των πυρίμαχων υλικών και των τεχνολογιών εφαρμογής. Η παραγωγή εκατομμυρίων τόνων πυρίμαχων απορριμμάτων αποτελεί σημαντική πρόκληση για τις περιβαλλοντικές επιδόσεις των βιομηχανιών χάλυβα και πυρίμαχων υλικών. Η υιοθέτηση πρακτικών ανακύκλωσης, λόγω της πολυπλοκότητάς τους, είναι συγκεκριμένη για κάθε τοποθεσία. Η πείρα έχει δείξει ότι απαιτούνται ισχυρά εσωτερικά ή εξωτερικά κίνητρα για την εφαρμογή τους (Madias, 2017)

#### **1.8.1 Ευρώπη**

Στην Ευρωπαϊκή βιομηχανία χάλυβα η διανομή πυρίμαχου υλικού μετά τη χρήση έχει ως εξής: διάλυση σε θερμό μέταλλο, χάλυβα ή σκωρίες 33 %, εσωτερική ανακύκλωση 25%, εξωτερική ανακύκλωση 37% και υγειονομική ταφή 5% (Madias, 2017).

Το ερευνητικό ινστιτούτο Swerea MEFOS πραγματοποίησε δοκιμές στο SSAB Tunnerlåt στο Luleå με ανακύκλωση χρησιμοποιημένων τούβλων MgO-C από την κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) ως πρόσθετο σκωρίας. Το τούβλο επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί στην κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) ως υποκατάστατο για μέρος του καμένου δολομίτη που χρησιμοποιείται συνήθως ως πρόσθετο σκωρίας. Το τούβλο θρυμματίστηκε και κοσκινίστηκε και το υλικό σε κλάσμα 5 έως 25 mm τοποθετήθηκε σε μεγάλους σάκους σε παρτίδες 300 kg. Ένας μεγάλος σάκος χρεώθηκε σε κάθε μετατροπέα θερμότητας μαζί με την αρχική φόρτιση σκραπ. Η ποσότητα του δολομίτη που

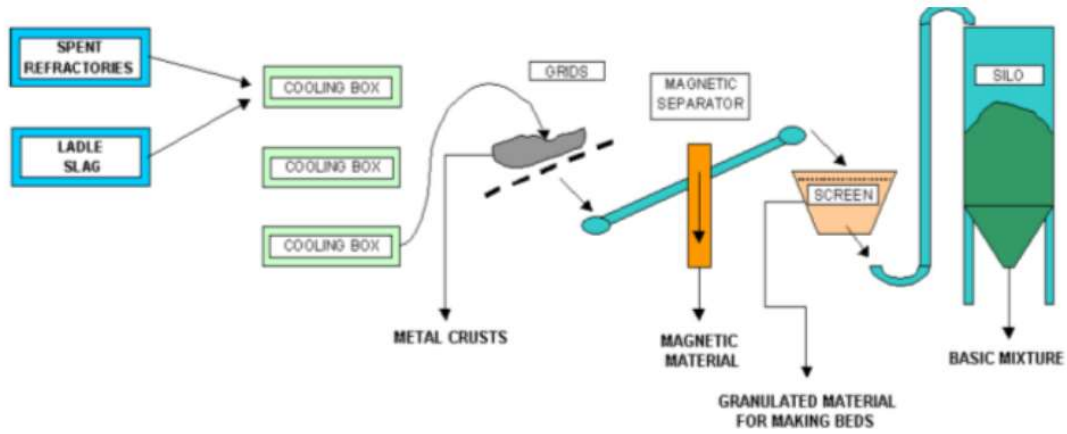


### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

προστέθηκε μειώθηκε με ρυθμό που αντιστοιχεί στην περιεκτικότητά του σε MgO. Έτσι, σε αυτές τις δοκιμές προστέθηκαν 600 κιλά λιγότερος δολομίτης σε κάθε θέρμανση και για να αναπληρωθεί το χαμένο CaO, προστέθηκε επιπλέον ασβέστης. Τα χρησιμοποιημένα τούβλα προστέθηκαν σε συνολικά 34 θερμάνσεις σε όλους τους μετατροπείς και τα δεδομένα διεργασίας και τα δείγματα σκωρίας από αυτούς συγκρίθηκαν με 35 αναφορές θερμότητας που διεξάγονται πριν και μετά τις δοκιμές. Δεν μπόρεσε να ανιχνευθεί διαφορά στην ανάλυση σκωρίας μεταξύ θέρμανσης με και χωρίς προσθήκη τούβλων. Επιπλέον, καμία τάση δεν παρατηρήθηκε ούτε σε άλλες παραμέτρους όπως η απόδοση και η ανάλυση του χάλυβα (Viklund-White et al., 2000).

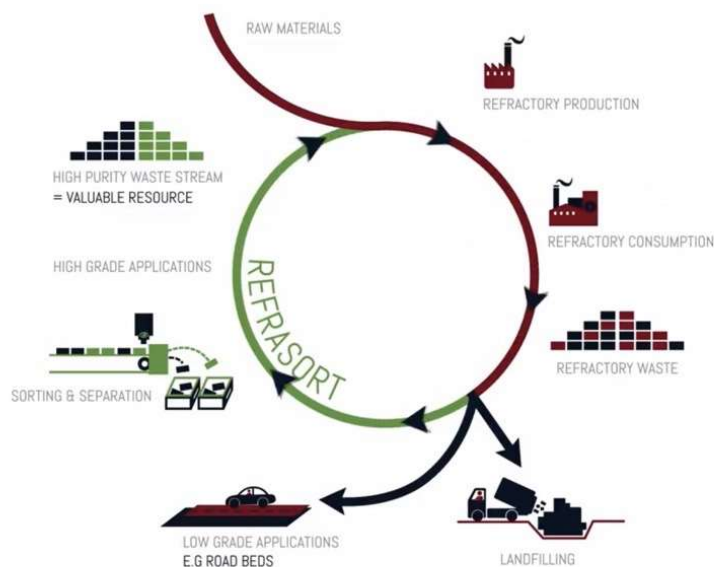
Μια άλλη περίπτωση στην ερευνά του ινστιτούτου Swerea MEFOS ήταν στο CELSA Armeringsstål, στη Νορβηγία. Πρόκειται για ένα εργοστάσιο με βάση τον κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF), που παράγει χάλυβα σπλισμού. Σε αυτή την περίπτωση, τα τούβλα δολομιτικού κάδου χύτευσης ανακυκλώθηκαν ως μορφοποιητές σκωρίας στον κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF). Η Norsk Ildfast Resirk (NIR), μια εταιρεία ανακύκλωσης πυρίμαχων υλικών με εγκαταστάσεις δίπλα στο εργοστάσιο χάλυβα, προετοιμάζει τα τούβλα μέσω σύνθλιψης, μαγνητικού διαχωρισμού και διαλογής. 1000 tpa επεξεργάζονται και επιστρέφουν στα σιλό της CELSA για περαιτέρω φόρτιση στον κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF) (Madias, 2017).

Δύο ιταλικά εργοστάσια εξοπλισμένα για ανακύκλωση πυρίμαχων είναι τα Ferriere Nord και Stefana (Εικόνα 14). Και τα δύο είναι ηλεκτρικά χυτήρια που παράγουν χάλυβας για ράβδους σπλισμού και χονδρόσυρμα. Και στις δύο περιπτώσεις, τα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα υλικά ανακυκλώνονται μαζί με σκωρία του κάδου χύτευσης. Τα πυρίμαχα προέρχονται από επένδυση δολομιτικού κάδου χύτευσης, επένδυση του δοχείου του διαμοιραστή και την εστία του κλιβάνου με βολταϊκό τόξο (EAF). Τούβλα του κλιβάνου με βολταϊκό τόξο (EAF) ανακυκλώνονται στη βιομηχανία των πυρίμαχων υλικών. Τόσο στη Ferriere Nord όσο και στη Stefana υπάρχουν ειδικοί εγχυτήρες για την εισαγωγή του μίγματος σκωρίας κάδου χύτευσης/ πυρίμαχων στον κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF) (Madias, 2017).



**ΕΙΚΟΝΑ 14:** Διάταξη του εξοπλισμού για την ανακύκλωση χάλυβα και σκωρίας στον EAF στο Ferriere Nord [16]

Είναι σημαντικό να αναφερθεί το χρηματοδοτούμενο από την ΕΕ ερευνητικό έργο REFASORT (Εικόνα 15). Ο κύριος στόχος του έργου REFASORT είναι η ανάπτυξη ενός αυτοματοποιημένου, μη καταστροφικού συστήματος διαλογής για το διαχωρισμό των πυρίμαχων απορριμμάτων σε κλάσματα υψηλής καθαρότητας για ανακύκλωση υψηλής ποιότητας (CORDIS).



