



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**“ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΙΩΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ  
ΑΠΟΘΕΣΗ ΤΕΦΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝ-ΚΑΥΣΗ  
ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΗ  
ΚΛΙΝΗ, ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ”**

**ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εξεταστική Επιτροπή

κα. Βάμβουκα – Καλουμενου Δέσποινα, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

κα. Πεντάρη Δέσποινα

κα. Κρητικάκη Άννα

ΧΑΝΙΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2024

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κ. Βάμβουκα, για την αδιάλειπτη καθοδήγησή της, τις πολύτιμες συμβουλές της, την υπομονή και τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου, και ιδιαίτερος κατά τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην οικογένειά μου, για τη συνεχή υποστήριξη και τη διαρκή ενθάρρυνση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Θα ήθελα, επιπλέον, να αποδώσω ιδιαίτερα εύσημα στη σύζυγό μου, η οποία υπήρξε αρωγός μου σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα, προσφέροντάς μου στήριξη και δύναμη σε κάθε πτυχή της προσπάθειάς μου, συμβάλλοντας καίρια στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>6</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Η Σημασία των Αστικών Αποβλήτων και της Λυματολάσπης ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 Η Τεχνολογία της Θερμικής Επεξεργασίας των Αστικών Αποβλήτων.....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Στρατηγικές Διαχείρισης Αποβλήτων και Παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της Μεθόδου.....	20
2.2.2. Διεργασία της Καύσης.....	22
<b>2.3 Χαρακτηρισμός Υποπροϊόντων της Διεργασίας Καύσης και Περιβαλλοντική Ρύπανση κατά την Απόθεση.....</b>	<b>36</b>
2.3.1. Γενική Σύσταση και Τύποι Τέφρας.....	36
2.3.2. Τέφρα από Αστικά Στερεά Απόβλητα.....	40
2.3.3. Τέφρα από Λυματολάσπη.....	43
<b>2.4 Μέθοδοι Ελέγχου και Περιορισμού της Περιβαλλοντικής Ρύπανσης.....</b>	<b>47</b>
2.4.1 Μέθοδοι Ελέγχου της Ρύπανσης Εδαφών.....	47
2.4.2. Διεθνείς Πολιτικές και Κανονιστικά Πλαίσια.....	50
2.4.3. Εφαρμογές Διαχείρισης των Τεφρών των Αστικών Στερεών Αποβλήτων και της Λυματολάσπης.....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Προέλευση, Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....</b>	<b>57</b>
3.1.1. Προέλευση και Παραγωγή Δειγμάτων.....	57
3.1.2. Ορυκτολογικές Φάσεις Δειγμάτων μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ...61	
3.1.3. Χημική Ανάλυση Δειγμάτων σε Ανόργανα Στοιχεία.....	61
3.1.4. Φυσικοχημικές Ιδιότητες Δειγμάτων.....	63
<b>3.2 Πειραματικός Εξοπλισμός Εκχύλισης Τεφρών μέσω του Εδάφους.....</b>	<b>65</b>

3.3 Χημικές Αναλύσεις Εκχυλισμάτων.....	67
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>68</b>
4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους και Τεφρών Αστικών Αποβλήτων.....	68
4.1.1. Ορυκτολογική Ανάλυση.....	68
4.1.2. Χημική Ανάλυση.....	71
4.1.3. Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	72
4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακώματος Ζωικών Αποβλήτων (MBMb) και Κομπόστας.....	74
4.2.1. Ορυκτολογική Ανάλυση Τεφρών MBBm και Κομπόστας.....	74
4.2.2. Χημική Ανάλυση.....	76
4.2.3. Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	77
4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων Εδάφους Παρουσία Τεφρών.....	78
4.3.1. Ph, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC) και ( $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ ).....	78
4.3.2. Ανόργανα Στοιχεία.....	80
4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρών, Βιοεξανθρακώματος MBBm, Κομπόστας.....	84
4.4.1. pH, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Ιόντα ( $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ ).....	84
4.4.2. Ανόργανα Στοιχεία.....	89
4.4.3. Χαρακτηρισμός βέλτιστων σταθεροποιημένων δειγμάτων.....	91
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>94</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>96</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>107</b>

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους, καθιστούν επιτακτική τη στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό, η καύση αστικών στερεών αποβλήτων και λυματολάσπης παρουσιάζει ενδιαφέρον, αν και παράγεται τέφρα που απαιτεί κατάλληλη διαχείριση. Η παρούσα εργασία διερεύνησε τη σταθεροποίηση τεφρών από τη συν-καύση πυρηνόξυλου, αστικών στερεών αποβλήτων και λυματολάσπης, με την προσθήκη κομπόστας και κρεατάλευρου ως σταθεροποιητών. Η μεθοδολογία περιλάμβανε την ανάμειξη των τεφρών με σταθεροποιητές σε διάφορες αναλογίες και την αξιολόγησή τους μέσω πειραμάτων έκπλυσης, χρησιμοποιώντας στήλες που περιείχαν έδαφος από την εγκατάσταση διαχείρισης απορριμμάτων της εταιρείας ΔΕΔΙΣΑ Χανίων. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν για φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα), συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων (όπως χλωριούχα, θειικά και φωσφορικά ιόντα) και βαρέων μετάλλων, όπως χρώμιο, μόλυβδος, αρσενικό και χαλκός. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη σταθεροποιητών μείωσε σημαντικά τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων. Ειδικότερα: Η προσθήκη 10% κρεατάλευρου στο μείγμα τέφρας πυρηνόξυλου και λυματολάσπης (αναλογία 50:50) μείωσε την έκπλυση του χρωμίου κατά 94,1% και του αρσενικού κατά 100%. Στο ίδιο μείγμα, η προσθήκη 10% κομπόστας συγκράτησε πλήρως τον μόλυβδο, τον χαλκό και το αρσενικό στο έδαφος. Στο μείγμα τέφρας πυρηνόξυλου και αστικών στερεών αποβλήτων (αναλογία 90:10), η προσθήκη 10% κομπόστας μείωσε την έκπλυση του χρωμίου κατά 78% και του αρσενικού κατά 100%, ενώ στο ίδιο μείγμα με 10% κρεατάλευρο μειώθηκε η έκπλυση του χρωμίου κατά 97,5%, ενώ το αρσενικό δεν εκπλύθηκε.

Συμπερασματικά, η χρήση κομπόστας και κρεατάλευρου ως σταθεροποιητών βελτιώνει σημαντικά την περιβαλλοντική επίδραση της τέφρας, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα.

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν μέχρι και σήμερα ένα μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Ωστόσο, τα αποθέματά της μειώνονται ραγδαία, ενώ η χρήση τους για την παραγωγή ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή επιβλαβών αέριων ρύπων, που έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική ρύπανση.

Αυτό δημιουργεί την ανάγκη για αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, ιδιαίτερα ανανεώσιμων πηγών όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια. Πολύ σημαντικό ρόλο στην κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών από ανανεώσιμες πηγές, παίζουν και οι διάφοροι τύποι βιομάζας, όπως είναι τα αστικά στερεά απόβλητα και η λυματολάσπη.

Η αξιοποίηση της ενέργειας από τα αστικά απόβλητα, καθώς και η διαχείριση του μεγάλου όγκου τους, επιτυγχάνεται μεταξύ άλλων μέσω θερμικών επεξεργασιών, με την καύση να θεωρείται η πιο αποδοτική τεχνολογία. Ωστόσο, η καύση παράγει τέφρα, η οποία αν δεν διαχειριστεί σωστά, μπορεί να ρυπάνει το περιβάλλον, καθώς συνήθως αποτίθεται στο έδαφος.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η σταθεροποίηση των τεφρών που παράγονται από την συν-καύση αστικών στερεών αποβλήτων ή λυματολάσπης με αγροτικά απόβλητα όπως το πυρηνόξυλο. Σταθεροποιητές όπως το κρεατάλευρο MBM και η κομπόστα προστέθηκαν στις τέφρες σε διαφορετικές αναλογίες, και στη συνέχεια μελετήθηκε η έκπλυση τους με τη χρήση εδάφους από την περιοχή Ακρωτηρίου, Χανίων. Τα πειράματα έκπλυσης έγιναν σε στήλες με νερό, με ποσότητα νερού που αντιστοιχεί στη μέση ετήσια βροχόπτωση στα Χανιά, Κρήτης. Αφού συλλέχθηκαν τα εκχυλίσματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ικανότητας ιοντοανταλλαγής, των βασικών ανόργανων στοιχείων, των ιχνοστοιχείων, καθώς και της συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου, θείου και φωσφόρου.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Η Σημασία των Αστικών Αποβλήτων και της Λυματολάσπης ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Σύμφωνα με στατιστικές [1] ήταν 3 δισεκατομμύρια το 1960, 6 δισεκατομμύρια το 2000, 7.7 δισεκατομμύρια τον Απρίλιο του 2019 και προβλέπεται να φτάσει από 9 έως 10 δισεκατομμύρια μέχρι το 2050. Με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την παράλληλη εξέλιξη της βιομηχανίας στις αναπτυσσόμενες χώρες, παρατηρείται και ταυτόχρονη αύξηση στις ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως. Παράλληλα, τα τελευταία 10 χρόνια, οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις έχουν αυξηθεί με μέσο ρυθμό ανάπτυξης 1.6%, ο οποίος κορυφώθηκε στο 2,05% κατά τη διάρκεια της περιόδου 2018-2019 [2].

Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι, το μεγαλύτερο μερίδιο στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα κυριαρχείται ακόμη από το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τον άνθρακα (Πίνακας 2.1). Συνολικά, το 84.3% των παγκόσμιων ενεργειακών απαιτήσεων είχαν καλυφθεί από ορυκτά καύσιμα το 2019. Αναμένεται ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις θα αυξάνονται σε ποσοστό 1.3% κάθε χρόνο μέχρι το 2040, εάν δεν υπάρξουν νέες πολιτικές για την κάλυψη αυτών των αναγκών [3]. Αυτή η αυξανόμενη τάση της ενεργειακής ζήτησης απαιτεί προσοχή και είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ενεργειακή ασφάλεια και την παγκόσμια διαχείριση εκπομπών ρύπων.

**Πίνακας 2.1: Ποσοστά πηγών ενέργειας στην παγκόσμια κλίμακα παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας [3]**

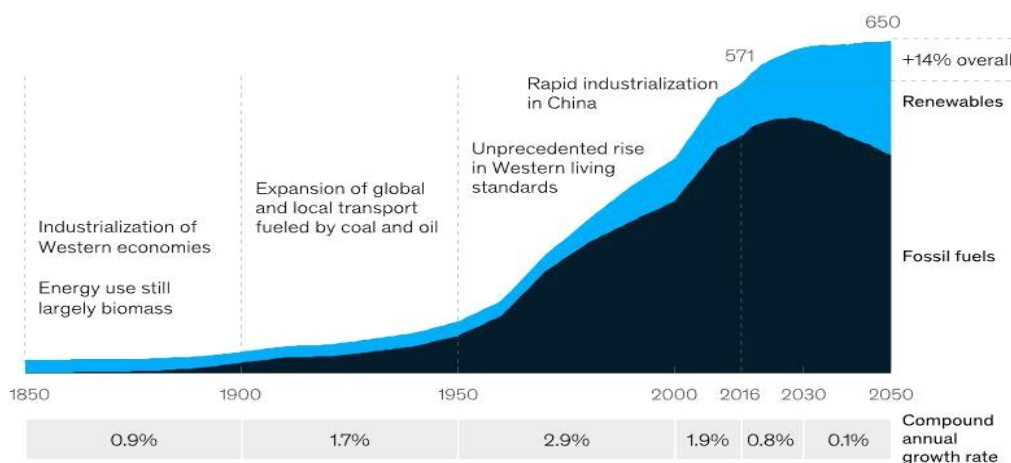
<i>Energy source</i>	<i>Amount (Exajoules)</i>	<i>Share (Percentage)</i>
Oil	193.00	33.10
Gas	141.50	24.20
Coal	157.90	27.00
Renewable	29.00	5.00
Hydro	37.60	6.40
Nuclear	24.90	4.30
Total	583.90	100.00

British Petroleum (BP) (2020) *BP Statistical Review of World Energy 2020*.

Άλλος ένας παράγοντας που συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων είναι η οικονομική ανάπτυξη, ενώ ισοδύναμα, η αυξανόμενη οικονομική ανάπτυξη αυξάνει τις ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως. Η συνολική ετήσια αύξηση προβλέπεται να είναι στο 0.8% έως και το 2030 και από 0.1% έως το 2050 (Εικόνα 2.1.) Έπειτα από έναν αιώνα ανάπτυξης, οι ενεργειακές απαιτήσεις αναμένεται να φτάσουν στο ανώτατο όριο μέχρι το 2030, κυρίως λόγω της ένταξης των ΑΠΕ στο ενεργειακό μείγμα [4].

**After a century of rapid growth, energy demand is likely to plateau around 2030, primarily driven by the penetration of renewable energy sources into the energy mix.**

Global primary energy demand, millions of terajoules



Source: McKinsey Energy Insights' Global Perspective, January 2019

McKinsey  
& Company

**Εικόνα 2.1: Συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο [4]**

Η προβλεπόμενη φθίνουσα πορεία της ζήτησης των παραδοσιακών πηγών ενέργειας ευθύνεται για την αύξηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Πίνακας 2.2). Η κύρια



διαφορά της ενέργειας που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και των ανανεώσιμων πηγών, έχει να κάνει με τη μετατροπή από τη μία μορφή ενέργειας στην άλλη κατά την καύση. Ένα παράδειγμα είναι η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια σε μονάδες καύσης άνθρακα, όπου η θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια. Αυτή η μετατροπή ενέργειας δεν συμφέρει στο ισοζύγιο μάζας, το οποίο μπορεί να εξοικονομηθεί για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [5].

Αν και τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε άλλες μορφές ενέργειας, δημιουργούνται ερωτήματα σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις από τη χρήση τους, οι οποίοι συνδέονται με τις παγκόσμιες εκπομπές ρύπων, την αστάθεια των τιμών των καυσίμων, αλλά και με γεωπολιτικά ζητήματα. Αρκετές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι η αύξηση της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή υποβάθμιση του περιβάλλοντος [6, 7, 8, 9, 10, 11].

Επιπλέον, τα αποθέματα πετρελαίου είναι πεπερασμένα, με συνέπεια η εξάρτηση του τομέα ενέργειας από αυτά να επιφέρει κοινωνικές αναταράξεις και γεωπολιτικά ζητήματα. Τα γνωστά παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου για το 2016 βάση του British Petroleum Statistical Review of World Energy προβλέπονται σε 1707 δισεκατομμύρια βαρέλια, βάζοντας όριο στην παραγωγή πετρελαίου για ακόμη 50 χρόνια [12].

Σύμφωνα με στατιστικές του Global Carbon Project (GCP), οι παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> που προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων ήταν 37.15 γιγατόνοι CO<sub>2</sub> το 2018. Η Κίνα και Ινδία συνέφεραν κοντά στο 35% του συνολικού CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων. Μετά από παρατήρηση είναι επίσης προφανές ότι αυτές οι εκπομπές προέρχονται από διεργασίες παραγωγής ηλεκτρισμού και θέρμανσης. Κατά μέσο όρο οι τομείς του ηλεκτρισμού και της θέρμανσης ήταν υπεύθυνοι για τα δύο τρίτα των παγκόσμιων εκπομπών μέχρι το 2010. Το 2018 ο τομέας της ηλεκτρικής ενέργειας και της θέρμανσης εξέπεμψε περίπου το 44% του συνολικού διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας ορυκτά καύσιμα, κατά κύριο λόγο πετρέλαιο και φυσικό αέριο [13].

Στους επόμενους πίνακες φαίνεται το μερίδιο συνεισφοράς των διαφόρων μορφών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Πίνακας 2.2) και η αντίστοιχη κατανάλωση της ενέργειας από τις ίδιες πηγές (Πίνακας 2.3) για το έτος 2018. Η σημερινή παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κυριαρχείται από ορυκτά καύσιμα, γεγονός που όχι μόνο συμβάλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη μέσω της

παραγωγής CO<sub>2</sub>, αλλά απειλεί και τη βιωσιμότητα μακροπρόθεσμα. Επιπλέον η καύση ορυκτών καυσίμων αποτελεί σημαντική αιτία ατμοσφαιρικής ρύπανσης όχι μόνο λόγω του CO<sub>2</sub> αλλά και μέσω της παραγωγής σωματιδίων κενώσεων θείου ακόμη και υδραργύρου [2].

**Πίνακας 2.2 Ποσοστά συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας για το έτος 2018 [14].**

<i>Type of energy</i>	<i>Electrical energy generation (%)</i>
Liquid (oil)	2.3
Coal	32.7
Natural gas	22.7
Nuclear	10.4
Renewables, including hydroelectric	31.9

Η συνολική παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με την παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς κυριαρχείται από τα καύσιμα. Επιπλέον η κατανομή των εμπλεκόμενων τύπων ενέργειας έχει αλλάξει ελάχιστα τα τελευταία 10 χρόνια [2]. Περιλαμβάνει το σύνολο της κατανάλωσης ενέργειας - καύσιμα για μεταφορές, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανση.

**Πίνακας 2.3 Ποσοστά συνολικής παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας για το έτος 2018 [14].**

<i>Type of energy</i>	<i>Energy consumption (%)</i>
Liquid (oil, petrol, diesel, etc.)	33.2
Coal	26.2
Natural gas	22.3
Nuclear	4.2
Renewables, including hydroelectric	14.0

Η ρύπανση εξαρτάται από την κατανάλωση της ενέργειας. Το 2017, η παγκόσμια ημερήσια κατανάλωση πετρελαίου ήταν στα 92,8 εκατομμύρια βαρέλια. Παρόλο που είναι γνωστές οι συνέπειες της καύσης των ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον, η κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί σε 123 εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα μέχρι το έτος 2025 [15]. Οι γεωργικές περιοχές θα γίνουν το κύριο πεδίο μάχης για την ανάπτυξη της καθαρής ενέργειας με τα πλεονεκτήματά της, λόγω της αφθονίας της και επαρκούς χώρου για την ανάπτυξη της [16].

Έχοντας σαν δεδομένα τα παραπάνω, είναι φανερό πώς η αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με την παράλληλη εξέλιξη

των τεχνολογιών για την αξιοποίησή τους, είναι απαραίτητα για τη βιωσιμότητα και την εξέλιξή μας.

Οι Amin et al. (2018b) τονίζουν ότι η ανεξάντλητη και αποκεντρωμένη φύση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να συμβάλει στην ενίσχυση της ενεργειακής αυτονομίας, στην αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής υποβάθμισης και στη διασφάλιση της ενεργειακής ασφαλείας [17]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση πρόσφατα πρότεινε μία νέα δέσμη προτάσεων για τη μείωση των καθαρών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η πρωτοβουλία με το όνομα "Fit for 55", στο πλαίσιο των πρόσφατων ευρωπαϊκών δράσεων για το κλίμα (Green deal), θέτει ένα μέγιστο όριο εκπομπών που πρέπει να επιτευχθεί ως το 2030, το οποίο αντιστοιχεί στο 55% των αριθμών που καταγράφηκαν το 1990. Το πρόγραμμα αυτό αφορά ιδιαίτερα τον ενεργειακό τομέα, ο οποίος πρέπει να αυξήσει το μερίδιο των ΑΠΕ το 40% κατά την ίδια περίοδο. Πρόκειται για έναν φιλόδοξο στόχο, αν αναλογιστεί κανείς ότι, το 2017, οι ΑΠΕ παρείχαν μόλις το 17.6% της συνολικής παροχής ενέργειας στην ΕΕ [18].

Σύμφωνα με τις στατιστικές του IEA (2020), το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο μείγμα πρωτογενούς ενέργειας αυξήθηκε ραγδαία τα τελευταία χρόνια, ιδίως στους τομείς της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας [3]. Το 2019, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (συμπεριλαμβανομένης της υδροηλεκτρικής ενέργειας) ανήλθε σε 66.60 Exajoules (EJ), το οποίο ήταν ποσό ρεκόρ αύξησης μέχρι σήμερα. Όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αυξήθηκε σημαντικά, το 2019 το μερίδιο ήταν 10.4%. Επίσης, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ήταν υπεύθυνες για το 41% της παγκόσμιας αύξησης της ζήτησης ενέργειας, τη μεγαλύτερη μεταξύ όλων των άλλων πηγών ενέργειας [3, 19].

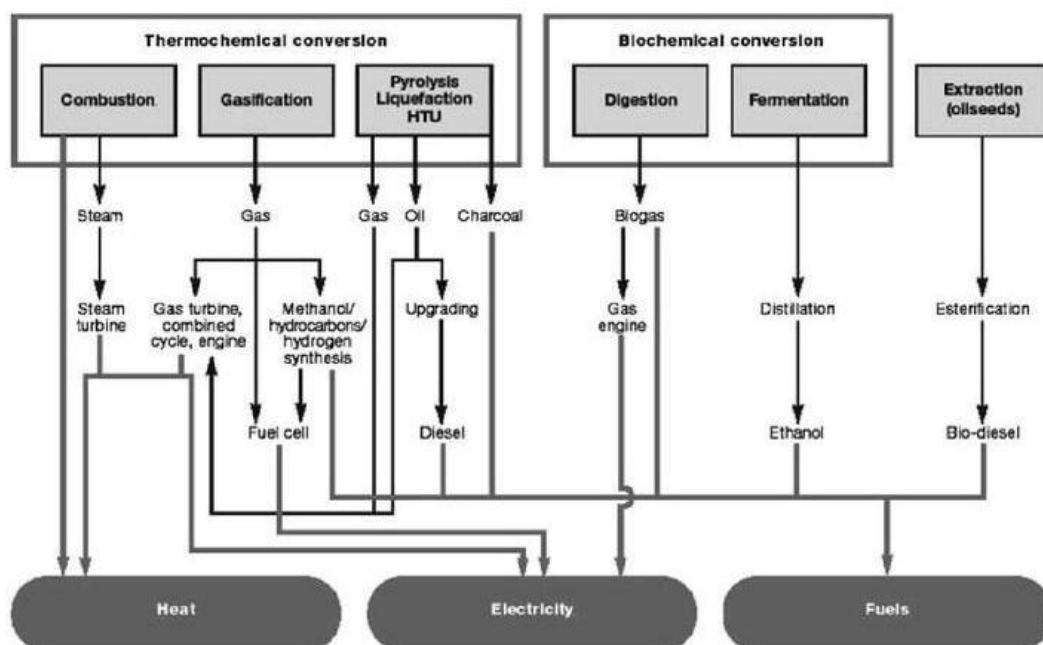
### ***Βιομάζα***

Η βιομάζα θεωρείται μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για θερμότητα, ή να μετατραπεί σε υγρά και αέρια καύσιμα μέσω διαφόρων διεργασιών [20]. Οι πρώτες ύλες βιομάζας περιλαμβάνουν ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες, υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών, δασικά υπολείμματα, φύκια, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου, αστικά απόβλητα και υγρά απόβλητα. Αυτή η πρώτη ύλη αποτελείται από οργανικές ουσίες που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων, βιοπροϊόντων και βιοενέργειας [21]. Η μετατροπή της ύλης σε ενέργεια μπορεί να επιτευχθεί μέσα από διάφορες διαδικασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν την άμεση καύση, θερμοχημικές μετατροπές, χημικές και βιολογικές μετατροπές [22, 23].

Οι πιο σημαντικές διαδικασίες μετατροπής των αποβλήτων της βιομάζας σε ενέργεια είναι η καύση, η αεριοποίηση και η παραγωγή βιοαερίου. Οι θερμοχημικές διαδικασίες μετατροπής περιλαμβάνουν καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση και υγροποίηση. Η άμεση καύση χρησιμοποιείται σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές ενώ η αεριοποίηση σε εφαρμογές μικρής κλίμακας. Η πυρόλυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιο-πετρελαίου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο είτε σαν τροφοδοσία για επιπλέον επεξεργασία. Η υγροποίηση χρησιμοποιείται για να παραχθούν βιοκαύσιμα όπως το βιοντίζελ [22, 23]. Οι χημικές μετατροπές περιλαμβάνουν διαδικασίες όπως η ζύμωση και η μετεστεροποίηση. Οι βιολογικές μετατροπές περιλαμβάνουν την αναερόβια χώνευση και ζύμωση [20].

Η επιλογή του ποια διαδικασία θα ακολουθηθεί εξαρτάται από τον τύπο και την σύσταση της βιομάζας, την επιθυμητή απόδοση της ενέργειας και το μέγεθος της κλίμακας της εφαρμογής [24].



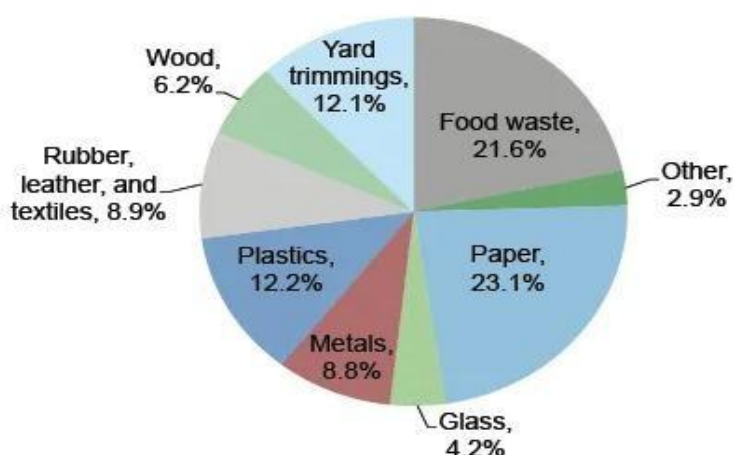
Εικόνα 2.2 Κύριες διαδρομές μετατροπής βιομάζας [23].

### *Αστικά Στερεά Απόβλητα*

Τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) είναι ένα ανομοιογενές μείγμα οικιακών, εμπορικών και δημόσιων αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των ανθεκτικών υλικών, των μη ανθεκτικών υλικών, των υλικών συσκευασίας και άλλων διαφόρων στερεών αποβλήτων [25, 26]. Είναι ένας τύπος αποβλήτων που αποτελείται από καθημερινά αντικείμενα που απορρίπτονται από το κοινό, όπως τα σκουπίδια ή τα απορρίμματα. Στα ΑΣΑ δεν συμπεριλαμβάνονται τα βιομηχανικά απόβλητα, τα γεωργικά απόβλητα, τα ιατρικά απόβλητα, τα ραδιενεργά απόβλητα και η λυματολάσπη.

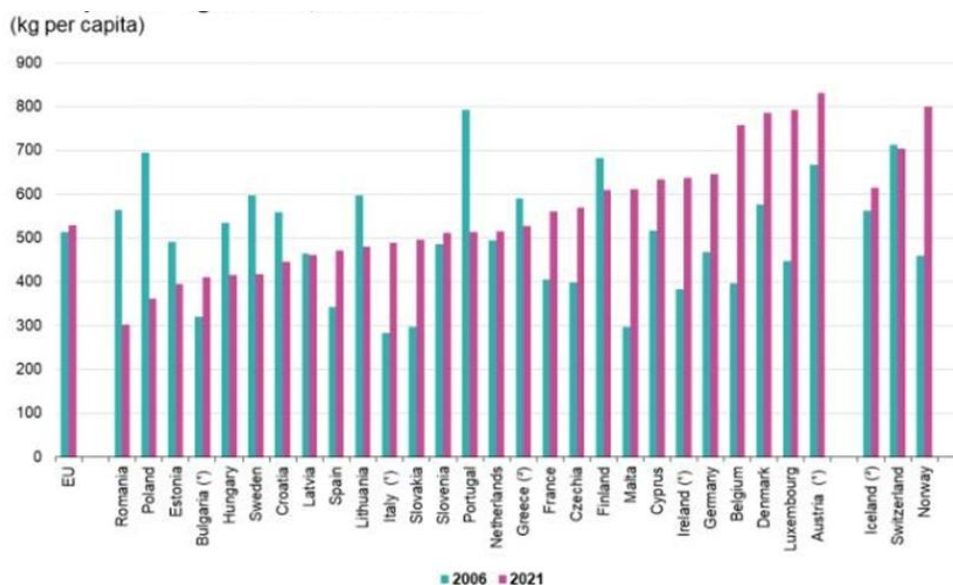
Η σύνθεση των ΑΣΑ διαφέρει σημαντικά από δήμο σε δήμο και μεταβάλλεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Ο χειρισμός και η διάθεση των ΑΣΑ αποτελεί αυξανόμενη ανησυχία, καθώς ο όγκος των παραγόμενων αποβλήτων συνεχίζει να αυξάνεται. Τα ΑΣΑ αντικατοπτρίζουν τον πολιτισμό που τα παράγει και επηρεάζουν την υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον που τα περιβάλλει.

Η διαχείριση αποβλήτων αποτελεί κρίσιμη πτυχή της περιβαλλοντικής πολιτικής και βιωσιμότητας, ιδιαίτερα στις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων είναι σημαντική. Ο πίνακας σε μορφή πίτας που ακολουθεί απεικονίζει την τυπική σύσταση των αποβλήτων στις ΗΠΑ για το έτος 2018. Η ανάλυση αυτή περιλαμβάνει τις κύριες κατηγορίες αποβλήτων, όπως οργανικά υλικά, πλαστικά, μέταλλα, γυαλί και χαρτί, προσφέροντας μια σαφή εικόνα των διαφόρων τύπων αποβλήτων και της αναλογίας τους στο συνολικό όγκο των αποβλήτων.



**Εικόνα 2.3** Τυπική σύσταση αποβλήτων στις ΗΠΑ για το 2018 [27].

Ενδεικτικά, για το 2021, τα σύνολα παραγωγής αστικών αποβλήτων ποικίλλουν σημαντικά, από 302 kg ανά κάτοικο στη Ρουμανία έως 834 kg ανά κάτοικο στην Αυστρία. Οι διακυμάνσεις αντανακλούν διαφορές στα καταναλωτικά πρότυπα και τον οικονομικό πλούτο, αλλά εξαρτώνται επίσης από τον τρόπο συλλογής και διαχείρισης των αστικών αποβλήτων. Υπάρχουν διαφορές μεταξύ των χωρών, όσον αφορά τον βαθμό στον οποίο τα απόβλητα από το εμπόριο, τους δήμους και τη διοίκηση συλλέγονται και διαχειρίζονται μαζί με τα απόβλητα από τα νοικοκυριά.



**Εικόνα 2.4 Παραγωγή αστικών αποβλήτων ανά κεφαλή σε ευρωπαϊκές χώρες από το 2006 έως το 2021 [28].**

Η εκμετάλλευσή τους ως πηγές ενέργειας φέρουν θετικά αποτελέσματα όπως:

- Την μείωση του όγκου των απόβλητων που μεταφέρονται σε Χ.Υ.Τ.Α. Έτσι επιτυγχάνεται μείωση των παραγόμενων αερίων του θερμοκηπίου και της ρύπανσης του νερού και του εδάφους.
- Την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα ως κύριας πηγής καυσίμων. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η παραγωγή των αερίων του θερμοκηπίου και η ρύπανση του αέρα καθώς συνεπάγεται και με την μείωση του κόστους ενέργειας. Η μετατροπή των ΑΣΑ σε ενέργεια μέσω διεργασιών σε εγκαταστάσεις μετατροπής αποβλήτων σε ενέργεια, μειώνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου με την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και τον μετριασμό των εκπομπών μεθανίου από τους χώρους υγειονομικής ταφής [29].

- Ανάκτηση ενέργειας από την καύση των ΑΣΑ, παρέχοντας μια αξιόπιστη και βιώσιμη πηγή ενέργειας.
- Η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στους τομείς της διαχείρισης αποβλήτων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.
- Η διατήρηση πόρων: Η ανακύκλωση και η ανάκτηση υλικών από τα ΑΣΑ μπορεί να εξοικονομήσει φυσικούς πόρους και να μειώσει τη ζήτηση για πρώτες ύλες [30].

Μια τεχνικοοικονομική ανάλυση ενός υβριδικού συστήματος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που χρησιμοποιούνται φωτοβολταϊκά και αστικά στερεά απόβλητα, έδειξε ότι η νέα τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των αστικών στερεών αποβλήτων έχει χαμηλότερο κόστος και μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και η βελτίωση του ποσοστού απόδοσης της επένδυσης σε υβριδικά συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να ενθαρρύνει τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [31]. Οι μέθοδοι ξήρανσης των αστικών στερεών αποβλήτων μπορούν επίσης να βελτιώσουν σημαντικά την ποιότητά τους και να τα καταστήσουν πιο αποδοτική πηγή ενέργειας, γεγονός που μπορεί να μειώσει περαιτέρω τον περιβαλλοντικό αντίκτυπό τους.

Για τις χώρες με υψηλό εισόδημα, διαδικασίες όπως η αποτεφρώση (Δανία, 54.04%), η ανακύκλωση (Σιγκαπούρη και Χονγκ Κονγκ, 45%) και η κομποστοποίηση (Αυστρία, 44.72%) αναγνωρίζονται σε μεγάλο βαθμό. Από την άλλη πλευρά, η υγειονομική ταφή δεν είναι κοινή πρακτική εκτός από την Ιταλία (54%). Η ελεγχόμενη απόρριψη (υψηλότερη στην Τουρκία, 66%) και η ανοικτή απόρριψη (υψηλότερη στην Ιορδανία, 50%) είναι κοινές επιλογές για τις χώρες μεσαίου εισοδήματος, ενώ η κομποστοποίηση και η επαναχρησιμοποίηση αποτελούν μικρότερη επιλογή. Η καύση είναι η πιο μη προτιμώμενη εναλλακτική λύση στα ανεπτυγμένα κράτη. Τα έθνη του δεύτερου και του τρίτου κόσμου εξαρτώνται από την υγειονομική ταφή (πιο ακραία στην Κίνα, 55%) και την ανοικτή απόρριψη (υψηλότερη στο Καμερούν, 95%) του συνόλου των αποβλήτων. Η καύση σε κλιβάνους για παραγωγή ενέργειας, η κομποστοποίηση και η ανακύκλωση είναι συνήθης πρακτική για τις χώρες με υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα, πλαστικά, χαρτί και απόβλητα υψηλής θερμογόνου δύναμης [32].

Στον επόμενο πίνακα διακρίνεται πως η επιλογή του τρόπου διαχείρισης των αποβλήτων διαφέρει σημαντικά, συνολικά, η χρήση των αστικών στερεών αποβλήτων



ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας μπορεί να συμβάλει στην προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης και στη μείωση των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων της διάθεσης των αποβλήτων [33, 34, 35].