**ΕΙΚΟΝΑ 15:** Ερευνητικό έργο REFASORT [17]

Το πρώτο μέρος του έργου REFASORT επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη των επιμέρους τμημάτων του συστήματος, δηλαδή στην αναγνώριση με λέιζερ (με χρήση φασματοσκοπίας διάσπασης επαγόμενης με λέιζερ, LIBS), μηχανικό χειρισμό και τεχνικές συμπληρωματικής ταυτοποίησης και

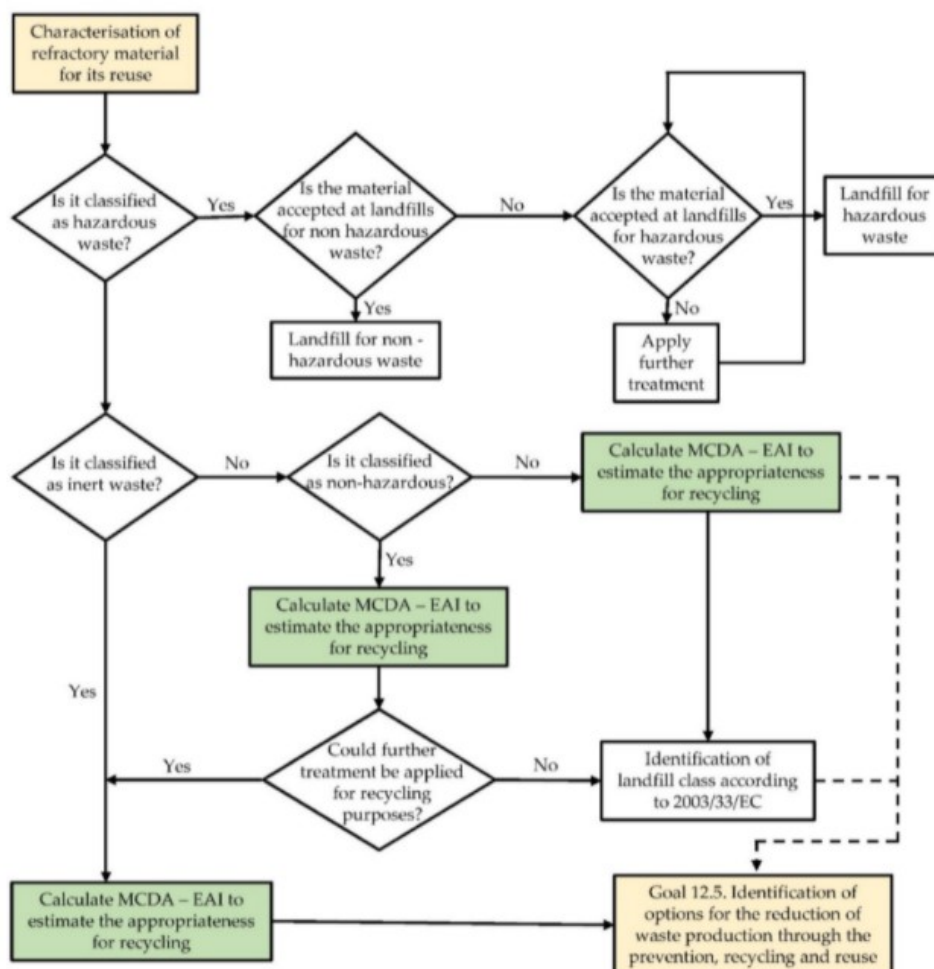
### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

προ-επεξεργασίας. Πριν από την έναρξη της ανάπτυξης της τεχνολογίας, οι απαιτήσεις ανακύκλωσης ήταν καλά καθορισμένες. Για το σύστημα LIBS, αναπτύχθηκε ένα σχέδιο ταξινόμησης με βάση μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύνολο χρησιμοποιημένων και πρόσφατα παραγμένων πυρίμαχων υλικών γνωστής σύνθεσης. Το συγκεκριμένο σύστημα LIBS χρησιμοποιεί ενέργεια υψηλού παλμού για την απομάκρυνση του επιφανειακού υλικού πριν από την ανάλυση, προκειμένου να μειθούν οι επιπτώσεις της επιφανειακής μόλυνσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι 8 επιθυμητές κατηγορίες μπορούν να αναγνωριστούν με βάση τα φασματοσκοπικά σήματα των Mg, Ca, Si, Al, Ti και C. Το σύστημα μηχανικού χειρισμού βασίζεται σε ένα σύστημα πλακών μεταφορέων και συσκευών ώθησης πεπιεσμένου αέρα. Οι δοκιμές ταξινόμησης έδειξαν ότι αυτό το σύστημα είναι σε θέση να αναγνωρίσει και να διαχωρίσει μεμονωμένα τούβλα με αποτελεσματικότητα 95%. Διερευνήθηκαν συμπληρωματικές τεχνικές αναγνώρισης για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες που αντιμετώπισε το LIBS για τη μέτρηση της περιεκτικότητας άνθρακα και μετάλλων που συμπεριλαμβάνονται. Λόγω της ετερογενούς κατανομής αυτών των συστατικών, δεν μπορούν να μετρηθούν αξιόπιστα χρησιμοποιώντας το LIBS. Η θέρμανση με μικροκύματα και ένας ανιχνευτής μετάλλων τύπου πύλης έδειξαν σημαντικές δυνατότητες για τη μέτρηση του μετάλλου και τη διάκριση τούβλων με άνθρακα και χωρίς άνθρακα, αλλά απαιτείται περισσότερη έρευνα για να προσδιοριστεί η επίδραση του υλικού μήτρας στο ανιχνευόμενο σήμα (CORDIS).

Στο δεύτερο μέρος του έργου, τα επιμέρους στοιχεία ενσωματώθηκαν σε μία λειτουργική επίδειξη, στην βελγική εταιρεία ανακύκλωσης ORBIX. Μετά από βελτιστοποίηση σε αρκετές δοκιμές διαλογής 2 τόνων, μια μεγαλύτερη παρτίδα υλικού (30 τόνοι) ταξινομήθηκε κατά τη διάρκεια αρκετών ημερών συνεχούς λειτουργίας. Τα ταξινομημένα κλάσματα αναλύθηκαν και βρέθηκαν να πληρούν τις προδιαγραφές ανακύκλωσης. Οι δοκιμές επικύρωσης σε εργαστηριακή κλίμακα επιβεβαίωσαν ότι τα ταξινομημένα κλάσματα είναι κατάλληλα για ανακύκλωση σε διάφορες πυρίμαχες εφαρμογές, εκ των οποίων δύο επιλέχθηκαν για βιομηχανικές δοκιμές. Τα ανακυκλωμένα υλικά απέδωσαν ίσα ή καλύτερα από την αναφορά στις βιομηχανικές δοκιμές (CORDIS).

Τέλος, στη μελέτη του Spyridakos et al. προτείνεται μία πολυκριτηριακή μέθοδος (Εικόνα 16) για να χαρακτηριστούν τα απόβλητα των πυρίμαχων υλικών και να προσδιοριστούν οι δυνατότητες ανακύκλωσής τους. Η διαδικασία περιλαμβάνει 2 φάσεις ανάλογα με το πώς αναλύονται χημικά και φυσικά τα απόβλητα των πυρίμαχων υλικών. 1) Γίνεται μία διάκριση των πυρίμαχων

αποβλήτων σχετικά με τη δυνατότητά τους για ανακύκλωση. Επιπλέον, γίνεται χρήση ενός μοντέλου προσθετικής αξίας. Στόχος της μελέτης είναι να γίνει μία αξιολόγηση για την καταλληλότητα των αποβλήτων για ανακύκλωση και ο προσδιορισμός του είδους της ανακύκλωσης για κάθε τύπο απορρίμματος. Στην πρώτη φάση, γίνεται μία σύγκριση των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών και ταξινομούνται ως αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα. Αν τα περιεχόμενα των συστατικών των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών ξεπερνούν τα επιτρεπόμενα όρια για αδρανείς και μη επικίνδυνες ουσίες, τότε μπορεί να γίνει προσδιορισμός του βαθμού καταλληλότητάς τους για ανακύκλωση. 2) Γίνεται εισαγωγή ενός δείκτη που δείχνει την καταλληλότητα των πυρίμαχων υλικών. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εφαρμογής ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά για περιορισμένο αριθμό δειγμάτων. Μπορεί να γίνει χρήση της προτεινόμενης μεθοδολογίας σε αρκετά μέρη της βιομηχανίας. Τα παραπάνω αποτελούν το πρώτο μέρος της έρευνας και θα ακολουθήσουν βιομηχανικά πειράματα.



ΕΙΚΟΝΑ 16: Τα βήματα για την προτεινόμενη διαδικασία MCDA (πολυκριτηριακή μέθοδος) του προγράμματος REFRACT [18]

### 1.8.2 Ασία

Το θέμα της ανακύκλωσης των πυρίμαχων υλικών απασχόλησε από νωρίς την Ιαπωνία, λόγω του περιορισμένου χώρου για υγειονομική ταφή. Η εμπειρία του Daido Steel στην Chita έχει δημοσιευτεί. Είναι ένα ειδικό εργοστάσιο χάλυβα, το οποίο παράγει 1,7 Mta τη στιγμή της δημοσίευσης. Το εργοστάσιο χρησιμοποιεί κλιβάνους με βολταϊκό τόξο (EAFs) για τήξη και κλιβάνους εξανθράκωσης αργού οξυγόνου (AOD), καμίνους κάδου χυτηρίου (LF) και απαερωτές RH (Ruhrstahl - Heraeus) για επεξεργασία χάλυβα. Το 70% του χάλυβα χυτεύεται συνεχώς και το 30% είναι χυτό πλίνθωμα. Μηνιαίως, δημιουργούνται 900 t χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών, εκ των οποίων οι 650 t είναι ανακυκλώσιμοι καθώς η σύνθεσή τους είναι γνωστή, χωρίς να έχει σχετικό μείγμα ή μόλυνση. Μερικά από τα ανακυκλώσιμα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται ως έχουν, ενώ άλλα επεξεργάζονται με τη διαδικασία σύνθλιψης και ρύθμισης της σύνθεσης τους (Madias, 2017).

Δύο από τις χρήσεις αυτών των πυρίμαχων υλικών είναι η προσθήκη στη σκωρία κάδου χύτευσης και στη σκωρία κλιβάνου με βολταϊκό τόξο (EAF). Για τη σκωρία κάδου χύτευσης, η προσθήκη ήταν 3 kg/t. Αυτή η προσθήκη κατέστησε δυνατή τη μείωση της κατανάλωσης αργυραδάμα και την εξάλειψη της προσθήκης δολομιτικού κονιάματος, αλλά η προσθήκη κονιάματος θα έπρεπε να αυξηθεί. Σχετικά με την επίθεση σκωρίας σε πυρίμαχα προϊόντα ζώνης σκωρίας και σε πυρίμαχα αποθείωσης, τα αποτελέσματα ήταν συγκρίσιμα με αυτά χωρίς ανακύκλωση (Madias, 2017).

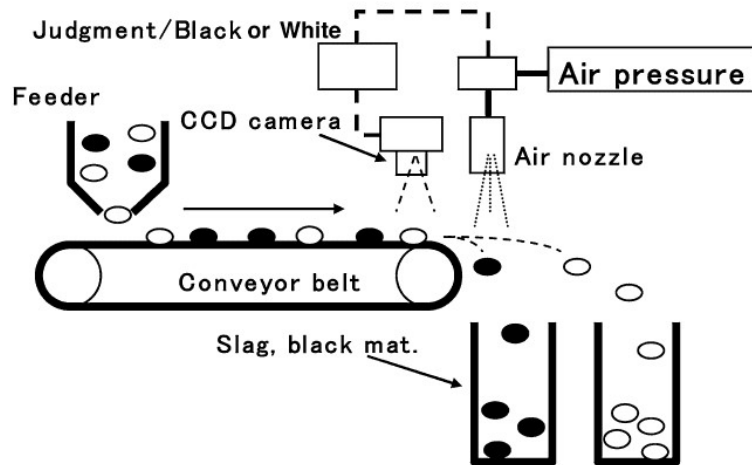
Για τα δολομιτικά τούβλα της επένδυσης κλιβάνου εξανθράκωσης αργού οξυγόνου (AOD) βρέθηκε μια χρήση ως ροή για σχηματισμό σκωρίας στον κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF), χωρίς αλλαγές στο  $Cr_2O_3$  στη σκωρία, το οποίο αποτέλεσε ένα βασικό παράγοντα στην οικονομία αυτής της διαδικασίας. Οι άνω πλάκες της συρόμενης πύλης του κάδου χύτευσης επισκευάζονται με τη λειτουργία της θερμής επιφάνειας και με την εισαγωγή ένθετου στη φθαρμένη οπή και επαναχρησιμοποίηση. Τούβλα  $MgO-C$  και  $MgO$  ορισμένων ζωνών του κλιβάνου με βολταϊκό τόξο (EAF) με μικρότερο θερμικό φορτίο ανακυκλώνονται στον ίδιο κλίβανο, μετά την εξάλειψη της προσκόλλησης σκωρίας και μετάλλων. Τέλος, με την εντατική επένδυση παρασκευάζεται μαγνησικό σκυρόδεμα, και με χρησιμοποιημένα πορώδη πώματα κάδων χύτευσης, παρασκευάζεται αλουμινένιο χυτό. Και οι δύο χρησιμοποιούνται σε χαλύβδινους κάδους χύτευσης, σε μη κρίσιμες ζώνες. Με αυτές τις ενέργειες, επιτυγχάνεται το 58% της εσωτερικής ανακύκλωσης πυρίμαχων υλικών (Madias, 2017).

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

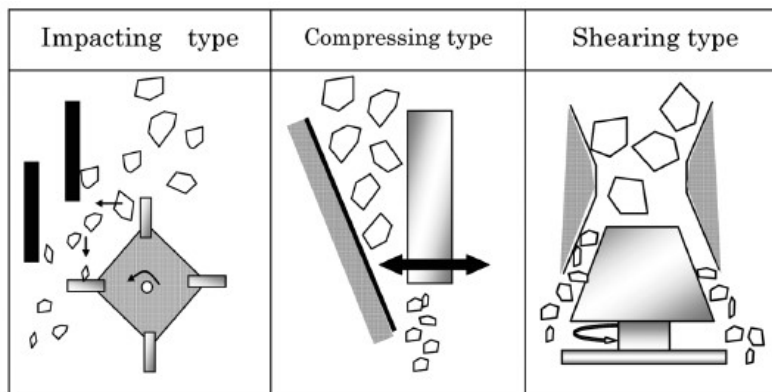
Μια άλλη ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι αυτή της Nippon Steel & Sumitomo Metals Corporation. Με βασικό στόχο την πλήρη εξάλειψη υπολειμμάτων, μέσω της προσέγγισης: μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση, ένα έργο αναπτύχθηκε από το 2001 έως το 2005, με επίκεντρο την ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών. Η ανακύκλωση ξεκινά με την ταξινόμηση των υλικών σε διάφορες κατηγορίες: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , πυρίμαχα με άνθρακα (C), πυρίμαχα χωρίς άνθρακα (C), κλπ. Τα ταξινομημένα πυρίμαχα υλικά μπορούν να χωριστούν σε διαφορετικούς τύπους, και οι σκωρίες και τα μέταλλα θα πρέπει να διαχωριστούν. Στη συνέχεια θρυμματίζονται σε σβώλους των 200 - 400 mm, τότε, πραγματοποιείται ένας νέος διαχωρισμός με το χέρι και με χρήση μαγνήτη (Madias, 2017).

Το NSSMC υιοθέτησε το σύστημα διαχωρισμού μαγνητικής ανάρτησης για την αφαίρεση σιδήρου. Υπάρχουν δύο τύποι, ο ένας για μικρά κομμάτια και ο άλλος για μεγάλους σβώλους, ή για όταν η διαδικασία διαχωρισμού είναι μεγάλη. Για να οριστεί η απαιτούμενη ισχύς, μια ορισμένη ποσότητα σβώλων σιδήρου 5-10 mm αναμείχθηκαν με σβώλους πυρίμαχου κάδου χύτευσης της ίδιας διάστασης. Υποβλήθηκαν σε μαγνητικό διαχωρισμό, μεταβάλλοντας την ισχύ. Ο συνολικός σίδηρος μειώθηκε στο 2% ή λιγότερο με μαγνητική δύναμη 12.000 Gauss ή περισσότερα. Κάθε μονάδα NSSMC υιοθέτησε έναν τύπο συστήματος, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του και τον επεξεργασμένο πυρίμαχο τύπο (Madias, 2017).

Για τον διαχωρισμό σκωρίας, ένα σύστημα που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων για διαχωρισμό ξένου υλικού από σιτηρά ή φασόλια, παρουσιάστηκε, με βάση τη διαφοροποίηση ανά χρώμα (Εικόνα 17). Το σύστημα χρησιμοποιεί πεπιεσμένο αέρα για να ταξινομήσει υλικά με έντονη αντίθεση μεταξύ λευκού και μαύρου. Αυτό το σύστημα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την αφαίρεση χυτοσιδήρου, χάλυβα ή σκωρίας σκούρου χρώματος, από αλουμινένιους σβώλους, ανοιχτού χρώματος. Στο επόμενο βήμα, το υλικό που πρόκειται να ανακυκλωθεί θρυμματίζεται για να ληφθεί μέγεθος μικρότερο από 20 mm (Εικόνα 18). Ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος, τον αντίκτυπο, χρησιμοποιείται ενέργεια συμπίεσης ή διάτμησης (Madias, 2017).



**ΕΙΚΟΝΑ 17:** Σχέδιο του συστήματος για την αφαίρεση σκωρίας και μετάλλων με βάση το χρώμα [16]



**ΕΙΚΟΝΑ 18:** Εξοπλισμός σύνθλιψης των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων, ανάλογα με τον τύπο υλικού και το μέγεθος [16]

Για τον διαχωρισμό σε προκαθορισμένα κλάσματα μεγέθους, τυπικά συστήματα κοσκίνων με ταυτόχρονους οριζόντιους και κάθετους δονητές είναι διαθέσιμα. Ένα κρίσιμο πρόβλημα της διαδικασίας είναι η παραγωγή σκόνης στα διαφορετικά στάδια της. Όλος ο εξοπλισμός καλύπτεται για την αποφυγή εκπομπών, ενώ υπάρχει σύστημα συλλογής σκόνης (Madias, 2017).

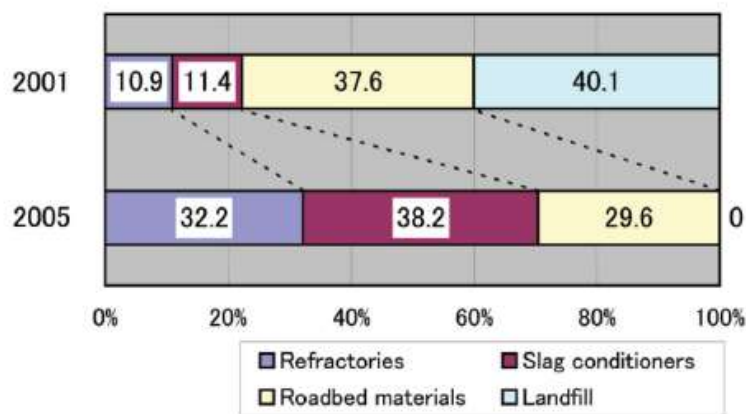
Μόλις θρυμματιστούν, τα υλικά αποθηκεύονται προσωρινά. Όταν προστίθεται επιτόπου σε μονολιθικά πυρίμαχα, δεν απαιτείται να έχουν ξηρανθεί από πριν. Αλλά αυτά που χρησιμοποιούνται για παράδειγμα για ζεστή επισκευή, έχουν ξηρανθεί, αναμειχθεί και αποθηκευτεί σε δεξαμενή για το ζεστό μηχάνημα επισκευής. Αν το υλικό που πρόκειται να ανακυκλωθεί έχει υγρασία, θα υπάρχει κίνδυνος αντιδράσεων σκλήρυνσης στο χρόνο αναμονής πριν από τη χρήση. Εξαιτίας αυτού, χρησιμοποιείται ένας κλίβανος για ξήρανση του υλικού προς

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

ανακύκλωση, πριν από την ανάμειξή του. Η διαχείριση του μεγέθους έχει ως εξής: το μεγαλύτερο κλάσμα αντιστοιχεί στο ανακυκλωμένο υλικό. Για σκυρόδεμα, ανάλογα με την εφαρμογή, χρησιμοποιούνται 5-20 mm ή 1-5 mm. Για υγρό εκτοξευόμενο υλικό εφαρμόζεται 1-5 mm, αντίθετα, για ξηρό εκτοξευόμενο υλικό, προστίθεται <1 mm (Madias, 2017).