**Πίνακας 2.4 Μέθοδοι διαχείρισης στερεών αποβλήτων [32].**

	Methods (M)			
Country	M1	M2	M3	M4
Greece	Recycling	Anaerobic Digestion	Landfilling	
Singapore	Recycling	Composting	incineration	Landfilling
Austria	Recycling	Non-recycling (Mechanical & biological)		
Italy	Mechanical pretreatment+ composting + incineration + landfill	Incineration in plant		
Denmark	Standard bioreactor	Semi-aerobic landfill	landfill	Open
Spain	Biological treatment + landfilling			
Sweden	combinations of incineration	materials recycling	biological treatment	Landfilling
Portugal	Recycling	mechanical/ biological treatment + aerobic treatment + Landfill		
Kuwait	incineration + Energy recovery	Anaerobic digestion + Landfilling		
UK	Recycling + composting + incineration	Waste recovery	Landfill	Incineration
Lithuania	Recycling + composting + incineration	Recycling + incineration	Recycling + composting + landfill	landfilling

### *Λυματολάσπη*

Η σημασία της χρήσης της ιλύος λυμάτων ως ανανεώσιμης πηγής ενέργειας έγκειται στη δυνατότητά της να αντιμετωπίσει πολλαπλές περιβαλλοντικές και ενεργειακές προκλήσεις. Η λυματολάσπη, ένα υποπροϊόν της επεξεργασίας λυμάτων, είναι ένας συνεχώς παραγόμενος πόρος που μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, μειώνοντας την εξάρτησή μας από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο [36].

Η λυματολάσπη περιγράφεται ως ένα υγρό, ημιστερεό ή στερεό ετερογενές μίγμα που παράγεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων. Ταξινομείται ως οργανικό υλικό πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, όπου περίπου το 60 % προέρχεται από τους



υπονόμους και έως και το 40% από τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας [37].

Σχετικά με το ποσοστό που προέρχεται από τους υπονόμους, η ιλύς των λυμάτων αποτελείται από άπεπτα οργανικά συστατικά, όπως φυτικά υπολείμματα, έλαια, χαρτί, περιττώματα, υγρασία και ανόργανα υλικά. Συγκεκριμένα, αυτό το ποσοστό αποτελείται από πρωτεΐνες και πεπτίδια, πολυσακχαρίτες, λιπίδια, φυτικά μακρομόρια με φαινολικές δομές, όπως η λιγνίνη, ή αλειφατικές δομές, όπως η σουβερίνη. Αυτό συμβαίνει μαζί με μικρο-ρυπαντές, όπως τα διβενζοφουράνια και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) [38].

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων, η σύνθεση της ιλύος ποικίλλει (Πίνακας 2.6). Για το λόγο αυτό, η ιλύς ταξινομείται κυρίως σε ακατέργαστη και ενεργοποιημένη ιλύ.

Ακατέργαστη ιλύς, επίσης γνωστή ως πρωτογενής ιλύς, είναι ένα κροκιδωμένο μείγμα ανόργανης και οργανικής ύλης με φυσαλίδες αερίου παγιδευμένες στο εσωτερικό του αιωρήματος. Το προϊόν αυτό παράγεται λόγω της πρωτογενούς ταξινόμησης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που προέρχεται από μηχανικές διεργασίες (κοσκίνισμα, αφαίρεση κόκκων, καθίζηση) για την απομάκρυνση των αιωρούμενων εδαφών, των λιπών, και ελαίων. Συνήθως περιέχει περίπου 93-99.5 % νερό και υψηλή αναλογία αιωρούμενων και διαλυμένη οργανική ύλη, που είναι εύκολα αποικοδομήσιμη [38, 39, 40].

Η ενεργοποιημένη ιλύς ονομάζεται επίσης δευτερογενής ιλύς. Παράγεται ως προϊόν της διαδικασίας δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, κατά την οποία απομακρύνεται περίπου το 85% της οργανικής ύλης με τη χρήση βακτηρίων. Αυτό το στάδιο που βασίζεται στη βιολογική επεξεργασία περιέχει κυρίως βακτήρια πλούσια σε πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες και μικροβιακά κύτταρα που σχηματίζουν εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες. Αυτές οι ουσίες σχηματίζουν μια δομή με αρνητικό επιφανειακό φορτίο, η οποία συμπεριφέρεται σαν γέλη όταν αλληλεπιδρά με το νερό και σχηματίζει συσσωματώματα. Εκτός αυτού, έχει αναφερθεί ότι η δομή συγκρατείται από δεσμούς υδρογόνου και ηλεκτροστατικούς δεσμούς [40, 41].

Η δυνητική χρήση της ιλύος για ανάκτηση ενέργειας εξαρτάται από τη σύστασή της, η οποία θεωρείται μείγμα ανόργανης ύλης (αδρανή υλικά), οργανικής πτητικής ύλης και νερό. Το ενεργειακό περιεχόμενο της ιλύος έγκειται αποκλειστικά στην ποσότητα των πτητικών στερεών ουσιών [38].

**Πίνακας 2.5 Γενική σύσταση ακατέργαστης ιλύς και ενεργοποιημένης ιλύς [38].**

Parameters	Primary sludge	Activated sludge	Composition
Total dry solids (TS)	5-9	0.8-12	In common:
Volatile solids (% TS)	60-80	59-68	-Presence of toxic pollutants:
Nitrogen (% TS)	1.5-4	2.4-5.0	heavy metals (<1 mg/L -1000 mg/L), PCB, PAH, pesticides.
Phosphorus (%TS)	0.8-2.8	0.5-0,7	-Pathogens and microbial pollutants.
pH	5-8	6.5-8	-Water varies from low percentage to more than 95 %.
Grease and fats (%TS)	7-35	5-12	
Proteins (%TS)	20-30	32-41	
Heat value (MJ/kg)	17-18	14-16	

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η τελική διάθεση της ιλύος περιλαμβάνει κυρίως γεωργική χρήση (42.4 %), την καύση (26.9 %), την υγειονομική ταφή (13.6 %) και άλλες όπως η μακροχρόνια αποθήκευση ή κομποστοποίηση (17.1 %) [42].

Σήμερα, λόγω των αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών και του ενδιαφέροντος για μια κυκλική οικονομία, οι τεχνικές διάθεσης, όπως η κομποστοποίηση, η υγειονομική ταφή ή η αποθήκευση, θεωρούνται μη βιώσιμες, λόγω της έλλειψης γης για την απόρριψή τους και των ανησυχιών για την υγεία που δημιουργούνται από τη σύνθεση της ιλύος (βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι ή παθογόνοι μικροοργανισμοί) στον γεωργικό τομέα. Αν και η επικρατέστερη χρήση της είναι ως λίπασμα, λόγω των περιορισμών που προκαλούνται από την υψηλή περιεκτικότητα σε φωσφορικά, οργανικά και τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα, οι απαιτήσεις για βιολογικές οδούς όπως η αναερόβια χώνευση, οι θερμικοί αντιδραστήρες για την επεξεργασία, τη σταθεροποίηση και την επακόλουθη επεξεργασία της ιλύος σε οποιαδήποτε χρήση για την ανάκτηση πόρων ή ενέργειας έχουν αυξηθεί [37].

Η αξιοποίηση της ιλύος λυμάτων ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας προσφέρει πολλά οφέλη, τα οποία είναι ζωτικής σημασίας για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών και ενεργειακών προκλήσεων. Τα οφέλη αυτά είναι τα εξής:

1. Παραγωγή ενέργειας: Η λυματολάσπη μπορεί να μετατραπεί σε ανανεώσιμη ενέργεια μέσω διαφόρων διαδικασιών, όπως η αναερόβια χώνευση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση, μειώνοντας την εξάρτησή μας από τα ορυκτά καύσιμα και μειώνοντας τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [43, 36].

2. Μείωση των αποβλήτων: Η αξιοποίηση της λυματολάσπης για την παραγωγή ενέργειας συμβάλλει στη μείωση των αποβλήτων και προωθεί την κυκλική οικονομία, καθώς αποτελεί αναπόφευκτο υποπροϊόν των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων [44]. Με τη μετατροπή της λυματολάσπης σε πολύτιμα ενεργειακά προϊόντα, όπως το βιοαέριο, το αέριο σύνθεσης και το βιο-εξανθράκωμα, μπορούμε να ελαχιστοποιήσουμε την ποσότητα των αποβλήτων που πρέπει να διατεθούν προς διαχείριση, μειώνοντας έτσι τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με τη διάθεση των αποβλήτων [45, 46]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην επεξεργασία λυμάτων επιτρέπει την ανακύκλωση θρεπτικών ουσιών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα στη γεωργία, προωθώντας βιώσιμες γεωργικές πρακτικές και μειώνοντας τη ζήτηση συνθετικών λιπασμάτων [47, 48].
3. Μείωση της ρύπανσης: Η χρήση της λυματολάσπης για την παραγωγή ενέργειας μπορεί να συμβάλει στη μείωση της ρύπανσης των υδάτων, ελαχιστοποιώντας την απόρριψη ανεπεξέργαστης λυματολάσπης σε υδάτινους αποδέκτες [49].
4. Ανάκτηση πόρων: Η ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην επεξεργασία λυμάτων επιτρέπει την ανακύκλωση θρεπτικών ουσιών από τα λύματα και την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για άρδευση και βιομηχανικούς σκοπούς, συμβάλλοντας στη διατήρηση του νερού και την προστασία του περιβάλλοντος [36].

Συμπερασματικά, τα οφέλη από τη χρήση της λυματολάσπης ως ανανεώσιμης πηγής ενέργειας είναι σημαντικά και συμβάλλουν στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών και ενεργειακών προκλήσεων. Παρά τις προκλήσεις που σχετίζονται με το κόστος και την εφαρμογή της τεχνολογίας, η αξιοποίηση της λυματολάσπης ως πηγή ενέργειας αποτελεί μια βιώσιμη και αειφόρο λύση για τη διαχείριση των αποβλήτων, την παραγωγή ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος [50, 51].

## 2.2 Η Τεχνολογία της Θερμικής Επεξεργασίας των Αστικών Αποβλήτων

### 2.2.1 Στρατηγικές Διαχείρισης Αποβλήτων και Παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της Μεθόδου

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων μπορεί να οριστεί ως ένας κλάδος της περιβαλλοντικής διαχείρισης που περιλαμβάνει τον έλεγχο της παραγωγής, της αποθήκευσης, της συλλογής, της μεταφοράς, της επεξεργασίας, της ανακύκλωσης και της διάθεσης των αποβλήτων. Σε όλο τον κόσμο παράγονται 2.01 δισεκατομμύρια τόνοι στερεών αποβλήτων ετησίως και αναμένεται να παράγονται 3.40 δισεκατομμύρια τόνοι μέχρι το 2050 [52].

Ορισμένες από τις μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων είναι:

1. Πρόληψη των αποβλήτων: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη μείωση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων με την αποφυγή της παραγωγής υλικών αποβλήτων.

2. Επαναχρησιμοποίηση: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την επαναχρησιμοποίηση υλικών αποβλήτων για τους ίδιους ή διαφορετικούς σκοπούς.

3. Ανακύκλωση: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή των αποβλήτων σε νέα προϊόντα.

4. Κομποστοποίηση: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη βιολογική αποσύνθεση των οργανικών υλικών αποβλήτων σε μια πλούσια σε θρεπτικά συστατικά εδαφοβελτιωτική ουσία.

5. Καύση / Αποτέφρωση: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την καύση των αποβλήτων σε υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή θερμότητας, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

6. Διάθεση / Ταφή: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την τελική διάθεση των υλικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής ή σε άλλους καθορισμένους χώρους.

Ο κύριος στόχος κάθε συστήματος διαχείρισης αποβλήτων είναι η μείωση της ποσότητας (μάζα και όγκος) των αποβλήτων που παράγονται. Η σωστή πολιτική διαχείρισης αποβλήτων πρέπει να είναι να βασίζεται στις αρχές της βιώσιμης ανάπτυξης. Η δομή και ο τρόπος διαχείρισης αποβλήτων εξαρτώνται από την

τοποθεσία και τις πολιτικές, τις κοινωνικοοικονομικές συνθήκες και το πολιτιστικό πλαίσιο [53].

Κάποια από τα πιο σημαντικά προβλήματα της εποχής μας τα οποία ασκούν μεγάλη πίεση στα κράτη και στους θεσμούς είναι η εξοικονόμηση πόρων, η βελτίωση της αποτελεσματικότητας της ανακύκλωσης για την αποκατάσταση ποιοτικών υλικών και η διατήρηση των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής.

Οι κύριες σχετικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την καύση των αποβλήτων είναι οι 2000/76/EK και 2010/75/EK, ενώ ο κανονισμός για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ, οδηγία 2001/77/EK) περιλαμβάνει το βιογενές κλάσμα των αποβλήτων. Επίσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση καθόρισε τη βέλτιστη ιεραρχία για τις μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων μέσω της οδηγίας 2008/98/ΕΕ. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή, η πρόληψη, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση είναι τα πρώτα στάδια, ακολουθούμενα από αποτελεσματικές μεθόδους ανάκτησης ενέργειας, οι οποίες αναβαθμίστηκαν στον κατάλογο ιεραρχίας [54,55]. Η διαχείριση των αποβλήτων είναι ένας κρίσιμος τομέας που σχετίζεται με την οικονομική κατάσταση μιας χώρας και τον τρόπο ζωής του πληθυσμού της [56].



**Εικόνα 2.5:** Τριγωνικό διάγραμμα της ιεραρχίας διαχείρισης αποβλήτων. Η σειρά προτίμησης για τη μείωση των αποβλήτων και την αποτελεσματική διαχείριση απεικονίζεται στο τριγωνικό διάγραμμα προς τα πάνω [53].

Ένας ακόμη παράγοντας για την επιλογή της μεθόδου διαχείρισης είναι το επίπεδο της εμπειρογνωμοσύνης για κάθε μορφή απόβλητου [57]. Η διαχείριση των αποβλήτων είναι η βασική υποδομή που πρέπει να αναπτυχθεί στην κοινωνία, αλλά μέχρι στιγμής δεν αναγνωρίζεται τόσο πολύ σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες [53]. Συμπερασματικά, η διαχείριση των αποβλήτων είναι μια κρίσιμη πτυχή της περιβαλλοντικής διαχείρισης και απαιτεί την ενσωμάτωση διαφορετικών μεθόδων και τομέων εμπειρογνωμοσύνης για τη δημιουργία ενός καλού και βιώσιμου συστήματος διαχείρισης αποβλήτων [58].

### 2.2.2 Διεργασία της Καύσης

Η καύση είναι μια έντονη αντίδραση οξείδωσης που συνοδεύεται από εξώθερμη αντίδραση, επιδρώντας ριζικά στα μόρια του υλικού καύσης. Η καύση παράγει επίσης φλόγα οι οποίες είναι σε θέση να εξαπλωθεί ενεργά σε κατάλληλο καύσιμο μέσο. Όταν η φλόγα εξαπλώνεται ενεργά, είναι ξεκάθαρη η διαδικασία της καύσης, ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση, που η φλόγα δεν εξαπλώνεται παρεμβαίνουν και άλλες χημικές αντιδράσεις στην διαδικασία. Η καύση συνδυάζει χημικές και φυσικές διεργασίες όπως η ροή, η μεταφορά θερμότητας και μάζας οι οποίες αλληλοεπηρεάζονται και αλληλοαναιρούνται και είναι μια εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία.

Η αποτέφρωση των ΑΣΑ είναι μια διαδικασία καύσης η οποία χαρακτηρίζεται από μεταφορά θερμότητας και μάζας, όπως η θερμική αποσύνθεση, η τήξη, η εξάτμιση και οι χημικές αντιδράσεις. Το φαινόμενο της καύσης των αστικών αποβλήτων μπορεί να συγκριθεί με άλλες συμβατικές διαδικασίες καύσης, καθώς είναι μια ολοκληρωμένη διαδικασία καύσης όπου υπάρχει εξάτμιση, αποσύνθεση, και επιφανειακή καύση.

Σύμφωνα με στοιχεία του 2018, η εξέλιξη της επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) μέσω θερμικής επεξεργασίας είναι εντυπωσιακή. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, περίπου 250 εκατομμύρια τόνοι ΑΣΑ υποβάλλονται σε αυτήν τη μέθοδο κάθε χρόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Αυτή η βιομηχανία, που συχνά αναφέρεται ως απόβλητα σε ενέργεια (WTE), αναπτύσσεται με αρκετά γρήγορους ρυθμούς, ιδιαίτερα στην Ευρώπη και την Ανατολική Ασία. Στα πρώτα 15 χρόνια του εικοστού πρώτου αιώνα κατασκευάστηκαν περίπου 250 εγκαταστάσεις WTE παγκοσμίως [59].

Το μεγαλύτερο μέρος των μονάδων WTE βασίζεται στη μέθοδο της καύσης με σκάρα, όπου τα ΑΣΑ καίγονται ακέραια ή μετά την ανακύκλωση, με σκοπό την

παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Εναλλακτικά, υπάρχουν και διεργασίες αεριοποίησης που χρησιμοποιούνται, κυρίως στην Ιαπωνία. Μια πρόσφατη έρευνα για τις ιαπωνικές εγκαταστάσεις WTE αποκάλυψε ότι το 84% των ΑΣΑ στην Ιαπωνία υποβάλλεται σε εγκαταστάσεις καύσης με σχάρα [59]. Επιπλέον, στην Ευρώπη και την Ιαπωνία λειτουργούν διάφορες μονάδες WTE μικρής κλίμακας, με χωρητικότητα μικρότερη από 5 τόνους ανά ώρα. Αυτές οι μικρές μονάδες χρησιμοποιούν τόσο τεχνολογίες καύσης με σχάρα, όσο και τεχνολογίες αεριοποίησης. Ωστόσο, η τάση τα τελευταία χρόνια κατευθύνεται προς την κατασκευή πολύ μεγαλύτερων εγκαταστάσεων WTE που βασίζονται στην αρχή της καύσης σε κινούμενη κλίνη.

Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι η ακαδημαϊκή έρευνα σχετικά με την τεχνολογία WTE ήταν αρχικά περιορισμένη στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ωστόσο, το 2002 σχηματίστηκε το Συμβούλιο Έρευνας και Τεχνολογίας για την Ενέργεια από Απόβλητα (WTERT), μια συνεργασία μεταξύ του Κέντρου Μηχανικής της Γης (EEC) του Πανεπιστημίου Κολούμπια και του Συμβουλίου Ανάκτησης Ενέργειας (ERC, πρώην IWSA), το οποίο αντιπροσωπεύει εταιρείες και μονάδες WTE. Από τότε, το WTERT έχει επεκταθεί διεθνώς και συνεργάζεται με 17 εθνικές οργανώσεις σε παγκόσμιο επίπεδο. Αυτή η συνεργασία έχει προωθήσει την έρευνα και την ανάπτυξη της τεχνολογίας WTE σε διεθνές επίπεδο [59].

Σήμερα υπάρχουν περίπου 2000 εγκαταστάσεις WTE σε όλο τον κόσμο- εκτιμάται ότι 250 WTE εγκαταστάσεις κατασκευάστηκαν κατά τα πρώτα 15 χρόνια του 21ου αιώνα, κυρίως σε Ευρώπη και την Ασία, με ραγδαίους ρυθμούς στην Ανατολική Κίνα. Τώρα, οι εγκαταστάσεις WTE λειτουργούν παγκοσμίως και παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια ή θερμότητα στις γύρω τοπικές κοινότητες. Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται μια από τις πιο χαρακτηριστικές εγκαταστάσεις μονάδων Waste to Energy στην Ευρώπη, η μονάδα WTE στην Χάβρη.



**Εικόνα 2.6: Μονάδα WTE στην Χάβρη, Γαλλία [59].**

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει συγκεντρωτικά της ετήσιες δυνατότητες απο διάφορες WTE τεχνολογίες.

**Πίνακας 2.6: Τροφοδοσία, ενεργειακό παράγωγο και συνολική ικανότητα των υφιστάμενων τεχνολογιών WTE (2012) [59].**

WTE Process	Feedstock	Energy Product	Estimated <sup>a</sup> Annual Capacity (tons)	Continents/ Countries Where Applied
Combustion on moving grate	As-received MSW	High pressure steam	<200 million	Asia, Europe, America
Rotary kiln combustion	As-received MSW	High pressure steam	>2 million	Japan, USA, EU
Energy Answers Process (SEMASS)	Shredded MSW	High pressure steam	>1 million	USA
RDF to grate combustion	Shredded and sorted MSW	High pressure steam	>5 million	USA, EU
Circulating fluidized bed (CFB)	Shredded MSW or RDF	High pressure steam	>15 million	China, Europe
Ebara fluidized bed	Shredded MSW or RDF	High pressure steam	>0.8 million	Japan, Portugal
Bubbling fluidized bed	Shredded MSW or RDF	High pressure steam	>0.2 million	USA
Mechanical biological treatment (MBT or BMT)	Shredded and bioreacted MSW	RDF to cement kilns and coal power plants	>5 million	EU
Direct smelting process	RDF	High pressure steam	>0.9 million	Japan
Thermoselect gasification	As received MSW	Syngas (CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )	>0.8 million	Japan
Plasma-assisted gasification	Shredded MSW	Syngas (CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )	>0.2 million	Canada, Japan, France



Στις μεγάλες πόλεις της Ευρώπης, η καύση των ΑΣΑ μετά την ανακύκλωση εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία. Με τη θερμική επεξεργασία παράγεται ατμός και ηλεκτρική ενέργεια και την ποσότητα των ΑΣΑ μειώνεται έως και 70%-80%, ενώ ο όγκος μειώνεται έως και 90%. Με έμφαση στα μεγάλα πλεονεκτήματα της μείωσης του βάρους και του όγκου, της απουσίας παθογόνων ουσιών και των πολύ μικρών απαιτήσεων σε έκταση, παράλληλα με την παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας, η θερμική επεξεργασία των ΑΣΑ εφαρμόζεται όλο και περισσότερο. Η κυρίαρχη τεχνολογία WTE είναι η καύση σε κινούμενες σχάρες, λόγω της απλότητας και του σχετικά χαμηλότερου κόστους κεφαλαίου.

Η καύση των ΑΣΑ είναι μια παλιά και καλά δοκιμασμένη διαδικασία που περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, με την παρουσία φλόγας για την οξείδωση των ΑΣΑ. Η καύση αποβλήτων για καλύτερη απόδοση περιλαμβάνει μια διαδικασία καύσης, έλεγχο εκπομπών και επεξεργασία υπολειμμάτων στην αποτέφρωση αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ).

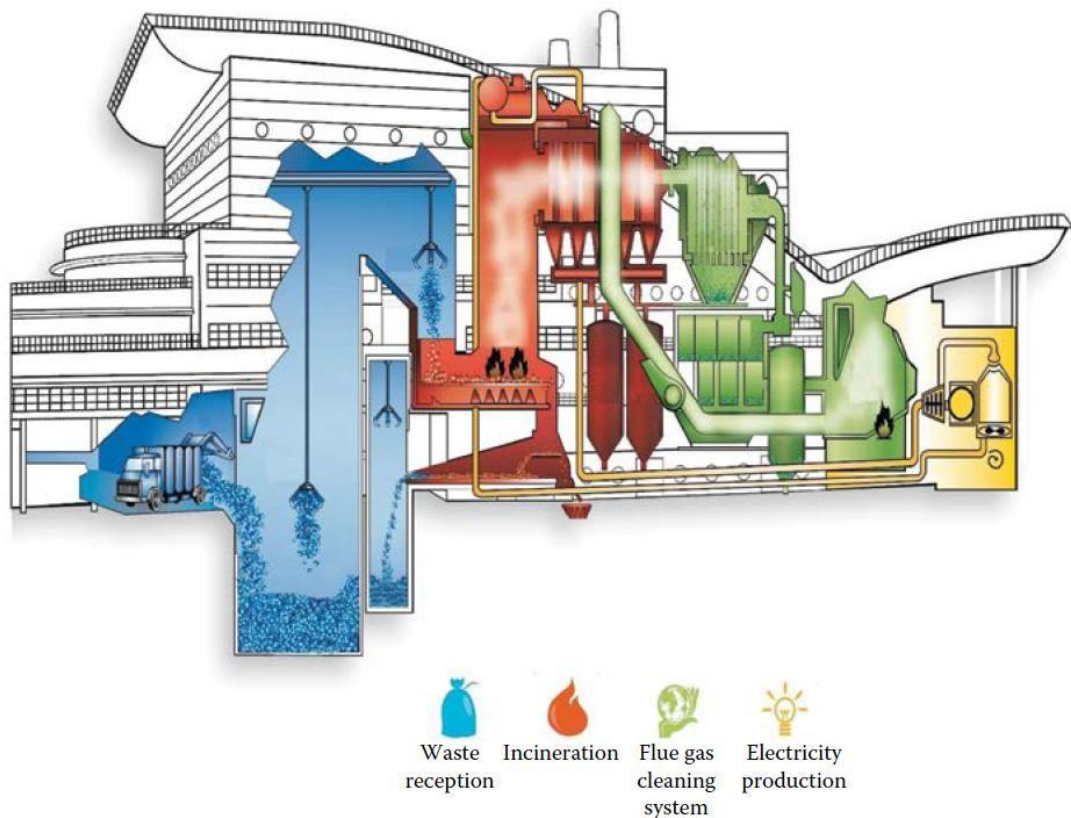
Η διαδικασία καύσης συνήθως λαμβάνει χώρα σε σύστημα σχάρας, όπου τα απόβλητα καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 750°C και 1100°C παρουσία οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή μειώνει το βάρος και τον όγκο των αποβλήτων, ενώ παράλληλα παράγει θερμότητα και ενέργεια, με μείωση της μάζας των αποβλήτων έως και 70% και μείωση του όγκου έως και 90%. Ωστόσο, κατά τη διαδικασία αυτή παράγονται αέριοι ρύποι όπως οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) και οξείδια του άνθρακα (CO<sub>x</sub>), γεγονός που καθιστά αναγκαίο τον έλεγχο των εκπομπών [60, 61].

Τα προϊόντα της διεργασίας καύσης περιλαμβάνουν αέριες ενώσεις (π.χ. CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, όξινα αέρια, PAHs κ.λπ.), οι οποίες πρέπει να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία στο σύγχρονο σύστημα καθαρισμού καυσαερίων. Ο έλεγχος των εκπομπών περιλαμβάνει την επεξεργασία των καυσαερίων πριν αυτά απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών περιλαμβάνουν την εξουδετέρωση και την προσρόφηση όξινων αερίων σε ξηρό περιβάλλον με χρήση ασβέστη και ενεργού άνθρακα, υφασμάτινα φίλτρα για την απομάκρυνση των σωματιδίων και πύργους καθαρισμού με ψεκασμό για την απομάκρυνση του υδραργύρου [62].

Τα σχετικά αδρανή στερεά υπολείμματα (τέφρα πυθμένα, ιπτάμενη τέφρα και συνήθως το μικρό μέρος των τυπικά επικίνδυνων αποβλήτων) αντιπροσωπεύουν συνολικά το 23%-30% της αρχικής τροφοδοσίας (ποσότητα ΑΣΑ) της μονάδας WTE. Περιέχουν ορισμένους σημαντικούς ανόργανους ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, που επίσης πρέπει να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία. Μετά τη σταθεροποίηση και τη στερεοποίηση, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να διατεθεί σε υγειονομική χωματερή για τα υπολείμματα, ενώ η τέφρα πυθμένα είναι σχετικά αδρανής (συνήθως μετά τη δοκιμή TCLP (toxicity characteristic leaching procedure)) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί συνήθως για κατασκευαστικές εφαρμογές (σε δρόμους, χωματουργικά έργα, ορυχεία, αδρανή υλικά κλπ) [63].

Το μεγάλο πλεονέκτημα των προαναφερθέντων μονάδων WTE με καύση που χρησιμοποιούν κινούμενες σχάρες είναι ότι μπορούν να επεξεργάζονται και να καίνε απευθείας τα ΑΣΑ, χωρίς καμία προεπεξεργασία των ΑΣΑ πριν εισέλθουν στο θάλαμο καύσης. Ως εκ τούτου, η λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας μετατροπής αποβλήτων σε ενέργεια είναι σχετικά απλή. Για την εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας από την καύση και την ανάκτηση ενέργειας, οι σύγχρονοι θάλαμοι καύσης υπερτερούν έναντι των ειδικών λεβήτων για την παραγωγή ατμού. Στη συνέχεια, ο παραγόμενος ατμός χρησιμοποιείται είτε απευθείας για εφαρμογές θέρμανσης, είτε μέσω κατάλληλου αμοστροβίλου και γεννήτριας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

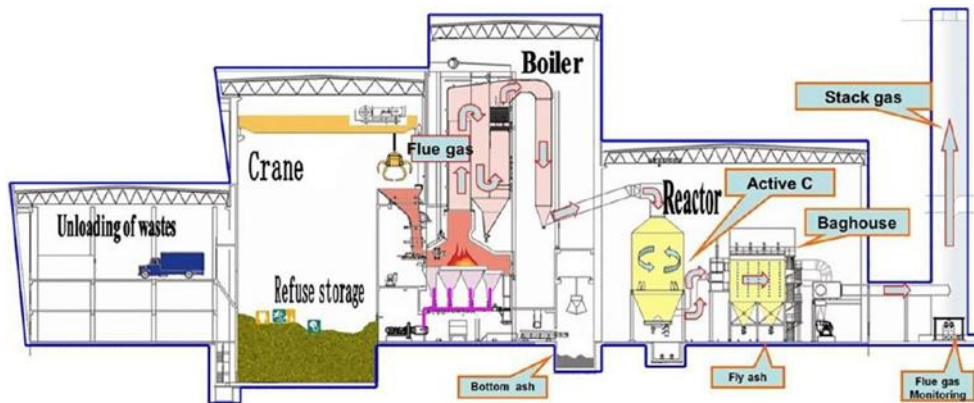
Η πιο σημαντική διεργασία σε μια τέτοια μονάδα WTE είναι το υπερσύγχρονο σύστημα καθαρισμού καυσαερίων (air pollution control - APC) για τον χημικό καθαρισμό των παραγόμενων αέριων ρύπων. Τα κυριότερα συστήματα είναι ξηροί, ημίξηροι ή υγροί, ημί-υγροί καθαριστές, φίλτρα ηλεκτροστατικού φίλτρου (ESP), υφασμάτινα σακκόφίλτρα και κυκλώνες, φίλτρα ενεργού άνθρακα, εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (SNCR) ή εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) και χημικά (όπως  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , κ.λπ.). Η βέλτιστη επιλογή του συστήματος καθαρισμού των καυσαερίων βασίζεται στη σύνθεση των υπό επεξεργασία αέριων ρύπων (ανάλογα και με τη σύνθεση της τροφοδοσίας των ΑΣΑ), στα μέγιστα επιτρεπτά όρια των εκπομπών όλων των μονάδων στην ατμόσφαιρα και στα πιθανά παραγόμενα υγρά απόβλητα, σύμφωνα με τις οδηγίες 2000/76/EE και 2010/75/EE [59].



**Εικόνα 2.7: Μια τυπική μονάδα καύσης αστικών στερεών αποβλήτων/WTE με παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [64].**

Στην Εικόνα 2.8 φαίνεται η διάταξη μιας μονάδας WTE. Τα κύρια τμήματα αυτής της μονάδας αριθμημένα αντίστοιχα με την εικόνα είναι:

1. Αναμονή – αποθήκη τροφοδοσίας
2. Θάλαμος καύσης
3. Boiler
4. Τουρμπίνα ατμού / γεννήτρια
5. Σύστημα ελέγχου αέριας ρύπανσης (APC)
6. Στήλη εξευγενισμού ρύπων



**Εικόνα 2.8: Σχηματικό διάγραμμα εγκατάστασης καύσης ΑΣΑ σε φούρνο με σχάρες [65].**

Τα αστικά απόβλητα μεταφέρονται στις μονάδες καύσης με οχήματα τα οποία περνάνε αρχικά απο γεφυροπλάστιγγα ζύγισης και έπειτα οδηγούνται στην αίθουσα ανατροπής για να γίνει εκφόρτωση του υλικού στην αποθήκη της τροφοδοσίας. Στην οροφή του χώρου τροφοδοσίας υπάρχουν εγκατεστημένες αρπάγες αυτόματου ελέγχου τοποθετημένες σε κινητούς γερανούς, οι οποίοι χειρίζονται από χειριστές γερανών που κάθονται στην αίθουσα ελέγχου με θέα την αποθήκη αποβλήτων. Σημαντική είναι η ανάμειξη των αποβλήτων η οποία εξασφαλίζει καλή συνοχή και βελτιώνει την καύση,

Οι γερανοί μεταφέρουν το απόβλητο απο την αποθήκη μέσα στο σύστημα τροφοδοσίας το οποίο αποτελείται απο χοάνες τροφοδοσίας και αγωγούς που τροφοδοτούν τον θάλαμο καύσης. Στόχος αυτού του συστήματος είναι να ‘ταΐζει’ με απόβλητο τον θάλαμο καύσης με τρόπο συνεχόμενο και ομαλό, έτσι ώστε να εξασφαλίζει σταθερές συνθήκες καύσης.