Καθώς το ποσοστό ανακυκλωμένου υλικού αυξάνεται, σε περίπτωση σκυροδέματος, απαιτείται περισσότερο νερό και το υλικό που λαμβάνεται είναι περισσότερο πορώδες, με μικρότερη αντοχή στη φθορά. Αυτό καθορίζει το μέγιστο περιεχόμενο ανακυκλωμένου υλικού, που φαίνεται να είναι περίπου στο 20%. Όπως όταν επαναλαμβάνεται η ανακύκλωση, το ποσοστό των ακαθαρσιών είναι μεγαλύτερο, ακολουθείται ένα κριτήριο ανακύκλωσης για λιγότερα απαιτητικές εφαρμογές (μία κατηγορία χαμηλότερα) (Madias, 2017)..

Η εξέλιξη της ανακύκλωσης πυρίμαχων υλικών από το 2001, όταν η εταιρεία ξεκίνησε το έργο, έως το 2005, όταν ολοκληρώθηκε στις πόλεις Murogan, Kimitsu, Nagoya, Yawata και Oita (Εικόνα 19). Η υγειονομική ταφή των πυρίμαχων υλικών καταργήθηκε και η χρησιμοποίηση για οδοστρώματα μειώθηκε. Όπως προκύπτει από την περιγραφή των εγκαταστάσεων, για αυτό το αποτέλεσμα ήταν απαραίτητη μια μεγάλη επένδυση σε εξοπλισμό (Madias, 2017).



**ΕΙΚΟΝΑ 19:** Εξέλιξη προορισμού χρησιμοποιημένων πυρίμαχων υλικών στη βιομηχανία Nippon Steel, μεταξύ 2001 και 2005 [16]

Η κινεζική βιομηχανία χάλυβα, δεδομένου του τεράστιου όγκου παραγωγής της, έχει μια μεγάλη πρόκληση σε αυτό το θέμα. Η BaoSteel έχει κάνει κάποια βήματα. Για πολλά χρόνια, ανακύκλωναν τούβλα  $MgO-Cr_2O_3$  από επένδυση RH (Ruhrstahl - Heraeus) για εκτοξευόμενο υλικό επένδυσης για επισκευή του ίδιου εξοπλισμού, σε ποσοστό 20% (Madias, 2017).



### 1.8.3 ΗΠΑ

Το Υπουργείο Ενέργειας, από κοινού με την Ένωση Κατασκευαστών Χάλυβα και είκοσι χαλυβουργίες και εταιρείες πυρίμαχων, έχουν αναπτύξει μια έρευνα που επικεντρώνεται στην χρήση αναλωμένων τούβλων MgO-C ως τροποποιητών σκωρίας σε κλίβανο με βολταϊκό τόξο. Αν και αρκετές εταιρείες δοκίμασαν αυτή την τεχνική ανακύκλωσης στις ΗΠΑ, σε πολλές περιπτώσεις η πρακτική διακόπηκε λόγω προβλημάτων καταστολής σκόνης. Το υλικό πρέπει να είναι αρκετά μικρό για να μπορεί να διαλυθεί εύκολα στη σκωρία, αλλά όχι τόσο μικρό που θα μπορούσε να απορροφηθεί από το σύστημα συλλογής σκόνης, τροποποιώντας τη χημεία σκόνης και μειώνοντας την αξία της, που δίνεται από την περιεκτικότητα σε οξείδιο του ψευδαργύρου. (Madias, 2017).

Η (μονολιθική) υψηλή αλουμίνα από επαγωγικούς κλιβάνους σε χυτήριο χάλυβα βρέθηκε ότι είναι κατάλληλη για ανακύκλωση ως πυρίμαχο αδρανές, υπό την προϋπόθεση ότι η μόλυνση από μέταλλο στην επιφάνεια θα μπορούσε να αφαιρεθεί επαρκώς. Δοκιμές σε μια βιομηχανική τοποθεσία της Alcoa έδειξαν ότι τα χρησιμοποιημένα πυρίμαχα από κλιβάνους ψησίματος άνθρακα θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως χυτά υλικά για τους κύριους τοίχους και τα δάπεδα των κλιβάνων, με ικανοποιητική απόδοση ακόμη και μετά από δύο χρόνια υπηρεσίας (Horckmans et al., 2019)

Πολλά συστήματα ανακύκλωσης πυρίμαχων υλικών έχουν ερευνηθεί στην αμερικανική βιομηχανία. Στην αγορά αυτή δραστηριοποιούνται ορισμένες εταιρείες που ειδικεύονται στην ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών, όπως για παράδειγμα η Maryland Refractories Co (Madias, 2017).

### 1.8.4 Καναδάς

Ένα παράδειγμα όπου χρησιμοποιούνται πυρίμαχα απόβλητα για την περιεκτικότητά τους σε MgO είναι στην εταιρία Dofasco στο Hamilton του Καναδά. Εδώ το θρυμματισμένο τούβλο MgO-C από την κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) και από τις κουτάλες στο κλάσμα 5/8 ίντσες έως 4 ίντσες (16 έως 100 mm) χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό σκωρίας και πρόσθετα στην τεχνική slag splashing για να βοηθήσει στην παράταση της διάρκειας ζωής της επένδυσης. Το τούβλο προστίθεται στη σκωρία που παραμένει στην κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) στο τέλος μιας θέρμανσης. Αν και οι προσθήκες είναι γνωστό ότι παρατείνουν τη διάρκεια ζωής της επένδυσης, δεν είναι σαφές με ποιο μηχανισμό (Viklund-White et al., 2000)

### 1.8.5 Λατινική Αμερική

Η κατάσταση στις χώρες της Λατινικής Αμερικής επηρεάζεται από χαρακτηριστικά της αγοράς. Σε τμήματα όπου οι παραγωγοί πυρίμαχων και οι χρήστες είναι διαχωρισμένοι σε μεσαίες και μικρές εταιρείες, έχουν δημιουργηθεί υπηρεσίες για τη συγκέντρωση και την ταξινόμηση των χρησιμοποιημένων πυρίμαχων για περαιτέρω παραγωγή και επαναχρησιμοποίηση. Σε τμήματα όπου τόσο οι παραγωγοί πυρίμαχων όσο και οι χρήστες είναι μεγάλες εταιρείες, η ανακύκλωση είναι πιο απλή, αποτελώντας μέρος της υπηρεσίας που προσφέρεται από τους προμηθευτές πυρίμαχων υλικών (Madias, 2017).

Ο μεγαλύτερος παραγωγός χάλυβα, η Βραζιλία, έχει συγκεκριμένη κατανάλωση σε πυρίμαχα που υπολογίστηκε σε 8,4 kg/t έως το 2004. Σε αυτή τη χώρα, τα ολοκληρωμένα εργοστάσια κυριαρχούν στην παραγωγή (76%). Ορισμένες από τις διαδρομές που υιοθετήθηκαν στη Βραζιλία για επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών παρουσιάζονται παρακάτω. Για τους δολομίτες που προέρχονται από χαλύβδινη κουτάλα σε ηλεκτρικό χυτήριο ακολουθείται η εξής διαδικασία: ενυδάτωση και αποσύνθεση κατά την ψύξη σε επαφή με την υγρασία του αέρα. Αυτή η διαδικασία περιπλέκει τον διαχωρισμό των τούβλων MgO-C της γραμμής σκωρίας. Στην εσωτερική ανακύκλωση χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό σκωρίας, ενώ στην εξωτερική χρησιμοποιείται ως βάση οδοστρώματος ή ως αδρανές για σκυρόδεμα (προηγουμένως γίνεται ανάμειξη με σκωρία για σταθεροποίηση). Στην περίπτωση που το υλικό προς ανακύκλωση είναι άνθρακας μαγνησίας από κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) και από γραμμή κάδου χύτευσης σκωρίας γίνεται χρήση του ως μαλακτικό σκωρίας για κάμινο βασικού οξυγόνου (BOF) ή ως πρόσθετο για αφρισμό σκωρίας σε κλίβανο με βολταϊκό τόξο (EAF), λόγω βασικότητας και περιεκτικότητας σε άνθρακα. Το χρώμιο μαγνησίας από RH / VOD ανακυκλώνεται με ηλεκτροτήξη, η διαδικασία αυτή έχει υψηλό κόστος, αλλά εγγυάται την απομάκρυνση των ακαθαρσιών και την αναγέννηση των κόκκων. Τέλος, στην περίπτωση του σκυροδέματος σαμώτ και των τούβλων των οποίων το μείγμα είναι ετερογενές και μολυσμένο η διαδικασία του διαχωρισμού και της ταξινόμησης είναι πολύπλοκη (ενίοτε αδύνατη) οπότε η διαδικασία που ακολουθείται είναι αυτή της ανακύκλωσης σε χαμηλότερης ποιότητας σκυρόδεμα για πεζοδρόμια (Madias, 2017).

Μεταξύ των εμπειριών άλλων χωρών της Λατινικής Αμερικής, αυτή της ArcelorMittal Lazaro Cardenas είχε μεγάλη διάδοση. Η εταιρεία αυτή ανακυκλώνει θρυμματισμένα τούβλα MgO-C με σκοπό να διαμορφώσει τους τέσσερεις κλιβάνους με βολταϊκό τόξο (EAFs) σε ένα. Κατά τη στιγμή

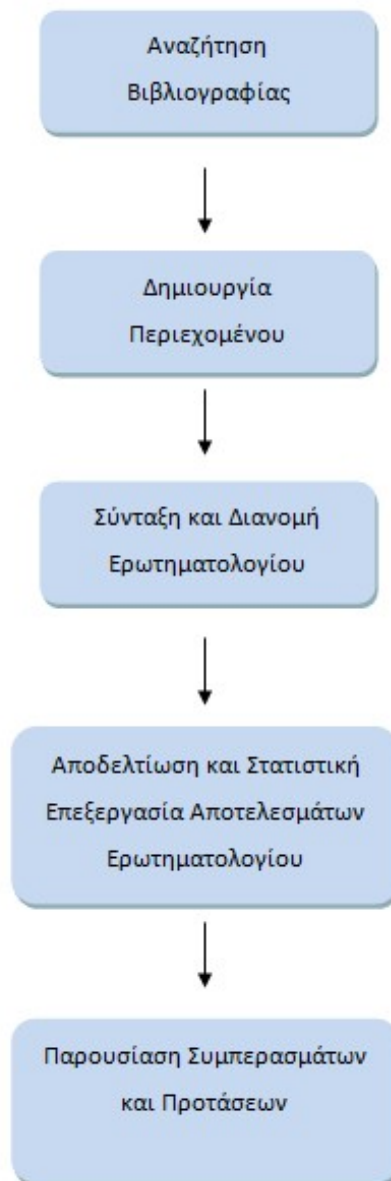
#### **Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.**

της εφαρμογής, 5.000 tpa (τόνοι ανά έτος) δαπανημένων πυρίμαχων υλικών δημιουργήθηκαν (EAFs 1.200 t, κάδος χύτευσης 3.800 t). Ο αργιλικός πυθμένας του κάδου χύτευσης διαχωρίζεται χειροκίνητα και δεν ανακυκλώνεται. Το μαγνησιτικό υλικό συνθλίβεται σε λιγότερο από 3 mm. Έως 1 t φορτίζεται μαζί με σίδηρο από άμεση αναγωγή (DRI), οπτάνθρακα και ασβέστη στα πρώτα λεπτά της τήξης. Το όφελος, μετά την έκπτωση 0,12 USD/τόνο για την προετοιμασία υλικού, είναι 1,25 USD/τόνο (Madias, 2017).

# 2.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η μεθοδολογία, η οποία εφαρμόστηκε στην παρούσα έρευνα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.



**Σχήμα 1:** Διάγραμμα Ροής Έρευνας

## 2.1 Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Αρχικά, έγινε αναζήτηση βιβλιογραφίας σχετικά με τα πυρίμαχα υλικά στις πλατφόρμες Scopus, ResearchGate, Kallipos καθώς και σε ηλεκτρονικές βιβλιοθήκες ελληνικών πανεπιστημίων. Πολύτιμη ήταν και η βοήθεια του καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής κ. Αλεξάκη με επιπλέον πηγές και καθοδήγηση που δόθηκε. Σημαντικό είναι να αναφερθεί το ερευνητικό πρόγραμμα REFRACT που αποτελεί μία τελευταία προσθήκη στον τομέα της ανακύκλωσης των πυρίμαχων υλικών. Στη συνέχεια, έγινε η συλλογή των σημαντικότερων στοιχείων προκειμένου να δημιουργηθεί το περιεχόμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το οποίο παρουσιάστηκε παραπάνω.

## 2.2 Σύνταξη Ερωτηματολογίου

Μετά τη συλλογή και την ανάλυση των δεδομένων αποφασίστηκε η σύνταξη ερωτηματολογίου με σκοπό τη διερεύνηση της άποψης της κοινής γνώμης για θέματα ανακύκλωσης και την εφαρμογή τους στις βιομηχανίες (Παράρτημα Α). Το ερωτηματολόγιο αποτελείται από 17 ερωτήσεις, οι οποίες σχετίζονται με το περιβάλλον και τα πυρίμαχα υλικά. Για παράδειγμα, έγιναν ερωτήσεις για τη σχέση της ανακύκλωσης με την κυκλική οικονομία και πως αυτή παίζει ρόλο στην εφαρμογή της στις βιομηχανίες.

## 2.3 Διανομή Ερωτηματολογίου

Στο ερωτηματολόγιο της έρευνας συμμετείχαν 63 άτομα από όλη την Ελλάδα. Η συμπλήρωση του ερωτηματολογίου έγινε τον Νοέμβριο του 2021 μέσω της πλατφόρμας Google Forms (Εικόνα 20). Όλοι οι συμμετέχοντες ενημερώθηκαν ότι η έρευνα είναι ανώνυμη, άκρως εμπιστευτική και θα χρησιμοποιηθεί για το σκοπό της διπλωματικής. Τα ερωτήματα τα οποία τέθηκαν στους συμμετέχοντες εκτός από το περιβάλλον και τα πυρίμαχα υλικά περιελάμβαναν και στοιχεία για το φύλο, την ηλικία και το επίπεδο μόρφωσης.

**Ερωτηματολόγιο**

Το παρακάτω ερωτηματολόγιο έγινε στα πλαίσια της διπλωματικής μας εργασίας με τίτλο «Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές», με σκοπό τη διερεύνηση της άποψης της κοινής γνώμης για θέματα ανακύκλωσης και την εφαρμογή τους στις βιομηχανίες.

Η έρευνα είναι ανώνυμη, άκρως εμπιστευτική και θα χρησιμοποιηθεί για το σκοπό της διπλωματικής.

Ευχαριστούμε εκ των προτέρων.

\* Required

**Φύλο \***

Γυναίκα

Άντρας

**Ηλικία \***

16-25

26-35

36-45

46-55

56-65

**Επίπεδο Μόρφωσης \***

Πρωτοβάθμια Εκπαίδευση

Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση

Τριτοβάθμια Εκπαίδευση

**ΕΙΚΟΝΑ 20:** Προεπισκόπηση του ερωτηματολογίου στην πλατφόρμα Google Forms

## 2.4 Αποδελτίωση Ερωτηματολογίου

Μετά τη συλλογή των απαντήσεων από την πλατφόρμα του Google Forms, τα αποτελέσματα μετατράπηκαν μέσω της ίδιας εφαρμογής σε Microsoft Excel προκειμένου να αναλυθούν.

## 2.5 Στατιστική Επεξεργασία

Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, τα δεδομένα μετατράπηκαν σε ποσοστά και στη συνέχεια έγιναν πίτες, με εξαίρεση την ερώτηση 9 στην οποία οι συμμετέχοντες είχαν τη δυνατότητα να επιλέξουν περισσότερες από 1 απαντήσεις. Τέλος, σε κάποιες ερωτήσεις έγινε σύγκριση με άλλες έρευνες με παρόμοιο περιεχόμενο.

# 3.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



### 3.1 Περιγραφή Συμμετεχόντων Στην Έρευνα

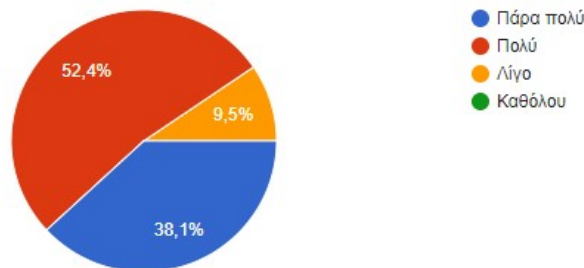
Το 73% των ερωτηθέντων ήταν γυναίκες και το 27% ήταν άντρες. Το 84,1% των ερωτηθέντων ανήκουν στην ηλικιακή ομάδα των 16-25 ετών. Το 11,1% ανήκει στην ηλικία των 26-35 ετών. Από 1,6% ανήκει αντίστοιχα στις 3 ηλικιακές ομάδες των 36-45 ετών, 46-55 ετών και 56-65 ετών. Τέλος, η πλειονότητα του συνόλου, δηλαδή το 77,8% δήλωσαν ότι είναι απόφοιτοι τριτοβάθμιας εκπαίδευσης ενώ το 22,2% είναι απόφοιτοι δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης.

### 3.2 Απαντήσεις Συμμετεχόντων

Οι απαντήσεις των συμμετεχόντων στο ερωτηματολόγιο παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

**Ερώτηση 1.** Σας ενδιαφέρουν τα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους;

Το μεγαλύτερο ποσοστό (52,4%) του συνόλου των ερωτηθέντων απάντησαν ότι τους ενδιαφέρουν πολύ τα περιβαλλοντικά προβλήματα (Σχήμα 2). Το 38,1% απάντησαν ότι τους ενδιαφέρουν πάρα πολύ, αντίθετα το 9,5% απάντησαν ότι ενδιαφέρονται λίγο.



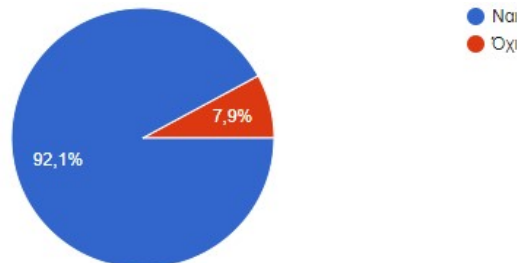
Σχήμα 2: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 1

**Ερώτηση 2.** Γνωρίζετε ότι τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα θέτουν σε κίνδυνο τη γη;

Το 100% απάντησε ότι γνωρίζει ότι τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα θέτουν σε κίνδυνο τη γη.

**Ερώτηση 3.** Είστε ενημερωμένοι για θέματα ανακύκλωσης;

Η πλειονότητα του συνόλου (92,1%) δήλωσαν ότι είναι ενημερωμένοι για θέματα ανακύκλωσης ενώ η μειονότητα (7,9%) ότι δεν είναι (Σχήμα 3).



**Σχήμα 3:** Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 3

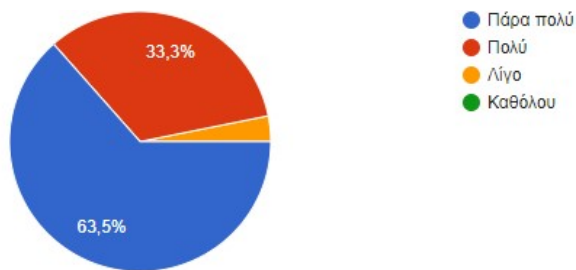
Σε αντίστοιχη ερώτηση στη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία της κυρίας Τσιγκινοπούλου το 24,45% όσων ερωτήθηκαν στην Ελλάδα απάντησε ότι είναι πολύ ενημερωμένο, το 29,79% ότι είναι αρκετά, το 23,97% ότι είναι ενημερωμένο, το 12,33% ότι δεν είναι αρκετά και τέλος το 4,45% ότι δεν είναι καθόλου ενημερωμένο.