Μεμονωμένες υδραυλικές κινήσεις σπρώχνουν κάθε μία από τις σχάρες. Αυτό επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους των στρωμάτων απορριμμάτων και τέφρας με τη ρύθμιση της ταχύτητας κάθε ενός από τους κινητήρες. Τα τρία ακόλουθα συστήματα / θάλαμοι καύσης είναι εφαρμόσιμα στις μονάδες WTE με το πρώτο να είναι το επικρατέστερο και πιο δημοφιλές λόγω της απλότητας της διαδικασίας.:

1. Σύστημα κινούμενων σχαρών
2. Σύστημα περιστροφικού κλιβάνου
3. Σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης

### *Καύση σε κινούμενη σχάρα*

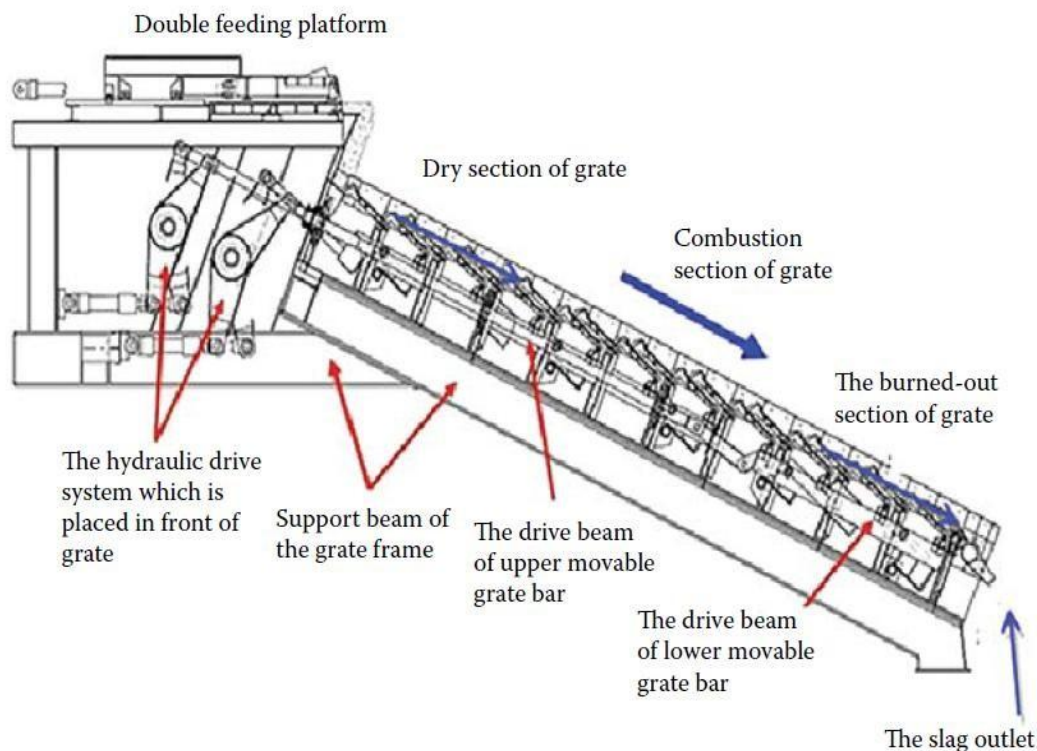
Η συμβατική καύση με κινούμενη σχάρα αποτελείται από ένα στρώμα απόβλητου – καυσίμου τοποθετημένο στη σχάρα μεταφοράς. Ενώ βρίσκονται στη σχάρα, τα απόβλητα ξηραίνονται και καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες με την παροχή αέρα. Η τέφρα (συμπεριλαμβανομένων των μη καύσιμων κλασμάτων των αποβλήτων) εγκαταλείπει τη σχάρα ως σκωρία/κατώτερη τέφρα μέσω του αγωγού τέφρας. Η σχάρα αποτελεί τον πυθμένα του κλιβάνου. Η κινούμενη σχάρα, εάν είναι κατάλληλα σχεδιασμένη, μεταφέρει και αναδεδεί αποτελεσματικά τα απόβλητα και κατανέμει ομοιόμορφα τον αέρα καύσης. Η σχάρα μπορεί να χωριστεί σε ξεχωριστά ρυθμιζόμενες ζώνες και ο αέρας καύσης μπορεί συνήθως να προθερμανθεί ώστε να προσαρμόζεται στις διακυμάνσεις της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης των αποβλήτων.

Υπάρχουν πολλά διαφορετικά σχέδια σχάρας - μεταξύ των οποίων η κίνηση προς τα εμπρός, η κίνηση προς τα πίσω, η διπλή κίνηση, η ταλάντωση και ο κύλινδρος. Επίσης υπάρχουν και άλλες λύσεις που μπορεί να είναι κατάλληλες για την διαδικασία. Οι σχάρες είναι σχεδιασμένες για την καύση αποβλήτων με θερμογόνο δύναμη από 7800 kJ/kg έως 12.500 kJ/kg, χωρίς την ανάγκη χρήσης βοηθητικού καυσίμου [59].

Η σχάρα καύσης αποτελείται από τέσσερα κύρια στοιχεία:

- Ο τροφοδότης: Χρησιμοποιείται ένας προωθητικός τροφοδότης για την τροφοδοσία των απορριμμάτων στη σχάρα. Το στρώμα των αποβλήτων διασπάται σε μικρότερα κομμάτια καθώς πέφτει μεταξύ του τροφοδότη και των σχαρών ξήρανσης.
- Η σχάρα ξήρανσης: Η σχάρα ξήρανσης και η σχάρα καύσης έχουν κλίση για αποτελεσματική μεταφορά των αποβλήτων και ενισχυμένη ανάμιξη. Αυτό επιτρέπει το σχηματισμό μιας ομοιογενούς στρώσης καυσίμου.
- Η σχάρα καύσης: Ο αέρας καύσης παρέχεται με ομοιόμορφο τρόπο σε όλο το πλάτος της σχάρας, έτσι ώστε τα απόβλητα να έρχονται σε ομοιόμορφη και αποτελεσματική επαφή με τον αέρα για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της καύσης. Ο αέρας καύσης κατανέμεται, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της καύσης, χωρίζοντας τις χοάνες σε διάφορα μέρη προς την κατεύθυνση της ροής των αποβλήτων.
- Η σχάρα εξάντλησης: Τα υπόλοιπα άκαυστα καύσιμα πέφτουν μεταξύ της σχάρας καύσης και της σχάρας εξάντλησης και διασπώνται σε μικρότερα τεμαχίδια. Η τέφρα πυθμένα (ή σκωρία) πέφτει από το άκρο της σχάρας μέσω

ενός αγωγού στο σύστημα απόρριψης τέφρας πυθμένα. Η σκωρία αποσβήνεται σε υδατόλουτρο και αποβάλλεται με υδραυλικά κινούμενο εμβολοφόρο εξολκέα, μια συσκευή ειδικά σχεδιασμένη για το σκοπό αυτό.



**Εικόνα 2.9: Επεξηγηματικό διάγραμμα για τα μέρη της κινούμενης σχάρας [59].**

Ο θάλαμος καύσης αποτελείται από τοιχώματα μεταλλικών σωλήνων νερού με πυρίμαχη επένδυση και είναι πλήρως ενσωματωμένα μέσα στον ατμολέβητα για να μειώσουν την απώλεια θερμότητας και να την αποφυγή διαρροών αέρα. Το εξωτερικό περίβλημα του θαλάμου καύσης αποτελείται από χαλύβδινες πλάκες και πυρίμαχα υλικά που έχουν σχεδιαστεί για να εμποδίζουν τις διαρροές αέρα. Η εξωτερική δομή είναι θερμομονωμένη για την αποφυγή απώλειας θερμότητας.

Η γενική επιδίωξη του σχεδιασμού του θαλάμου καύσης είναι ο έλεγχος της καύσης, η μείωση της παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και η εξασφάλιση ελάχιστου χρόνου παραμονής 2 δευτερολέπτων σε ελάχιστη θερμοκρασία 850°C ή 1100°C, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χλώριο.

Οι μονάδες καύσης σχεδιάζονται, κατασκευάζονται, εξοπλίζονται και λειτουργούν με τέτοιο τρόπο ώστε το παραγόμενο αέριο να αυξάνεται σε θερμοκρασία 850°C, με ελεγχόμενο και ομοιογενή τρόπο. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται για δύο

δευτερόλεπτα, με την εγκατάσταση θερμοστοιχείων κοντά στο εσωτερικό τοίχωμα ή σε άλλα αντιπροσωπευτικά σημεία του θαλάμου καύσης, σύμφωνα με τις οδηγίες της αρμόδιας αρχής. Εάν πρέπει να καούν επικίνδυνα απόβλητα με περιεκτικότητα άνω του 1% σε αλογονωμένες οργανικές ουσίες, εκφρασμένες σε χλώριο, η θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί στους 1100°C για τουλάχιστον 2 δευτερόλεπτα.

#### *Σύστημα διανομής αέρα*

Το σύστημα διανομής αέρα διαθέτει πρωτεύοντες και δευτερεύοντες ανεμιστήρες αέρα, προθερμαντήρες αέρα και αεραγωγούς. Ο ανεμιστήρας αέρα καύσης αποτελείται από δύο ανεμιστήρες: ο ένας παρέχει αέρα στη σχάρα και ο άλλος παρέχει αέρα στον δευτερεύοντα θάλαμο καύσης. Ο ανεμιστήρας πρωτεύοντος αέρα λαμβάνει αέρα από την αποθήκη αποβλήτων, τον θερμαίνει και τον στέλνει κάτω από τη σχάρα μέσω ρυθμιζόμενων αγωγών. Ο ανεμιστήρας δευτερεύοντος αέρα λαμβάνει αέρα από την αίθουσα του λέβητα και τον στέλνει στα πλευρικά τοιχώματα του δευτερεύοντος θαλάμου καύσης χρησιμοποιώντας προθερμαντήρες και ρυθμιζόμενους αποσβεστήρες. Οι προθερμαντήρες αέρα τροφοδοτούνται με ατμό χαμηλής ή μέσης πίεσης ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία. Ο δευτερεύων αέρας εισάγεται στην κορυφή του θαλάμου καύσης για να εξασφαλιστεί η πλήρης καύση του τυχόν υπάρχοντος μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

#### *Βοηθητικό σύστημα πυροδότησης*

Χρειάζεται ένα βοηθητικό σύστημα καύσης για να διασφαλιστεί ότι η θερμοκρασία του κλιβάνου διατηρείται πάνω από τους 850°C (ή 1100°C, εάν χρειάζεται) όσο υπάρχουν απόβλητα στη σχάρα και για να προθερμανθεί ο κλίβανος στην ίδια θερμοκρασία κατά την έναρξη λειτουργίας, πριν από την εισαγωγή των αποβλήτων στη σχάρα. Οι καυστήρες πετρελαίου χρησιμοποιούνται συνήθως ως βοηθητικό σύστημα καύσης. Κατά τη διακοπή λειτουργίας, οι καυστήρες χρησιμοποιούνται για την αργή μείωση της θερμοκρασίας και την αποφυγή απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας, η οποία θα μπορούσε να προκαλέσει τη μη καύση των υπολειπόμενων αποβλήτων στη σχάρα.



### *Καύση σε περιστροφικό κλίβανο*

Η καύση που βασίζεται σε περιστροφικό κλίβανο περιλαμβάνει μια πολυστρωματική καύση αποβλήτων σε έναν περιστρεφόμενο κύλινδρο. Το υλικό κινείται μέσα στον κλίβανο με την περιστροφή του επικλινούς κυλίνδρου.

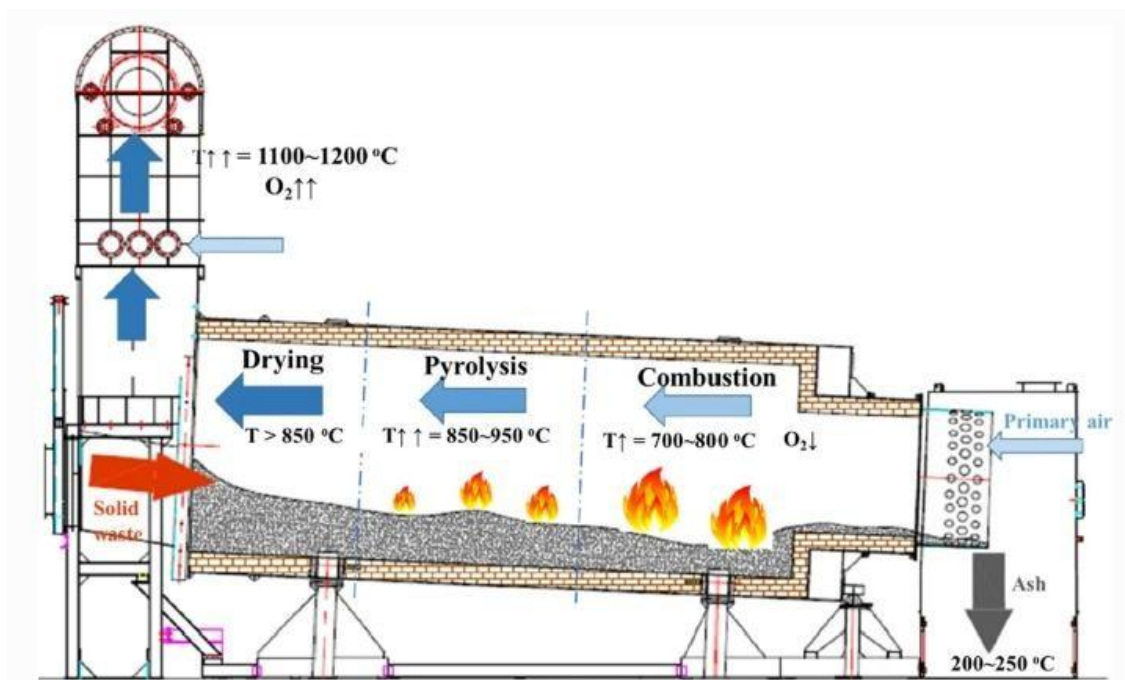
Ο περιστροφικός κλίβανος είναι συνήθως επενδεδυμένος με πυρίμαχο υλικό, αλλά μπορεί επίσης να είναι εξοπλισμένος με υδάτινα τοιχώματα. Ο κύλινδρος μπορεί να έχει διάμετρο 1-5 μέτρα και μήκος 8-20 μέτρα. Η δυναμικότητα μπορεί να είναι από 2,4 τόνους/ημέρα (0,1 τόνου/ώρα) έως περίπου 480 τόνους/ημέρα (20 τόνου/ώρα) [66].

Η αναλογία περίσσειας αέρα είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη της καύσης με κινούμενη σχάρα και ακόμη και της ρευστοποιημένης κλίνης. Κατά συνέπεια, η ενεργειακή απόδοση είναι ελαφρώς χαμηλότερη και μπορεί να φτάσει το 80%. Καθώς ο χρόνος παραμονής των καυσαερίων είναι συνήθως πολύ μικρός για πλήρη αντίδραση στον ίδιο τον περιστρεφόμενο κλίβανο, ο κύλινδρος ακολουθείται από θάλαμο μετακαύσης, ο οποίος μπορεί να ενσωματωθεί στο πρώτο μέρος του λέβητα, και συνδέεται με αυτόν.

Ο περιστροφικός κλίβανος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με μια κινητή σχάρα, όπου η σχάρα αποτελεί το τμήμα ανάφλεξης και ο κλίβανος το τμήμα καύσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα πολύ χαμηλό επίπεδο άκαυστων υλικών στην τέφρα πυθμένα. Η τέφρα πυθμένα εξέρχεται από τον περιστροφικό κλίβανο μέσω του αγωγού.

Στην Εικόνα 2.10 παρουσιάζεται σχηματικό διάγραμμα ενός περιστροφικού κλιβάνου αντίθετης ροής με οριζόντια κλίση  $2,5^\circ$  και ταχύτητα περιστροφής 0,2-0,5 r/min. Ως υλικό αποτέφρωσης χρησιμοποιήθηκαν επικίνδυνα απόβλητα. Το υλικό καύσης εισήλθε στον περιστροφικό κύλινδρο από την κεφαλή του κλιβάνου και μετακινήθηκε από την κεφαλή του κλιβάνου προς την ουρά του κλιβάνου, λόγω της γωνίας κλίσης και της περιστροφής του περιστροφικού κλιβάνου, κατά τη διάρκεια της οποίας τα επικίνδυνα απόβλητα υποβλήθηκαν σε διεργασίες ξήρανσης, πυρόλυσης και καύσης με τη σειρά και η τέφρα απορρίφθηκε από την ουρά του κλιβάνου. Ο πρωτογενής αέρας εισερχόταν στον περιστροφικό κλίβανο στο τέλος του κλιβάνου, όπου πρώτα προθερμαίνονταν από την τέφρα και στη συνέχεια συμμετείχε στις διεργασίες καύσης, πυρόλυσης και ξήρανσης των επικίνδυνων αποβλήτων με τη σειρά, πριν σχηματίσει ένα μείγμα που εισερχόταν στον δεύτερο θάλαμο καύσης [66].





**Εικόνα 2.10: Σχηματικό διάγραμμα περιστροφικού κυλίνδρου με αντίθετη ροή αέρα [66].**

### *Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη*

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed) είναι μια μέθοδος ανάμειξης υλικού και αέρα για την επίτευξη της καύσης. Η κατανομή του αέρα γίνεται με ομοιόμορφο τρόπο και χαμηλή ταχύτητα από τον πυθμένα της κλίνης διαμέσου ενός λεπτού στρώματος στερεών σωματιδίων. Τα καύσιμα εισάγονται στην κλίνη, όπου αναμειγνύονται με τα σωματίδια και καίγονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που συναντώνται σε παραδοσιακές μεθόδους καύσης (περίπου 700-900°C). Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά θερμότητας και οξυγόνου στο καύσιμο.

Κατά την διαδικασία της καύσης τα σωματίδια κυκλοφορούν ελεύθερα και συμπεριφέρονται σαν ρευστό, εξασφαλίζοντας μεγάλη επιφάνεια επαφής με τον εισερχόμενο αέρα και ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο βελτιώνεται η απόδοση της καύσης και μειώνονται οι εκπομπές ρύπων. Στα πλεονεκτήματα της ρευστοποιημένης κλίνης είναι επίσης ότι η καύση αστικών αποβλήτων και βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίνη μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας αλλά και σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες [67]. Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη μπορεί να αξιοποιήσει πολλά διαφορετικά είδη

καυσίμου, όπως κάρβουνο χαμηλής ποιότητας, βιομάζα ή απόβλητα, κάτι που δεν είναι εφικτό με άλλα συστήματα.

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη αποτελεί μία από τις πιο καινοτόμες τεχνολογίες καύσης και βασίζεται σε σύνθετες διαδικασίες μεταφοράς θερμότητας, χημικών αντιδράσεων και δυναμικής ρευστών. Ένας από τους κύριους λόγους που αυτή η τεχνολογία έχει αποκτήσει τόσο μεγάλη σημασία είναι η ικανότητά της να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που όχι μόνο μειώνει τις εκπομπές ρύπων, αλλά αυξάνει και τη διάρκεια ζωής των εξαρτημάτων του συστήματος, περιορίζοντας τη φθορά από τη θερμική καταπόνηση. Επιπλέον, η ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στην κλίνη επιτρέπει πιο ελεγχόμενη καύση, βελτιώνοντας την απόδοση και μειώνοντας το σχηματισμό ανεπιθύμητων υποπροϊόντων, όπως η αιθάλη.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία προσφέρει επίσης τη δυνατότητα καύσης με ανάκτηση θερμότητας, καθώς η ίδια η κλίνη μπορεί να λειτουργήσει και ως θερμικός εναλλάκτης. Μέσω της συνεχούς ανακύκλωσης των καυτών σωματιδίων, μπορεί να γίνει αποδοτική ανάκτηση θερμότητας από τα καυσαέρια, μειώνοντας έτσι τις ενεργειακές απώλειες. Επίσης, η ρευστοποίηση προσφέρει εξαιρετική μίξη καυσίμου και αέρα, γεγονός που σημαίνει ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις (στερεών καυσίμων με αέρια) γίνονται πιο αποτελεσματικές και ταχύτερες.

Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε διάφορους τύπους συστημάτων καύσης, όπως οι κυκλοφοριακές ρευστοποιημένες κλίνες (Circulating Fluidized Bed - CFB) και οι στατικές ρευστοποιημένες κλίνες (Bubbling Fluidized Bed - BFB), με τις πρώτες να προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία και αποδοτικότητα για μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές και τις δεύτερες να χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικρότερες μονάδες. Οι κυκλοφοριακές κλίνες επιτρέπουν μεγαλύτερη κυκλοφορία των στερεών σωματιδίων, ενώ οι στατικές βασίζονται σε πιο αργές κινήσεις, μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας για την τροφοδοσία του αέρα.

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι η δυνατότητα συνδυασμού της καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη με συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας (CHP - Combined Heat and Power), όπου η θερμότητα που παράγεται μπορεί να αξιοποιηθεί όχι μόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και για τη θέρμανση, κάτι ιδιαίτερα χρήσιμο σε βιομηχανικές ή αστικές εφαρμογές.

Τέλος, η χρήση καυσίμων με χαμηλή θερμογόνο δύναμη όπως τα απόβλητα και η βιομάζα, δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησης πόρων που σε διαφορετική περίπτωση θα απορρίπτονταν, κάνοντάς τη τεχνολογία πιο φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμη για τις περιοχές που επιθυμούν να μειώσουν την εξάρτησή τους από τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα.

## 2.3.Χαρακτηρισμός Υποπροϊόντων της Διεργασίας Καύσης και Περιβαλλοντική Ρύπανση κατά την Απόθεση

### 2.3.1 Γενική Σύσταση και Τύποι Τέφρας

Τα υποπροϊόντα της διεργασίας καύσης που αναλύεται παρακάτω είναι η τέφρα. Η σύσταση της τέφρας κατά κύριο λόγο επηρεάζεται από την πηγή προέλευσης της βιομάζας. Παράγοντες που δείχνουν να επηρεάζουν τη χημική σύσταση της τέφρας των αστικών αποβλήτων είναι οι καταναλωτικές συνήθειες των ανθρώπων, που διαμορφώνουν το ρεύμα αποβλήτων για την εκάστοτε περιοχή μελέτης, οι συνθήκες καύσης της πρώτης ύλης, καθώς και από ποιο στάδιο της διαδικασίας καύσης συλλέγεται το προς έλεγχο δείγμα.

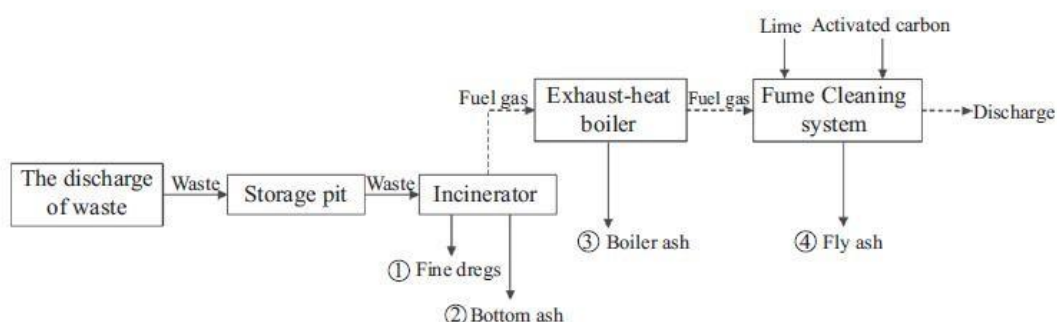
Οι τέφρες από την καύση μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στους ακόλουθους βασικούς τύπους ανάλογα με το σημείο της διαδικασίας όπου αυτές παράγονται:

- Η **τέφρα πυθμένα** αποτελείται από τα πιο βαριά σωματίδια που συγκεντρώνονται στον πυθμένα του κλιβάνου. Μετά την αποτέφρωση πρέπει να ψύχεται με νερό πριν την εξαγωγή της. Συλλέγεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με μηχανικά συστήματα ή με υδραυλικές μεθόδους. Μπορεί να περιέχει λεπτόκοκη τέφρα και άλλα υπολείμματα όπως σύρμα σιδήρου, γυαλί και τσιμεντόλιθους. Χρησιμοποιείται συχνά ως κατασκευαστικό υλικό στο τσιμέντο και στην ασφάλτο.
- Η **ιπτάμενη τέφρα** είναι τα λεπτά σωματίδια που συλλέγονται από το σύστημα καθαρισμού αερίων, από ηλεκτροστατικά φίλτρα ή από τα σακκόφιλτρα, και μπορεί να περιέχει  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ενεργό άνθρακα και κυρίως διοξίνες και διαλυτά βαρέα μέταλλα. Χρησιμοποιούνται ως ποζολάνες στην παραγωγή τσιμέντου, βελτιώνοντας τις ιδιότητές του.

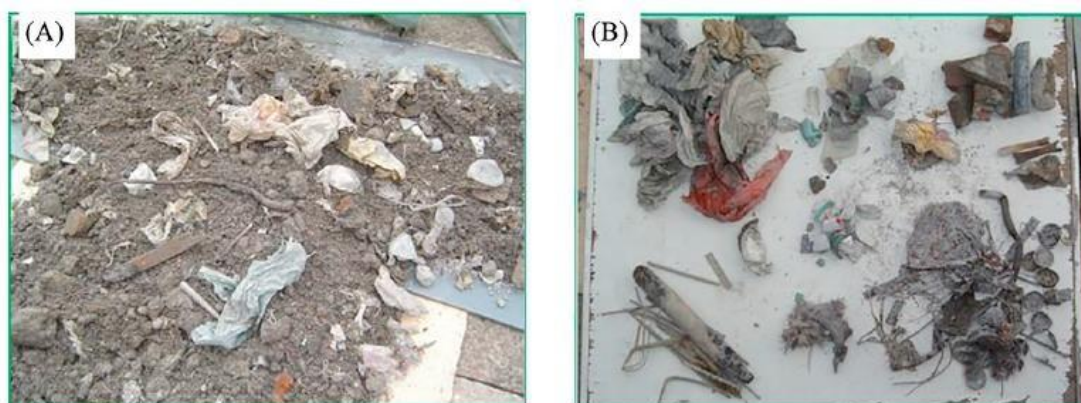
*Υπάρχουν και άλλοι δευτερεύοντες τύποι τέφρας όπως η λεπτόκοκκη τέφρα, η τέφρα θαλάμου λέβητα (boiler ash) και η τέφρα του οικονομητήρα (economizer ash) κ.α. που δεν θα αναλυθούν στην παρούσα εργασία.*

Η τέφρα πυθμένα που παράγεται κατά την αποτέφρωση των ΑΣΑ μπορεί να αποτελείται από μη καύσιμα ανόργανα συστατικά, άκαυστο άνθρακα και τέφρα καύσης, ανάλογα με την σύνθεση των αποβλήτων που προέρχονται και από τον τύπο των αποτεφρωτήρων. Η διαδικασία παραγωγής τέφρας παρουσιάζεται στο παρακάτω

σχήμα. Η τέφρα από το boiler αναμιγνύεται με τις σκωρίες και αντιμετωπίζεται σαν τέφρα πυθμένα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται μόνο από το σακκοθάλαμο [65].



**Εικόνα 2.11: Διαδικασία παραγωγής και συλλογής τέφρας πυθμένα και ιπτάμενης τέφρας από την διαδικασία καύσης σε φούρνο με σχάρες [65].**



**Εικόνα 2.12: Τυπική εικόνα τέφρας πυθμένα από καύση ΑΣΑ σε φούρνο με σχάρες [65]**

Η τέφρα πυθμένα αποτελεί το 80% περίπου της συνολικής τέφρας, ενώ η ιπτάμενη τέφρα το 20% [96]. Η τέφρα πυθμένα αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από άκαυστο υλικό που παραμένει στην σχάρα του κλιβάνου. Από το σύνολο της αρχικής μάζας των ΑΣΑ περίπου το 25% μετατρέπεται σε τέφρα πυθμένα, αλλά αυτό διαφέρει ανάλογα με την σύσταση των ΑΣΑ, τον τύπο του κλιβάνου, την απόδοση της διαδικασίας της καύσης κ.α. Σύμφωνα με τους Hwang and Ro (2006) [67], η τέφρα που προέρχεται από καύση των ΑΣΑ αποτελείται κυρίως από οξειδία μετάλλων όπως  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ , και  $Fe_2O_3$ , ενώ περιέχει βαρέα μέταλλα και διοξίνες. Αναφέρουν ότι ο χαρακτηρισμός της χημικής σύνθεσης της τέφρας των ΑΣΑ δεν είναι τόσο απλός. Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction Analysis) μπορεί να είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό των χημικών ειδών των κρυσταλλικών σωματιδίων, όμως μόνο το 30% των σωματιδίων της τέφρας στα ΑΣΑ βρίσκονται σε κρυσταλλική

μορφή, γεγονός που καθιστά δύσκολη την απόκτηση ποσοτικών πληροφοριών όταν χρησιμοποιείται μόνο η ανάλυση XRD. Οι Hwang και Ro (2006) [67] ανέφεραν τη χρησιμότητα και άλλων αναλυτικών τεχνικών, όπως η ICP-AES (συζευγμένο πλάσμα-ατομικής εκπομπής - φασματομετρία) και AAS (φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης), για τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων τέφρας MSWI, έτσι ώστε να μπορούν να ληφθούν οι χημικές συγκεντρώσεις των στοιχείων. Οι Nikravan et al. (2020) [68] προτείνουν την κατανομή των δειγμάτων σε τρεις διαφορετικές ζώνες μεγέθους των σωματιδίων: 1) BA και SHA (0.4-50000  $\mu\text{m}$ ), 2) SFA, BCA, EA (0.8-500  $\mu\text{m}$ ) και 3) BHFA (0.4-20  $\mu\text{m}$ ). Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι οι κατανομές μεγέθους των σωματιδίων της τέφρας πυθμένα και της τέφρας υπερθερμαντήρα (superheater ash) είναι ευρύτερες και πιο ποικίλες από την ιπτάμενη τέφρα. Η μικρότερη μέση διάμετρος μεταξύ των δειγμάτων προέκυψε για την τέφρα φίλτρου σακκοθαλάμου (bag-house filter ash) (4.87  $\mu\text{m}$ ), ακολουθούμενη από την τέφρα θαλάμου λέβητα (boiler ash) (96  $\mu\text{m}$ ) και την τέφρα του οικονομητήρα (economizer ash) (110  $\mu\text{m}$ ).

Σύμφωνα με τους Hwang & Ro (2006) [67], τα κύρια στοιχεία που βρέθηκαν σε μελέτες σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας είναι τα Cl, Si, S, Ca, Na, Al, K, Zn, P και Pb, με μικρότερες ποσότητες Fe, Ti, Sn, Cu, Ba και Sb. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει επίσης τοξικές ανόργανες και οργανικές ενώσεις και είναι εμπλουτισμένη με διάφορα βαρέα μέταλλα [69].

Μέσω των διαδικασιών καθαρισμού, οι περισσότεροι ρύποι συλλέγονται από το αέριο καύσης και ενσωματώνονται στην ιπτάμενη τέφρα. Οι ρύποι αυτοί μπορεί να είναι βαρέα μέταλλα, πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες, διβενζο-π-φουράνια, και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι αποτεφρωτήρες που βασίζονται στην τεχνολογία καύσης ρευστοστερεάς κλίνης (CFBC) απελευθερώνουν περισσότερα βαρέα μέταλλα κατά την αποτέφρωση των ΑΣΑ.

Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται τα κύρια ανόργανα συστατικά της τέφρας που παράχθηκαν μετά από καύση δειγμάτων λυματολάσπης και αστικών στερεών αποβλήτων (MSW) στους 550 °C. Στον πίνακα 2.8 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα της τέφρας που παρήχθη στο εργαστήριο σε βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Η σύσταση των βαρέων μετάλλων αφορά στην τέφρα που παρασκευάστηκε εργαστηριακά και η οποία διαφέρει από τις ιπτάμενες τέφρες και τέφρες πυθμένα των μονάδων καύσης [70].

**Πίνακας 2.7 Σύσταση τέφρας αστικών αποβλήτων σε οξείδια κύριων στοιχείων (550°C) [70].**

<b>Κύρια οξείδια (%)</b>	<b>Λυματολόαση</b>	<b>ΑΣΑ</b>
CaO	21.1	34.1
K <sub>2</sub> O	5.5	5.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25.7	2.4
MgO	5.8	3.5
SiO <sub>2</sub>	13.0	21.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	3.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	2.4
TiO <sub>3</sub>	-	0.1
Na <sub>2</sub> O	-	3.1
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.05	0.03
SO <sub>3</sub>	6.0	1.6

**Πίνακας 2.8 Σύσταση τέφρας αστικών αποβλήτων σε ιχνοστοιχεία [70].**

<b>Ιχνοστοιχεία (ppm)</b>	<b>Λυματολόαση</b>	<b>ΑΣΑ</b>
As	3.5	1.6
Cd	-	3.0
Co	-	10.1
Cr	80.4	240
Cu	660	148
Hg	-	0.3
Pb	508	321
Zn	2461	425
Ni	68.9	194



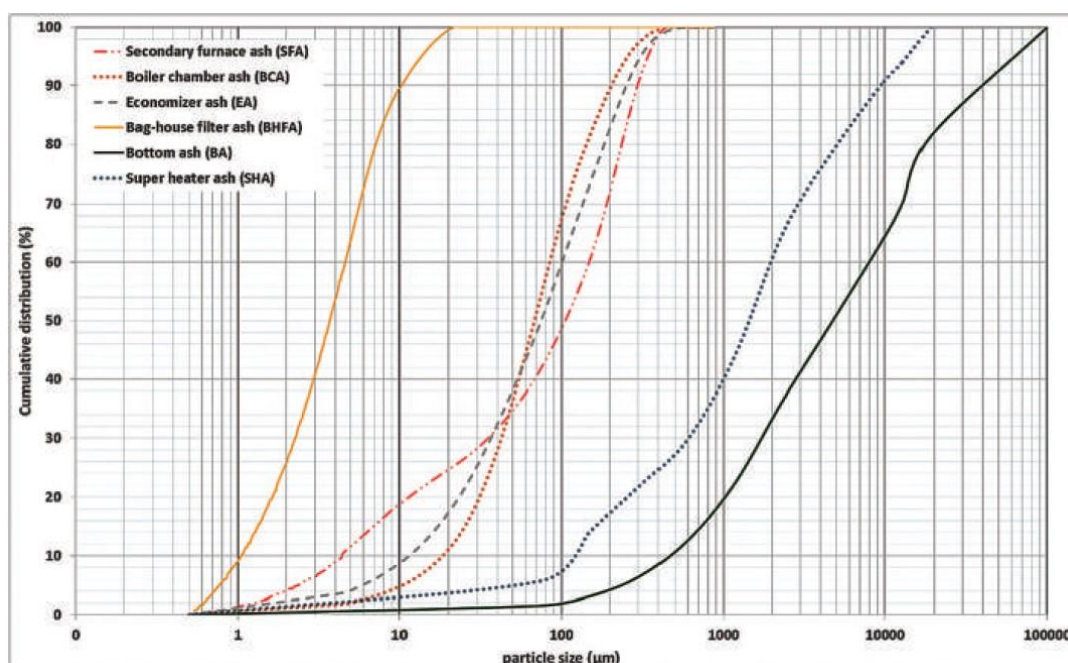
### 2.3.2 Τέφρα από Αστικά Στερεά Απόβλητα (Municipal Solid Waste)

Η αποτέφρωση αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) παράγει μεγάλες ποσότητες τέφρας. Η τέφρα των αστικών στερεών αποβλήτων (MSWA) είναι ένα υποπροϊόν αυτής της διαδικασίας αποτέφρωσης.

#### Φυσικές ιδιότητες

Η τέφρα αστικών στερεών αποβλήτων (MSWA) περιλαμβάνει την τέφρα πυθμένα και την ιπτάμενη τέφρα, οι οποίες έχουν διακριτά φυσικά χαρακτηριστικά. Η τέφρα πυθμένα αποτελείται συνήθως από ένα ετερογενές μείγμα γυαλιού, κεραμικών, μετάλλων και άκαυστων οργανικών υλικών. Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι ευρεία, κυμαινόμενη από λεπτά σωματίδια έως χονδροειδή αδρανή. Η πυκνότητα της τέφρας πυθμένα κυμαίνεται από 2.58 έως 2.84 g/cm<sup>3</sup>, η οποία είναι χαμηλότερη από το τσιμέντο, αλλά συγκρίσιμη με τα φυσικά αδρανή [94]. Η ιπτάμενη τέφρα, από την άλλη πλευρά, είναι λεπτότερη και πιο ομοιογενής και συχνά περιέχει σφαιρικά σωματίδια που ενισχύουν τη ρευστότητα και την πυκνότητα συσκευασίας της (βλ. Πίνακα 2.9).

**Πίνακας 2.9 Γράφημα κατανομής κοκκομετρίας σε σχέση με την ποιότητα της τέφρας – Αθροιστικές κατανομές δειγμάτων [68].**





### *Χημικές ιδιότητες*

Τα κύρια στοιχεία που περιέχονται στην τέφρα είναι: Ca, Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, S και P. Τα πιο πτητικά συστατικά περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα με τη μορφή οξειδίων και αλάτων. Στην τέφρα επίσης περιέχονται ιχνοστοιχεία όπως, Cr, Sr, Co, Cu, Zn, Mn, As, Ni, Pb, Cd και Hg. Η τέφρα πυθμένα των ΑΣΑ και η ιπτάμενη τέφρα αποτελούνται κυρίως από οξείδια όπως διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Τα ιχνοστοιχεία περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το νικέλιο (Ni). Η χημική σύνθεση ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τους τύπους των αποβλήτων που αποτεφρώνονται και τις συνθήκες αποτέφρωσης [69]. Επιπλέον, τα MSWA περιέχουν υψηλά επίπεδα χλωριόντων και θεικών αλάτων, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά

### *Ορυκτολογική σύνθεση*

Η ορυκτολογική σύνθεση της MSWA συνηθέστερα περιλαμβάνει χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Η παρουσία άμορφων φάσεων και κρυσταλλικών ορυκτών ποικίλλει ανάλογα με τη διαδικασία αποτέφρωσης και τη φύση των αποβλήτων. Ορυκτά όπως ο γελενίτης ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) και ο ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ ) είναι επίσης κοινά στην τέφρα πυθμένα, συμβάλλοντας στις δομικές της ιδιότητες [69].

Οι Cristelo κ.ά. (2020) χαρακτήρισαν τα αρχικά υλικά ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων X (XRD) και τα αποτελέσματα έδειξαν την παρουσία σιλβίτη, αλογονίτη και ασβεστίτη, με ίχνη πορτλανδίτη, ανιδρίτη (θεικό ασβέστιο) και ασβέστη. Οι κύριες κρυσταλλικές ορυκτολογικές φάσεις που βρέθηκαν από τους Nikravan et al. (2020) στην τέφρα ήταν Mg,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$  και  $\text{SiO}_2$ . Επιπλέον, KCl και NaCl παρατηρήθηκαν σε όλες τις υπολειμματικές τέφρες, εκτός από την τέφρα πυθμένα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRF των Nikravan et al. (2020), η υπολειμματική τέφρα MSWI είναι ένα υλικό πλούσιο σε Ca και Cl [68].

Οι Nikravan et al. (2020) εντόπισαν επίσης συστατικά ψευδαργύρου και καδμίου στην τέφρα φίλτρου σακκόφιλτρου, όπως  $\text{Zn}_2\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Cd}_2\text{PbO}_4$ . Η μεγάλη ποσότητα  $\text{CaSO}_4$  και  $\text{CaSO}_3$  σχηματίζεται πιθανώς από το διοξείδιο του θείου που προσκολλάται στο οξείδιο του ασβεστίου (παρατηρήθηκε στην τέφρα του

υπερθερμαντήρα, στην τέφρα του δευτερογενούς κλιβάνου και στην τέφρα του θαλάμου του λέβητα) [68].

Οι Lenormand κ.ά. (2015) ανέφεραν ότι η ιπτάμενη τέφρα ηλεκτροστατικού φίλτρου περιείχε κυρίως ασβέστιο, πυρίτιο, αλουμίνιο και θείο και ότι το ασβέστιο ήταν παρόν ως ασβεστίτης  $\text{CaCO}_3$  ή γύψος  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Η περιεκτικότητα σε θείο αποδείχθηκε ότι ήταν τριοξείδιο του θείου  $\text{SO}_3$ , χρησιμοποιώντας φθορισμό ακτίνων X [68].

### *Περιβαλλοντική ρύπανση κατά την απόθεση*

Η υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα στην τέφρα που προέρχεται από αστικά απόβλητα ενέχει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους. Η απόθεση της στο περιβάλλον είναι μια από τις πιο κοινές πρακτικές διαχείρισης της τέφρας και οι αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να έχει στο περιβάλλον είναι τόσο βραχυπρόθεσμες (όπως οι μη ελεγχόμενες εκπομπές αερίων ρύπων) όσο και μακροπρόθεσμες (όπως η έκπλυση βλαβερών στοιχείων στο έδαφος) [70, 71, 95]. Στοιχεία όπως ο Cu, ο Pb και ο Zn παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα σε αλκαλικά περιβάλλοντα, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων [72].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το κλάσμα της τέφρας που παράγεται εξαρτάται από αρκετές μεταβλητές όπως το υλικό τροφοδοσίας, το περιεχόμενο των αδρανών υλικών, τον τύπο του κλιβάνου που πραγματοποιείται η καύση και την αποδοτικότητα της διαδικασίας θερμικής μετατροπής [73]. Για παράδειγμα, τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες τέφρας σε σχέση με τις μονάδες σταθερής κλίνης, λόγω του ότι μέρος του υλικού της κλίνης συμπαρασύρεται έξω από τον κλίβανο. Ενδεικτικά, σε έναν καυστήρα με κινούμενη σχάρα παράγονται 250-300kg τέφρα πυθμένα και 25-50kg ιπτάμενη τέφρα για 1000kg αστικών στερεών αποβλήτων [74]. Η δυνατότητα έκπλυσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση και τη χημική μορφή του στοιχείου στα σωματίδια της τέφρας, το pH της ίδιας της τέφρας αλλά και του περιβάλλοντος απόθεσης, όπως και την ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτού, καθώς το κλάσμα των μετάλλων που βρίσκεται στην τέφρα είναι αναμειγμένο στο εδαφικό διάλυμα ως μεταλλικά ιόντα. Σημαντικότερη παράμετρος είναι η χημική συγκέντρωση των στοιχείων στην τέφρα. Η έντονη βροχόπτωση, η ιζηματοποίηση και η έκπλυση παίζουν σημαντικό ρόλο στην εισχώρηση βλαβερών ουσιών στο έδαφος κατά την απόθεση των τεφρών [75].

Τα βαρέα μέταλλα που περιέχει η τέφρα είναι κυρίως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V και Hg, τα περισσότερα εκ των οποίων περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας λόγω της πτητικότητας τους. Οι Belevi και Langmeier ανακάλυψαν ότι περίπου το 70% του Zn μεταφέρεται στην αέρια φάση στους 700°C και περίπου 80% στους 800-900°C. Το 83% του Sb μεταφέρεται στην αέρια φάση στους 500°C και περίπου το 65% στους 700°C και 25% στους 900°C. Επίσης, περίπου 67% του Cd είναι πτητικό στους 700°C, και περίπου 86% είναι πτητικό στους 900°C. Η παρουσία χλωριδίων ενισχύει την πτητικότητα των βαρέων μετάλλων (Joseph AM, et. al, 2018). Τα περισσότερα από τα κύρια στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας (Na, Ca, Mg, Al, Fe), που συγκεντρώνονται στην τέφρα πυθμένα από βιομάζα που δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία είναι ακίνδυνα για το περιβάλλον [76].

Οι κατάλληλες διαδικασίες επεξεργασίας και σταθεροποίησης είναι απαραίτητες για τον μετριασμό αυτών των κινδύνων. Η τέφρα πυθμένα για παράδειγμα χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως δομικό υλικό με τεχνικές όπως η στερεοποίηση/σταθεροποίηση, ενώ ο εγκιβωτισμός σε δομικά υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μείωση της έκλυσης επικίνδυνων στοιχείων [77, 78].

### 2.3.3 Τέφρα από Λυματολάσπη (Sewage Sludge Ash)

Η τέφρα λυματολάσπης (SSA) παράγεται από την αποτέφρωση της λυματολάσπης, υποπροϊόν της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων - λυμάτων. Η SSA είναι ένα ετερογενές υλικό, με φυσικές ιδιότητες που ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες. Στην διαδικασία επεξεργασίας της εμπλέκονται διάφορες μεταβλητές που καθορίζουν της τελική της σύσταση, όπως η πηγή των λυμάτων, οι συνθήκες αποτέφρωσης τους, η χρήση πρόσθετων κατά την επεξεργασία της αλλά και τα χαρακτηριστικά της ιλύος.

#### Φυσικές ιδιότητες

Καθώς οι παράγοντες που συντελούν στην μορφή της παραγόμενης τέφρας είναι αρκετοί, κάθε δείγμα μπορεί να διαφέρει σημαντικά από ένα άλλο ως προς το μέγεθος της κοκομετρίας, την ειδική επιφάνεια και την αντιδραστικότητα. Η SSA έχει συνήθως υψηλή ειδική επιφάνεια και περιέχει λεπτά σωματίδια, τα οποία μπορούν να ενισχύσουν την ικανότητα συμπίεσης των μειγμάτων σε διάφορες εφαρμογές. Τα σωματίδια της τέφρας έχουν συχνά ακανόνιστο σχήμα και μέγεθος, που κυμαίνεται από μικρόμετρα έως αρκετά χιλιοστά [79]. Η θερμοκρασία είναι ένας σημαντικός

παράγοντας που καθορίζει τη μικροδομή της παραγόμενης τέφρας. Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί θερμοκρασίες μεταξύ 300°C και 1000°C, με τις θερμοκρασίες 700-900°C να παρουσιάζουν την υψηλότερη αντιδραστικότητα και άρα τον υψηλότερο δείκτη ποζολανικής ιδιότητας, ενώ η επεξεργασία σε βαθμούς άνω των 800°C δείχνει να αυξάνουν την κρυστάλλωση του άμορφου πυριτίου, μειώνοντας την αντιδραστικότητα της τέφρας [80].

Το χρώμα της τέφρας υφίσταται αλλαγές από σκούρο καφέ σε κοκκινωπό καφέ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καύσης. Οι αλλαγές αυτές εξαρτώνται από την περιεκτικότητά της σε οξείδια σιδήρου και άνθρακα που προέρχονται από τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία της ιλύος και τη θερμοκρασία πύρωσης, αντίστοιχα. Επιπλέον, η τέφρα που θερμαίνεται στους 420°C έχει μεγαλύτερους κόκκους μαύρου χρώματος από εκείνη που θερμαίνεται στους 550°C, γεγονός που μπορεί να σχετίζεται με την επίδραση της θερμοκρασίας στη μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 0,1-563,9 μm και η μέση διάμετρος του μεταξύ 7,5 και 264 μm, μεγέθη που επίσης εξαρτώνται από την επεξεργασία και την σύσταση της τέφρας [80].

### *Χημικές ιδιότητες*

Η χημική σύσταση του SSA περιλαμβάνει στοιχεία όπως διοξείδιο του πυριτίου, αλουμίνιο, ασβέστιο, σίδηρο και φώσφορο όπως και βαρέα μέταλλα (ψευδάργυρος, χρώμιο, μόλυβδος, νικέλιο, χαλκός). Το SSA περιέχει επίσης σημαντικές ποσότητες πεντοξειδίου του φωσφόρου ( $P_2O_5$ ), γεγονός που το καθιστά πολύτιμη πηγή φωσφόρου [94]. Τα βαρέα μέταλλα, είναι παρόντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, οι οποίες επηρεάζονται από τη διαδικασία αποτέφρωσης [79]. Η θερμοκρασία αποτέφρωσης επηρεάζει σημαντικά τη χημική σύνθεση, με τις υψηλότερες θερμοκρασίες να αυξάνουν γενικά τη συγκέντρωση αυτών των οξειδίων.

Το pH της τέφρας είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας, καθώς επηρεάζει άμεσα την έκπλυση των βαρέων μετάλλων. Από μελέτες φαίνεται ότι η SSA με χαμηλότερο pH, καθώς και τα περιβάλλοντα απόθεσης με χαμηλότερο pH αυξάνουν την έκπλυση. Η τέφρα από λυματολάσπη φαίνεται να έχει συχνότερα βασικό pH, πάνω από 7. Η αλκαλικότητα της τέφρας σχετίζεται με τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία των λυμάτων, ιδίως με την προσθήκη του ασβέστη (χρησιμοποιείται για

να εξαλείψει τον φωσφόρο), η συγκέντρωση του οποίου αυξάνεται μετά την καύση [80].

### *Ορυκτολογική σύνθεση*

Η ορυκτολογική σύνθεση της SSA περιλαμβάνει χαλαζία, αιματίτη, ανυδρίτη και πυριτικά άλατα αργιλίου. Η παρουσία των άμορφων φάσεων, ιδίως του διοξειδίου του πυριτίου, συμβάλλει στις ποζολανικές ιδιότητες της τέφρας, ενισχύοντας την αντιδραστικότητα της σε διάφορες εφαρμογές. Άλλα ορυκτά που βρίσκονται στην SSA περιλαμβάνουν άστριους, φωσφορικά και θειικά άλατα, τα οποία επηρεάζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά της [79].

### *Περιβαλλοντική ρύπανση κατά την απόθεση*

Η τέφρα λυματολάσπης περιέχει ένα μείγμα ανόργανων και οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων βαρέων μετάλλων όπως κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), αρσενικό (As), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn) και άλλα τοξικά στοιχεία. Η παρουσία βαρέων μετάλλων στην SSA ενέχει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, λόγω πιθανής έκπλυσης στο έδαφος και στο υπέδαφος μέσω διάφορων χημικών διεργασιών, όπως η διάλυση, η καταβύθιση και η χηλικοποίηση. Η διάλυση πραγματοποιείται όταν τα βαρέα μέταλλα διαλύονται σε υδατικά διαλύματα που προέρχονται από τις βροχοπτώσεις και τη διήθηση του νερού μέσω των αποθέσεων της τέφρας. Η καταβύθιση μπορεί να συμβεί όταν τα διαλυμένα μέταλλα αντιδρούν με άλλα χημικά στο έδαφος και σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα, τα οποία στη συνέχεια καταβυθίζονται. Η χηλικοποίηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σταθερά, υδατοδιαλυτά σύμπλοκα με οργανικά μόρια που υπάρχουν στο έδαφος, διευκολύνοντας έτσι την κινητικότητα τους και την απορρόφηση τους από τα φυτά. Αυτές οι διεργασίες οδηγούν σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος, προκαλώντας ρύπανση που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη γονιμότητα του εδάφους και να θέσει σε κίνδυνο τα φυτά και τα ζώα της περιοχής. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα μέσω της απορρόφησης τους από τις ρίζες των φυτών, με αποτέλεσμα να βιοσυσσωρεύονται σε φυτά, ζώα και, τελικά, τον άνθρωπο, προκαλώντας τοξικές επιδράσεις και μακροχρόνια προβλήματα υγείας [81, 82].

Οι συγκεκριμένες επιπτώσεις εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπως το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οργανική ύλη και η

παρουσία άλλων χημικών ενώσεων που μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα βαρέα μέταλλα [83]. Η ορθή διαχείριση και σταθεροποίηση της τέφρας, καθώς και η επιλογή κατάλληλων περιοχών απόθεσης, είναι κρίσιμες για την αποτροπή της ρύπανσης των εδαφών και την προστασία του περιβάλλοντος [84]. Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία που να αφορούν συγκεκριμένα την ρύπανση που προέρχεται από τέφρες λυματολάσπης, καθώς η σύσταση τους ανά περιοχή, συνθήκες, μεθόδους επεξεργασίας κλπ μπορεί να διαφέρει σημαντικά στα δείγματα, και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

## 2.4. Μέθοδοι Ελέγχου και Περιορισμού της Περιβαλλοντικής Ρύπανσης

### 2.4.1 Μέθοδοι Ελέγχου της Ρύπανσης Εδαφών

Διαχρονικά, ένα βασικό πρόβλημα των μονάδων καύσης που διαχειρίζονται αστικά απόβλητα είναι η ρύπανση από τα παραγόμενα καυσαέρια. Πλέον οι σύγχρονες μονάδες καύσης είναι εξοπλισμένες με αναβαθμισμένα συστήματα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα λεγόμενα APC, τα οποία μειώνουν δραστικά τους ρύπους κάτω από τα εγκεκριμένα όρια. Έτσι το βάρος του περιορισμού της περιβαλλοντικής ρύπανσης έχει μετακινηθεί από τους αέριους ρύπους στα στερεά κατάλοιπα που παράγονται από την καύση. Το βασικό ζήτημα λοιπόν που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η εισχώρηση ρυπαντικών ουσιών όπως βαρέα μέταλλα και διοξίνες στο έδαφος, όταν η τέφρα διατίθεται στους ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής. Πριν από την απόθεσή τους, οι παραγόμενες τέφρες θα πρέπει να υποστούν συγκεκριμένη επεξεργασία έτσι ώστε να τεθεί υπό έλεγχο η ρύπανση των εδαφών.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες:

#### α) έκπλυση και διαχωρισμός

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος επεξεργασίας της τέφρας βασίζεται στην υγρή αναμόχλευση - διαχωρισμό και έκπλυση. Η “βιο-έκπλυση” (bioleaching) προτάθηκε από τους Karlfeldt Fedje et al. (2010) για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα. Η όξινη έκπλυση με χρήση ισχυρών οξέων είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, καθώς πολλές ενώσεις μετάλλων είναι ιδιαίτερα διαλυτές σε χαμηλά επίπεδα pH [85]. Οι Silva et al. (2019) πρότειναν ότι τα επίπεδα pH είναι μία από τις κύριες μεταβλητές που επηρεάζουν την έκπλυση [86]. Ο λόγος υγρού προς στερεό (l/s) είναι επίσης βασικός παράγοντας. Η επέκταση με παραγωγή υδρογόνου από αλουμίνιο, για παράδειγμα, θα μπορούσε να ελαχιστοποιηθεί με τις ακόλουθες προεπεξεργασίες αποβλήτων: αφαίρεση σιδήρου, κοσκίνισμα και πλύσιμο, γήρανση για περίπου 2 μήνες ή υάλωση και επακόλουθη θραύση [87]. Η έκπλυση μετάλλων μπορεί να μετατρέψει επικίνδυνα απόβλητα σε ασφαλή προς απόθεση υλικό, ενώ ταυτόχρονα ανακτώνται πολύτιμα μέταλλα όπως Cu, Ni, Zn, Co και Pb. Επίσης, το κόστος αυτής της μεθόδου επεξεργασίας είναι χαμηλότερο από άλλες, καθιστώντας την μια πρακτική και βιώσιμη λύση [88].