Σε άλλη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία του κυρίου Γκουντέλα πραγματοποιήθηκε ερωτηματολόγιο που απευθυνόταν σε μαθητές Α΄/βάθμιας εκπαίδευσης και στους γονείς τους. Οι απαντήσεις δόθηκαν σε κλίμακα από το 1 έως το 5, με 1 το λίγο και 5 το πολύ, 1: 3%, 2: 7%, 3: 17%, 4: 60%, 5: 13%.

**Ερώτηση 4.** Πόσο πιστεύετε ότι μπορεί να συμβάλλει η ανακύκλωση στην προστασία του περιβάλλοντος;

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (63,5%) πιστεύουν ότι η ανακύκλωση μπορεί να συμβάλλει πάρα πολύ στην προστασία του περιβάλλοντος (Σχήμα 4). Το 33,3% θεωρεί ότι μπορεί να συμβάλλει πολύ και το 3,2% λίγο.

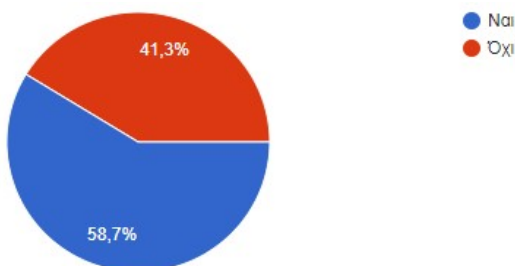
#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.



Σχήμα 4: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 4

#### Ερώτηση 5. Γνωρίζετε τη σχέση της ανακύκλωσης με την κυκλική οικονομία;

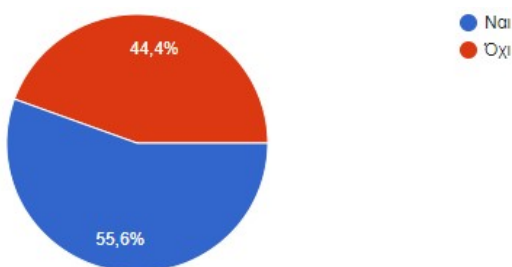
Παραπάνω από το μισό του συνόλου (58,7%) απάντησαν ότι γνωρίζουν τη σχέση της ανακύκλωσης με την κυκλική οικονομία ενώ το 41,3% ότι δε γνωρίζουν (Σχήμα 5).



Σχήμα 5: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 5

#### Ερώτηση 6. Γνωρίζετε πόσο σημαντική είναι η κυκλική οικονομία για το περιβάλλον;

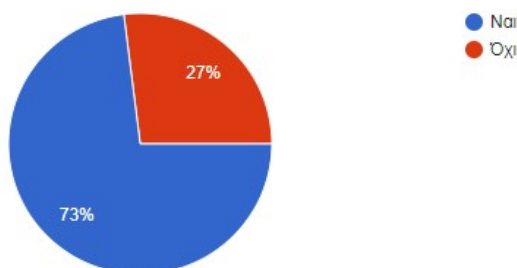
Σύμφωνα με τις απαντήσεις που δόθηκαν σε αυτήν την ερώτηση το 55,6% των ερωτηθέντων γνωρίζουν πόσο σημαντική είναι η κυκλική οικονομία για το περιβάλλον και το 44,4% ότι δε γνωρίζουν (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 6

**Ερώτηση 7.** Γνωρίζετε τη σημασία του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των βιομηχανιών;

Η πλειοψηφία του συνόλου (73%) δήλωσε ότι γνωρίζει τη σημασία του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των βιομηχανιών ενώ το 27% ότι δε γνωρίζει (Σχήμα 7).

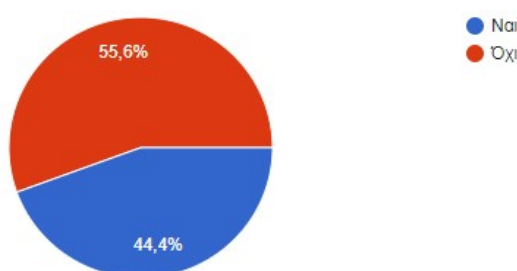


**Σχήμα 7:** Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 7

Σε ερώτηση του κυρίου Γκουντέλα σε γονείς μαθητών Α/βάθμιας εκπαίδευσης σχετικά με το αν η ποιότητα του περιβάλλοντος χειροτερεύει, πόσο πιστεύουν ότι ευθύνεται η βιομηχανία, το 93% απάντησε ότι η βιομηχανία ευθύνεται αρκετά ή στον μέγιστο βαθμό.

**Ερώτηση 8.** Γνωρίζετε τη συμβολή των βιομηχανιών στην κυκλική οικονομία;

Το μεγαλύτερο ποσοστό (55,6%) δε γνωρίζει τη συμβολή των βιομηχανιών στην κυκλική οικονομία και το μικρότερο ποσοστό (44,4%) γνωρίζει (Σχήμα 8).



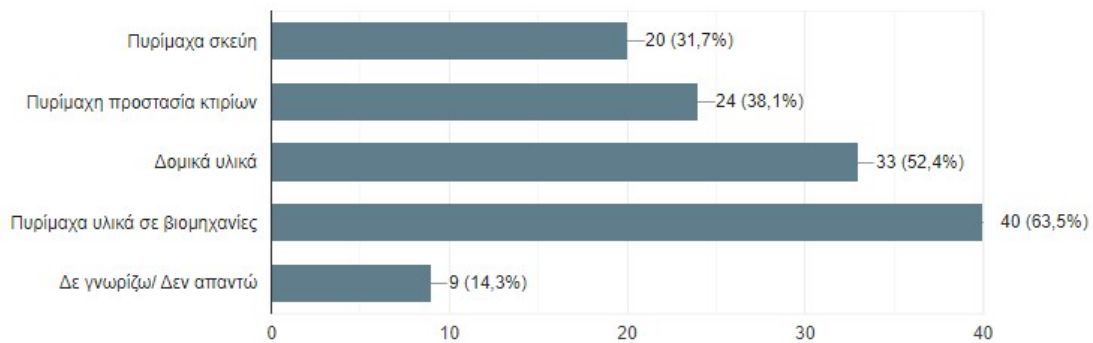
**Σχήμα 8:** Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 8

**Ερώτηση 9.** Τι σκέφτεστε όταν γίνεται αναφορά στα πυρίμαχα υλικά;

Το 63,5% όταν γίνεται αναφορά στα πυρίμαχα υλικά σκέφτεται τα πυρίμαχα υλικά σε βιομηχανίες (Σχήμα 9). Συνεχίζοντας κατά φθίνουσα σειρά με τα ποσοστά, το 52,4% σκέφτονται

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

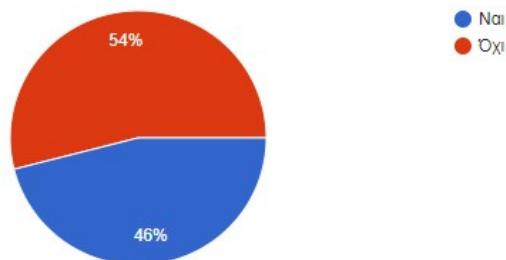
τα δομικά υλικά, το 38,1% την πυρίμαχη προστασία κτιρίων, το 31,7% τα πυρίμαχα σκεύη και τέλος το 14,3% δήλωσαν ότι δε γνωρίζουν.



Σχήμα 9: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 9

**Ερώτηση 10.** Με δεδομένο ότι τα πυρίμαχα υλικά ανήκουν στα δομικά υλικά, γνωρίζετε τη διαφορά τους με τα κοινά δομικά υλικά;

Το 54% γνωρίζει τη διαφορά των πυρίμαχων υλικών με τα κοινά δομικά υλικά ενώ το 46% δε γνωρίζει (Σχήμα 10).

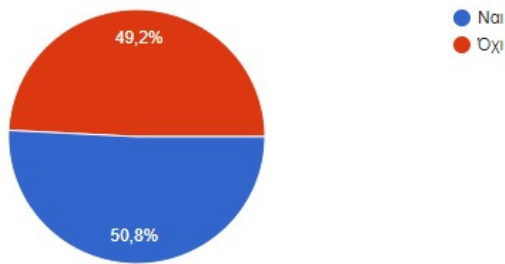


Σχήμα 10: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 10

**Ερώτηση 11.** Γνωρίζετε που και από ποιους χρησιμοποιούνται τα πυρίμαχα υλικά, δεδομένου ότι αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες;

Πάνω από τους μισούς (50,8%) γνωρίζουν που και από ποιους χρησιμοποιούνται τα πυρίμαχα υλικά ενώ οι υπόλοιποι (49,2%) δε γνωρίζουν (Σχήμα 11).

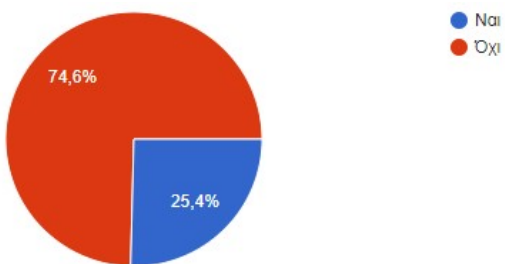
## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.



Σχήμα 11: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 11

**Ερώτηση 12.** Γνωρίζετε ότι γίνεται ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών σε βιομηχανίες;

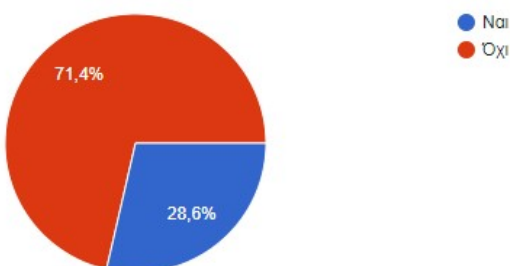
Η πλειονότητα του συνόλου (74,6%) δε γνωρίζει ότι γίνεται ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών σε βιομηχανίες (Σχήμα 12). Η μειονότητα (25,4%) γνωρίζει.



Σχήμα 12: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 12

**Ερώτηση 13.** Γνωρίζετε για τις επιπτώσεις των πυρίμαχων αποβλήτων στο περιβάλλον;

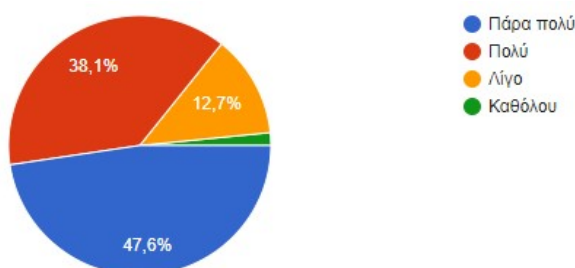
Το 71,4% δε γνωρίζει για τις επιπτώσεις των πυρίμαχων αποβλήτων στο περιβάλλον και το 28,6% γνωρίζει (Σχήμα 13).



Σχήμα 13: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 13

**Ερώτηση 14.** Πιστεύετε ότι εάν οι βιομηχανίες ξεκινήσουν την ανακύκλωση των αποβλήτων τους, θα γίνουν πιο φιλικές προς το περιβάλλον;

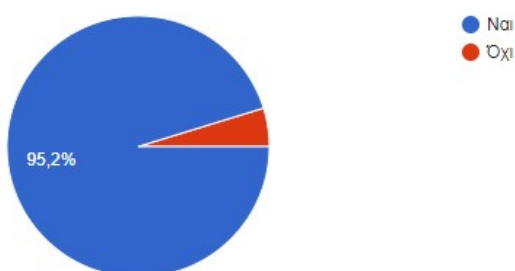
Οι περισσότεροι από τους ερωτηθέντες (47,6%) εκτιμούν πάρα πολύ ότι εάν οι βιομηχανίες ξεκινήσουν την ανακύκλωση των αποβλήτων τους, θα γίνουν πιο φιλικές προς το περιβάλλον (Σχήμα 14). Από τους υπόλοιπους, το 38,1% πιστεύει πολύ, το 12,7% πιστεύει λίγο και το 1,6% πιστεύει πως δε θα γίνουν καθόλου.



**Σχήμα 14:** Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 14

**Ερώτηση 15.** Πιστεύετε ότι η ανακύκλωση θα έπρεπε να είναι ένα βασικό μέλημα των σύγχρονων βιομηχανιών;

Σχεδόν όλοι οι ερωτηθέντες (95,2%) πιστεύουν ότι η ανακύκλωση θα έπρεπε να είναι βασικό μέλημα των σύγχρονων βιομηχανιών ενώ το 4,8% δεν πιστεύουν (Σχήμα 15).



**Σχήμα 15:** Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 15

**Ερώτηση 16.** Τι πιστεύετε ότι είναι καλύτερο για τις βιομηχανίες;

Το 66,7% πιστεύει ότι είναι καλύτερο για τις βιομηχανίες να βρουν εναλλακτικούς τρόπους ώστε να μειωθεί η παραγωγή αποβλήτων, το 27% πιστεύει ότι είναι καλύτερο να ανακυκλώνουν τα

### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

απόβλητα και το υπόλοιπο 6,3% πιστεύει ότι είναι καλύτερο να μειώνουν τα απόβλητα (Σχήμα 16).

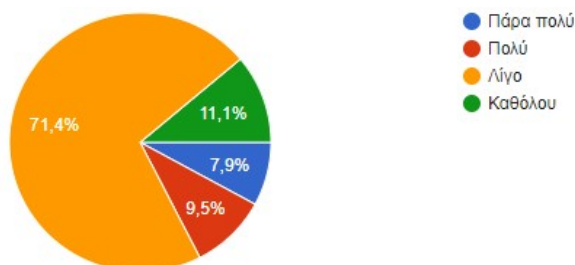


Σχήμα 16: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 16

Σε παρόμοια ερώτηση που έγινε στη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία της κυρίας Τσιγκινοπούλου σχετικά με το τι είναι σημαντικότερο, η μείωση των απορριμμάτων ή η ανακύκλωσή τους, οι ερωτηθέντες στην Ελλάδα απάντησαν ότι είναι η ανακύκλωση (60,96%) και το 39,04% ότι είναι η μείωση των απορριμμάτων.

**Ερώτηση 17.** Πιστεύετε ότι έχουν γίνει βήματα από τις βιομηχανίες έτσι ώστε να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα;

Η πλειοψηφία (71,4%) πιστεύει ότι έχουν γίνει λίγα βήματα από τις βιομηχανίες έτσι ώστε να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Σχήμα 17). Το 11,1% πιστεύει ότι δεν έχουν γίνει καθόλου βήματα, το 9,5% πιστεύει ότι έχουν γίνει πολλά και το 7,9% ότι έχουν γίνει πάρα πολλά.



Σχήμα 17: Γράφημα κατανομής απαντήσεων στην Ερώτηση 17



# 4.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

## Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

Λόγω του ενδιαφέροντος για το περιβάλλον και την προστασία του που συνεχώς αυξάνεται, έγινε καταγραφή του βαθμού ευαισθητοποίησης των πολιτών σχετικά με την ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών. Παρόλο που αρκετοί δε γνωρίζουν προς το παρόν τη σχέση της ανακύκλωσης με την κυκλική οικονομία, καταλαβαίνουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που έχουν οι βιομηχανίες στο περιβάλλον.

Στον κλάδο της ανακύκλωσης των πυρίμαχων έχει γίνει σημαντική πρόοδος, εξαιτίας της μείωσης του χώρου για υγειονομική ταφή και του αυξημένου κόστους πρώτων υλών. Σε χώρες του εξωτερικού (κυρίως στην Ευρώπη και στη Βόρεια Αμερική) έχουν γίνει προσπάθειες για να βρουν τους βέλτιστους τρόπους έτσι ώστε να ανακυκλώσουν και να επαναχρησιμοποιήσουν τα πυρίμαχα είτε μέσα στις βιομηχανίες είτε εκτός. Στόχος είναι να μειωθεί η παραγωγή αποβλήτων και να έχουμε πιο «πράσινες» βιομηχανίες. Οι βιομηχανίες και οι χώρες που ασχολούνται με την ανακύκλωση των πυρίμαχων και προσπαθούν να γίνουν πιο φιλικές με το περιβάλλον είναι ακόμα λίγες αλλά μελλοντικά μπορούν να γίνουν περισσότερα βήματα πάνω σε αυτόν τον τομέα. Αυτό θα μπορούσε να συμβεί αν υπάρξουν περισσότερα περιβαλλοντικά και οικονομικά κίνητρα για ανακύκλωση στις βιομηχανίες. Η ενίσχυση της χρηματοδότησης των ερευνητικών προγραμμάτων σχετικά με την ανακύκλωση των πυρίμαχων στις βιομηχανίες τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό (όπως στις περιπτώσεις των προγραμμάτων REFRACT και REFRASORT) θα μπορούσε να συμβάλλει καθοριστικά στην προστασία του περιβάλλοντος και τη βιώσιμη ανάπτυξη.

Συνοψίζοντας, στην έρευνα προκύπτει ότι υπάρχει ενδιαφέρον από τους πολίτες για το περιβάλλον και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που υπάρχουν σε αυτό. Η πλειοψηφία είναι ενημερωμένη για θέματα ανακύκλωσης και τη συμβολή της στην προστασία του περιβάλλοντος. Παρ' όλα αυτά η μειοψηφία γνωρίζει ότι γίνεται ανακύκλωση των πυρίμαχων στις βιομηχανίες αλλά και τις επιπτώσεις των πυρίμαχων αποβλήτων στο περιβάλλον. Σχετικά με τις βιομηχανίες θεωρούν βασικό μέλημά τους ότι θα πρέπει να αποτελεί η ανακύκλωση και να βρεθούν εναλλακτικοί τρόποι έτσι ώστε να μειωθεί η παραγωγή των αποβλήτων και να γίνουν πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Θα επιθυμούσαν από αυτές να έδειχναν με τις πράξεις τους ότι αντιλαμβάνονται το μέρος του προβλήματος και να υπήρχε η πρόθεση να προστατέψουν το περιβάλλον, καθώς πιστεύουν ότι έχουν γίνει ελάχιστα βήματα με σκοπό να υπάρχει όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Ευχόμαστε να γίνει κάτι για ένα καλύτερο μέλλον!

# 5.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

## 5.1 Ερωτηματολόγιο

Φύλο:  Γυναίκα

Άντρας

Ηλικία:  16-25

26-35

36-45

46-55

56-65

Επίπεδο Μόρφωσης:  Πρωτοβάθμια Εκπαίδευση

Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση

Τριτοβάθμια Εκπαίδευση

1. Σας ενδιαφέρουν τα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους;  
 Πάρα Πολύ  
 Πολύ  
 Λίγο  
 Καθόλου
2. Γνωρίζετε ότι τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα θέτουν σε κίνδυνο τη γη;  
 Ναι  
 Όχι
3. Είστε ενημερωμένοι για θέματα ανακύκλωσης;  
 Ναι  
 Όχι

#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

4. Πόσο πιστεύετε ότι μπορεί να συμβάλει η ανακύκλωση στην προστασία του περιβάλλοντος;
  - Πάρα Πολύ
  - Πολύ
  - Λίγο
  - Καθόλου
5. Γνωρίζετε τη σχέση της ανακύκλωσης με την κυκλική οικονομία;
  - Ναι
  - Όχι
6. Γνωρίζετε πόσο σημαντική είναι η κυκλική οικονομία για το περιβάλλον;
  - Ναι
  - Όχι
7. Γνωρίζετε τη σημασία του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των βιομηχανιών;
  - Ναι
  - Όχι
8. Γνωρίζετε τη συμβολή των βιομηχανιών στην κυκλική οικονομία;
  - Ναι
  - Όχι
9. Τι σκέφτεστε όταν γίνεται αναφορά στα πυρίμαχα υλικά;
  - Πυρίμαχα Σκεύη
  - Πυρίμαχη Προστασία Κτιρίων
  - Δομικά Υλικά
  - Πυρίμαχα υλικά σε βιομηχανίες
  - Δε γνωρίζω/Δεν απαντώ
10. Με δεδομένο ότι τα πυρίμαχα υλικά ανήκουν στα δομικά υλικά, γνωρίζετε τη διαφορά τους με τα κοινά δομικά υλικά;
  - Ναι
  - Όχι

#### Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.

11. Γνωρίζετε που και από ποιους χρησιμοποιούνται τα πυρίμαχα υλικά, δεδομένου ότι αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες;
- Ναι
- Όχι
12. Γνωρίζετε ότι γίνεται ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών σε βιομηχανίες;
- Ναι
- Όχι
13. Γνωρίζετε για τις επιπτώσεις των πυρίμαχων αποβλήτων στο περιβάλλον;
- Ναι
- Όχι
14. Πιστεύετε ότι εάν οι βιομηχανίες ξεκινήσουν την ανακύκλωση των αποβλήτων τους, θα γίνουν πιο φιλικές προς το περιβάλλον;
- Πάρα Πολύ
- Πολύ
- Λίγο
- Καθόλου
15. Πιστεύετε ότι η ανακύκλωση θα έπρεπε να είναι ένα βασικό μέλημα των σύγχρονων βιομηχανιών;
- Ναι
- Όχι
16. Τι πιστεύετε ότι είναι καλύτερο για τις βιομηχανίες;
- Να ανακυκλώνουν τα απόβλητα
- Να μειώνουν τα απόβλητα
- Να βρουν εναλλακτικούς τρόπους ώστε να μειωθεί η παραγωγή αποβλήτων

**Ανακύκλωση Πυρίμαχων Υλικών. Διεθνείς Τάσεις Και Προοπτικές.**

17. Πιστεύετε ότι έχουν γίνει βήματα από τις βιομηχανίες έτσι ώστε να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα;

Πάρα Πολύ

Πολύ

Λίγο

Καθόλου

Σας ευχαριστούμε για το χρόνο σας.

# 6.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



## 6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

Γκουντέλας Ι. (2020) Διερεύνηση Γνώσεων Και Αντιλήψεων Γονέων Και Μαθητών Α/θμιας Εκπαίδευσης Περί Ανακύκλωσης, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία,

<http://oceanis.lib.puas.gr/xmlui/handle/123456789/5321>

Ζαχαράκης Α. (2021) Κυκλική Οικονομία Και Διαχείριση Αποβλήτων Εκσκαφών Και Κατεδαφίσεων Στην Ελλάδα, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία,

<https://amitos.library.uop.gr/xmlui/handle/123456789/6309>

Ζέρβας Δ. (2018) Ανάπτυξη Πυρίμαχων Με Βελτιωμένες Ιδιότητες, Διπλωματική Εργασία,

<https://docplayer.gr/136563381-Ethniko-metsovio-polytehneio.html>

Ηλιάκης Π. Σ. (2019) Εφαρμογή Των Αρχών Της Κυκλικής Οικονομίας Στη Διαχείριση Των Λυμάτων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία,

<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/49986/%CE%95%CF%86%CE%B1%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%B3%CE%AE%20%CF%84%CF%89%CE%BD%20%CE%91%CF%81%CF%87%CF%8E%CE%BD%20%CF%84%CE%B7%CF%82%20%CE%9A%CF%85%CE%BA%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82%20%CE%9F%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%BD%CE%BF%CE%BC%CE%AF%CF%81%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%B7%20%CE%94%CE%B9%CE%B1%CF%87%CE%B5%CE%AF%CF%81%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%B7%20%CF%84%CF%89%CE%BD%20%CE%9B%CF%85%CE%B9%CF%84%CF%89%CE%BD.pdf?sequence=1>

Κατσαβού Ι. Δ. (2012) Επίδραση Των Συνθηκών Παραγωγής Στις Τελικές Ιδιότητες Πυρίμαχων Υλικών, Διδακτορική Διατριβή, <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/6758>

Τσιγκινοπούλου Λ. Β. (2021) Συγκριτική Διερεύνηση Γνώσεων Και Αντιλήψεων Σε Θέματα Ανακύκλωσης Μεταξύ Δείγματος Πληθυσμών Ελλάδας Και Αγγλίας, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, <https://polynoe.lib.uniwa.gr/xmlui/handle/11400/1182>

Τριανταφύλλου Α. Χ. (2013) Δομικά Υλικά, Πάτρα 10η Έκδοση, Εκδόσεις Γκότσης

Φτίκος Χ. (2015) Παραδοσιακά Κεραμικά. [ηλεκτρ. Βιβλ.] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών,

[https://repository.kallipos.gr/pdfviewer/web/viewer.html?file=/bitstream/11419/4921/6/00\\_master%20document.pdf](https://repository.kallipos.gr/pdfviewer/web/viewer.html?file=/bitstream/11419/4921/6/00_master%20document.pdf)

Φτίκος Χ. (2015) Πυρίμαχα Κεραμικά Οξειδία. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Φτίκος, Χ. 2015.

Παραδοσιακά Κεραμικά. [ηλεκτρ. Βιβλ.], Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών

Βιβλιοθηκών. Κεφ. 4, [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4924/3/02\\_chapter\\_4.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4924/3/02_chapter_4.pdf)

REFRACT – Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων πυρίμαχων από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους για την παραγωγή αργιλοπυριτικών πυρίμαχων τούβλων και μαζών, <http://refract.uniwa.gr/>

## 6.2 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Brochen E., Clasen S., Dahlem E., Dannert C. (2016) Determination of the Thermal Shock Resistance of Refractories, Technical Report
- CORDIS - Community Research and Development Information Service, Innovative Separation Technologies for High Grade Recycling of Refractory Waste using non destructive technologies, <https://cordis.europa.eu/project/id/603809>, accessed on January 2022.
- Ewais E. M. M. (2004) Carbon Based Refractories, Journal of the Ceramic Society of Japan p.517-532, <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.517>
- Geissdoerfer M., Savaget P., Bocken N., Hutlink E.J. (2017) The Circular Economy – A new sustainability paradigm?, Journal of Cleaner Production p.757-768, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- Hlawulani B., Thethwayo B.M., Mulaba-Bafubiandi A.F. (2019) Recycling of ceramic refractory materials, Conference Paper, <https://doi.org/10.17758/EARES8.EAP1119230>
- Hlawulani B., Thethwayo B.M., Mulaba-Bafubiandi A.F. (2019) Recycling of ceramic refractory materials Process Steps, Conference Paper, <https://doi.org/10.17758/EARES8.EAP1119231>
- Horckmans L., Nielsen P., Dierckx P., Ducastel A. (2019) Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review, Resources, Conservation & Recycling p. 297-304, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.025>
- Madias J., Nicolas S. (2017) A review on recycling of refractories for the iron and steel industry, Conference Paper
- Ramaswamy P., Gomes S.A., Ravichander N.P. (2019) Utilization of aluminum dross: Refractories from industrial waste, Conference Paper, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/577/1/012101>
- Seifert S., Dittrich S., Bach J. (2021) Recovery of Raw Materials from Ceramic Waste Materials for the Refractory Industry, Article, <https://doi.org/10.3390/pr9020228>
- Simon F., Adamczyk B., Kley G. (2003) Refractory Materials from Waste, Materials Transactions, Vol. 44, No 7, p. 1251-1254, <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1251>
- Spyridakos A., Alexakis D., Vryzidis I., Tsotsolas N., Varelidis G., Kagiara E. (2022) Waste Classification of Spent Refractory Materials to Achieve Sustainable Development Goals Exploiting Multiple Criteria Decision Aiding Approach, Article, Appl. Sci. 2022, 12(6), 3016, <https://doi.org/10.3390/app12063016>
- Valavanidis A. (2018) Concept and Practice of the Circular Economy, Article
- Viklund-White C., Johansson H., Ponkala R. (2000) Utilization Of Spent Refractories As Slag Formers In Steelmaking, 6<sup>th</sup> Int. Conf. Molten Slags, Fluxes and Salts, Sweden, Stockholm

### 6.3 Ηλεκτρονικές Πηγές Βιβλιογραφίας

- [1] <https://www.bluhenglobes.com/refractory-bricks/>
- [2] [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_Al2O3.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_Al2O3.htm)
- [3] [https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλαζίας#/media/Αρχείο:Quartz\\_Brsil.jpg](https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλαζίας#/media/Αρχείο:Quartz_Brsil.jpg)
- [4] <https://www.dt-ref.com/product/mullite.html>
- [5] [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium\\_oxide#/media/File:Magnesium\\_oxide.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_oxide#/media/File:Magnesium_oxide.jpg)
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Baddeleyite#/media/File:Baddeleyite-md12a.jpg>
- [7] [https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_oxide#/media/File:Calcium\\_oxide\\_powder.JPG](https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_oxide#/media/File:Calcium_oxide_powder.JPG)
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rutile#/media/File:Rutile-ww7a.jpg>
- [9] <https://www.indiamart.com/proddetail/fire-bricks-18936991133.html>
- [10] [https://www.researchgate.net/publication/342123570\\_Determination\\_of\\_the\\_Thermal\\_Shock\\_Resistance\\_of\\_Refractories](https://www.researchgate.net/publication/342123570_Determination_of_the_Thermal_Shock_Resistance_of_Refractories)
- [11] <http://refract.uniwa.gr/>
- [12] <https://ypen.gov.gr/perivallon/kykliki-oikonomia/>
- [13] <https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/policy-strategy>
- [14] <https://doi.org/10.17758/EARES8.EAP1119230>
- [15] <https://doi.org/10.1039/C8JA00076J>
- [16] [https://www.researchgate.net/publication/320808820\\_A\\_review\\_on\\_recycling\\_of\\_refractories\\_for\\_the\\_iron\\_and\\_steel\\_industry](https://www.researchgate.net/publication/320808820_A_review_on_recycling_of_refractories_for_the_iron_and_steel_industry)
- [17] <https://www.youtube.com/watch?v=dYlOxbhMmPE&t=2s>
- [18] <https://doi.org/10.3390/app12063016>