Στην βιβλιογραφία η έκπλυση με νερό έχει μελετηθεί χωριστά αλλά και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, καθώς από μόνη της δεν θεωρείται γενικά επαρκής για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων στοιχείων. Στόχος είναι η παραγωγή ενός επεξεργασμένου υπολείμματος, το οποίο μπορεί να ταφεί ή να επαναχρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη ασφάλεια. Ο έλεγχος του pH μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην μείωση της έκπλυσης βαρέων μετάλλων [89]. Μια μελέτη για παράδειγμα που χρησιμοποίησε “fishbone” ως σταθεροποιητή βαρέων μετάλλων από ιπτάμενη τέφρα αστικών αποβλήτων βασίστηκε στην ικανότητα ανταλλαγής Ca το οποίο βρίσκεται στον υδροξυαπατίτη από το “fishbone” με ιόντα βαρέων μετάλλων. Η έρευνα έδειξε ότι οι ιδανικές συνθήκες για την δέσμευση του Pb είναι η έκπλυση για 72 ώρες με προσθήκη ποσοστού 20% “fishbone” στην τέφρα [90].

#### β) χημική σταθεροποίηση

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτερα στην ιπτάμενη τέφρα προκειμένου να επιτευχθεί η φυσική και χημική σταθεροποίηση των επικίνδυνων ενώσεων που περιέχονται σε αυτήν. Η ενανθράκωση για παράδειγμα (προσθήκη CO<sub>2</sub> στην ιπτάμενη τέφρα) είναι μια αποτελεσματική πρακτική για την σταθεροποίηση, ιδίως για τα Pb και Zn, δεδομένου ότι παρακολουθείται σωστά η πίεση του CO<sub>2</sub> και ο χρόνος αντίδρασης της ανθρακοποίησης [91].

Η χημική σταθεροποίηση με την χρήση φωσφορικού οξέως ως σταθεροποιητή έχει ερευνηθεί αρκετά, με θετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση ρύπων. Βασική Αρχή της είναι η δέσμευση των ρύπων στην μήτρα του υπολείμματος με την μορφή φωσφορικού ορυκτού. Το WES-PHix για παράδειγμα είναι μια πατενταρισμένη διαδικασία που αναπτύχθηκε από την Wheelabrator και βασίζεται στην χρήση φωσφορικού οξέως. Έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρεία κλίμακα από το 1987 και μετά σε περισσότερες από 30 εγκαταστάσεις στην Βόρεια Αμερική και σε πάνω από 60 εγκαταστάσεις στην Ιαπωνία [89].

#### γ) στερεοποίηση

Οι Karlfeldt Fedje et al. (2010) αναφέρουν μεθόδους σταθεροποίησης της ιπτάμενης τέφρας για τη μείωση της έκπλυσης, όπως είναι η ανάμιξη της τέφρας με νερό, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση του υλικού σε συνάρτηση με τις τσιμεντοειδείς αντιδράσεις, μειώνοντας την έκπλυση μετάλλων και θεικών αλάτων [85]. Η έκπλυση χλωριόντων, ωστόσο, παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει



χώρα στους 1200°C περίπου, όπου σχηματίζονται πυκνές και μερικώς υαλώδεις δομές με βαρέα μέταλλα, καθιστώντας τα λιγότερο επιρρεπή στην έκπλυση.

Η πιο συχνή πρακτική είναι η προσθήκη τσιμεντοειδών υλικών και η επακόλουθη ακινητοποίηση των ρύπων σε μια στέρεη βάση. Ενώ η μέθοδος αυτή έχει σχετικά χαμηλό κόστος, μειονέκτημα αποτελεί ο μεγάλος όγκος του τελικού προϊόντος, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους όσο αφορά την μεταφορά του στους χώρους απόθεσης [88].

#### δ) θερμική επεξεργασία

Οι μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας των τεφρών είναι αρκετά αποδοτικές στον έλεγχο επικίνδυνων ενώσεων, με αποτέλεσμα η πρακτική τους να κερδίζει συνεχώς έδαφος. Βασικά πλεονεκτήματά της είναι η δραστική μείωση του όγκου του τελικού προϊόντος και η χαμηλή εκπλυσιμότητα της επεξεργασμένης τέφρας. Για αυτή την μέθοδο βέβαια απαιτείται επεξεργασία σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, που αυξάνουν τις απαιτήσεις σε κατανάλωση ενέργειας και άρα το κόστος. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες: την τήξη, την πυροσυσσωμάτωση και την υαλοποίηση [88].

Η θερμική επεξεργασία εξατμίζει τα πτητικά είδη μετάλλων. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει ένα πιο σταθερό υπόλειμμα από την πυροσυσσωμάτωση. Ωστόσο, οι εξατμιζόμενες ενώσεις μετάλλων πρέπει να τύχουν κατάλληλου χειρισμού, ενώ υπάρχει και το ζήτημα της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας [85]. Οι Tang κ.ά. (2016) αναφέρουν ότι μετά από τη θερμική επεξεργασία της λεπτόκοκης τέφρας πυθμένα MSW η τιμή του περιεχομένου σε μέταλλο αλουμινίου δεν είχε μεταβληθεί σημαντικά [92]. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προτεινόμενη τεχνική απομάκρυνσης μετάλλων αλουμινίου με αργή άλεση και διαμόρφωση μεταλλικών πλακών κόσκινων θα μπορούσε να εφαρμοστεί.

## 2.4.2. Διεθνείς Πολιτικές και Κανονιστικά Πλαίσια

### *Διεθνείς οδηγίες - Αμερική*

Οι κατάλληλες μέθοδοι σταθεροποίησης και επεξεργασίας είναι απαραίτητες για τον μετριασμό των πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων και τη διασφάλιση της ασφαλούς χρήσης. Για την αξιολόγηση των πιθανών επιπτώσεων των SSA στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία έχει γίνει μια ταξινόμηση μεγεθών η οποία συγκρίνεται με τα πρότυπα του πόσιμου νερού που έχουν καθοριστεί από περιβαλλοντικές μελέτες. Αρκετές έρευνες κάνουν αυτήν την ταξινόμηση σύμφωνα με την ανάλυση TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) που έχει τεθεί από τον περιβαλλοντικό οργανισμό των Ηνωμένων Πολιτειών (Environmental Protection Agency) και αξιολογεί τα επικίνδυνα στοιχεία στα απόβλητα, συγκρίνοντας την συγκέντρωσή τους με τα τυπικά μέγιστα όρια. Η EPA θέτει πρότυπα για την διάθεση της τέφρας, την αξιολόγηση των τεφρών με μεθόδους έκπλυσης και μετρήσεις των εκπομπών των αέριων ρύπων, αλλά και τα κριτήρια επιλογής των χώρων υγειονομικής ταφής με βάση το προφίλ του απόβλητου. Ένα άλλο πρότυπο είναι το βραζιλιάνικο NBR 10004, που ακολουθεί παρόμοια μεθοδολογία με στόχο την ταξινόμηση στερεών αποβλήτων ανάλογα με τον βαθμό κινδύνου προς τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον μέσω δοκιμών έκπλυσης και διαλυτοποίησης.

Η λυματολάσπη για παράδειγμα, συγκαταλέγεται στα στερεά απόβλητα, συνεπώς για την ταξινόμηση των τεφρών από λυματολάσπη τα παραπάνω πρότυπα έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγησή τους, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί ο επιπλέον έλεγχος με πρότυπα όπως USEPA – SW846 για την χημική ανάλυση. Η συγκέντρωση των στοιχείων σε κάθε δοκιμή συγκρίνεται με το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο που ορίζει το πρότυπο NBR 10004.

### *Ευρωπαϊκή Ένωση*

Στις ευρωπαϊκές και γενικά στις δυτικές χώρες, τα υπολείμματα των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων ταξινομούνται είτε ως ειδικά, ή ως μη ειδικά απόβλητα. Ο ακριβής ορισμός των επικίνδυνων αποβλήτων παρέχεται τόσο στην οδηγία 91/689/ΕΟΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου για τα επικίνδυνα απόβλητα όσο και σε έναν κατάλογο που καταρτίστηκε με την απόφαση 94/904/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου. Από την έκδοση της ανωτέρω οδηγίας, τα κράτη μέλη της ΕΕ έχουν

υποβάλει αιτήματα για να συμπεριληφθούν στον κατάλογο των κατάλοιπων καύσης και άλλοι τύποι, μεταξύ των οποίων είναι και τα υπολείμματα της καύσης των ΑΣΑ.

Τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 12457-2 (2002) και EN 12457-3 (2002) ταξινομούν τα απόβλητα προς διάθεση σε ΧΥΤΑ ως «αδρανή», «μη επικίνδυνα» και «επικίνδυνα» μέσω των δοκιμών έκπλυσης [80]. Η αξιολόγηση των πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων βασίζεται κυρίως στην χημική του σύσταση και την συγκέντρωση συγκεκριμένων στοιχείων σε αυτά. Αυτές οι τιμές διαφέρουν από χώρα σε χώρα και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την σύνθεση των ΑΣΑ και την εκάστοτε τεχνολογία και μέθοδο καύσης που εφαρμόζεται.

Στην πλειοψηφία των χωρών που εφαρμόζουν ήδη την τεχνολογία καύσης αστικών αποβλήτων, η τέφρα πυθμένα που προέρχεται από εγκαταστάσεις μαζικής καύσης ταξινομείται στα μη ειδικά απόβλητα. Αυτό έχει αρκετά οφέλη, όπως το μειωμένο απαιτούμενο επίπεδο επεξεργασίας και το μειωμένο κόστος για την απόθεσή του. Από την άλλη, η παρουσία υψηλών τιμών βαρέων μετάλλων και οργανικών ενώσεων στην ιπτάμενη τέφρα, κατατάσσει αυτό το υπόλειμμα ως ειδικό απόβλητο. Έτσι οι περισσότερες χώρες της ΕΕ απαγορεύουν την επαναχρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ή την τελική της απόθεση χωρίς προηγούμενη επεξεργασία [88].

Ωστόσο, η ανακύκλωση στερεών υπολειμμάτων από την αποτέφρωση ΑΣΑ προβλέπεται να επεκταθεί στην ΕΕ στο εγγύς μέλλον. Μια πρόσφατη σύγκριση των νομοθεσιών για την ανακύκλωση στις χώρες της ΕΕ έδειξε ότι οι πρακτικές διαχείρισης των υπολειμμάτων αποτέφρωσης παρουσιάζουν πολλές διαφωνίες στις διάφορες δικαιοδοσίες. Οι εν λόγω διαφορές στις νομοθεσίες είναι πιθανό να οδηγήσουν σε σημαντικές νόμιμες και παράνομες μεταφορές αποβλήτων σε ολόκληρη την Ευρώπη. Επιπλέον, η έλλειψη ενός ενιαίου και κατάλληλου συστήματος κανονισμών για την ανακύκλωση τέφρας πυθμένα και ιπτάμενης τέφρας μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην πιθανή αποδοχή αυτών των υπολειμμάτων στις δυνητικά ενδιαφερόμενες αγορές. Προκειμένου να προωθηθεί το γεγονός ότι τα υπολείμματα τέφρας από την αποτέφρωση των ΑΣΑ μπορούν να αποτελέσουν ένα εκτιμώμενο εμπόρευμα, απαιτούνται πρότυπα προδιαγραφών για τα χαρακτηριστικά των τεφρών πυθμένα και των ιπτάμενων τεφρών καθώς και για τη χρήση τους σε πιθανές πρακτικές εφαρμογές. Οι απαιτήσεις για καλές επιδόσεις θα πρέπει να βασίζονται: (i) στις ιδιότητες των υπολειμμάτων τέφρας (συμπεριλαμβανομένων των τυποποιημένων τεχνικών κριτηρίων) και (ii) στις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάρκεια

της διάρκειας ζωής της εφαρμογής του νέου προϊόντος. Οι παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, αναδεικνύουν την ανάγκη θέσπισης νομοθεσίας, κοινής για όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ σχετικά με την ανακύκλωση των υπολειμμάτων αποβλήτων αποτέφρωσης σε επίπεδο ΕΕ [55].

### *Ελλάδα*

Η Ελλάδα δεν διαθέτει ακόμη μονάδες WTE για την καύση των ΑΣΑ, παρόλα αυτά έχει συμπεριληφθεί στο εθνικό πρόγραμμα σχεδίων διαχείρισης και κυρίως στις δύο μεγαλύτερες πόλεις, Αθήνα και Θεσσαλονίκη. Τον Μάρτιο του 2007 θεσμοθετήθηκε Κοινή Υπουργική Απόφαση με θέμα “Εθνικός σχεδιασμός για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων”. Σήμερα η μοναδική μονάδα καύσης αποβλήτων στη χώρα αφορά μόνο ιατρικά απόβλητα και δεν συμπεριλαμβάνεται σε κάποιο πρόγραμμα διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων, ούτε διέπεται από συγκεκριμένη νομοθεσία πλην της ΚΥΑ 22912/1117 (άρθρο 4), η οποία αφορά όρους και προϋποθέσεις για την καύση και την συν-καύση, δεν προσδιορίζει όμως την μετέπειτα διαχείριση και την δυνητική χρήση της παραγόμενης τέφρας.

Το Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος έχει συντάξει έκθεση με τίτλο “Σχέδιο Εθνικών Προδιαγραφών” που έκανε αναφορά στο υπόλειμμα τέφρας με ολικό οργανικό άνθρακα, και συγκεκριμένα στις ιπτάμενες τέφρες. Σύμφωνα με το παραπάνω, υπάρχουν δύο τύποι ιπτάμενης τέφρας, ο τύπος 1 που δεν υπόκειται σε καμία επιπλέον επεξεργασία και ο τύπος 2 που υπόκειται σε μετέπειτα καύση σε σχάρα. Ο τύπος 1 παρουσιάζει ποσοστό συγκράτησης περίπου 45% σε κόσκινο 45mm ενώ το ίδιο ποσοστό για τον τύπο 2 είναι 30%. Αντίστοιχα το ποσοστό σε θειικά άλατα για τον τύπο 1 φτάνει το 7% ενώ στον τύπο 2 δεν υπερβαίνει το 5%. Επίσης αναφέρεται ότι ο τύπος 2 παρουσιάζει μικρή ποσότητα ελευθέρων οξειδίων του ασβεστίου σε αντίθεση με τον τύπο 1 που δεν εντοπίζεται. Σύμφωνα με την έκθεση, η τέφρα τύπου 2 αναπτύσσει σημαντική αντοχή και δυνατότητα αξιοποίησης στην βιομηχανία του τσιμέντου, όμως η προσθήκη της σε μείγματα σκυροδέματος με κονιάματα αυξάνει την απαίτηση σε ποσότητα νερού και επιβραδύνει τον ρυθμό σκλήρυνσης του σκυροδέματος.

Σε κάθε περίπτωση, επαναχρησιμοποίηση της τέφρας πυθμένα και της ιπτάμενης τέφρας ως υποκατάστατο τσιμέντου ή αδρανών σε κατασκευαστικές εφαρμογές στην Ελλάδα παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες, ιδίως εάν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η

Ελλάδα είναι ένας από τους κύριους παραγωγούς τσιμέντου στην ΕΕ και έχει από τα μεγαλύτερα ποσοστά κατανάλωσης τσιμέντου στον κόσμο (περίπου 0.8 τόνους ανά κάτοικο/έτος). Ταυτόχρονα, η αγορά των αδρανών υλικών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ελληνική οικονομία, καθώς αντιπροσωπεύει το 45% της συνολικής ορυκτής βιομηχανίας εξορύξεων. Καθώς οι υφιστάμενες εξορυκτικές μέθοδοι έχουν αρκετές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (ατμοσφαιρική ρύπανση, σκόνη, ηχορύπανση κ.α.), η εναλλακτική της χρήσης της παραγόμενης τέφρας μπορεί να έχει σημαντικά οφέλη [88].

#### 2.4.3. Εφαρμογές Διαχείρισης των Τεφρών των Αστικών Στερεών Αποβλήτων και της Λυματολάσσης

##### *Εφαρμογές της τέφρας από αστικά στερεά απόβλητα (MSW):*

- Ως κατασκευαστικό υλικό: Η MSWA μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές, όπως υποβάσεις δρόμων, επιχώματα και ως πληρωτικό υλικό στην ασφάλτο. Οι εφαρμογές αυτές επωφελούνται από τις φυσικές ιδιότητες της τέφρας, όπως η πυκνότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της, οι οποίες βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των δομικών υλικών. Για παράδειγμα, η τέφρα πυθμένα έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως κοκκώδες υλικό βάσης για την κατασκευή δρόμων, παρέχοντας επαρκή στήριξη και σταθερότητα [94]. Η αξιοποίησή της ως τεχνητό αδρανές υλικό στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, όπως είναι η ψυχρή συγκόλληση και η πυροσυσσώματωση, και αποτελεί βιώσιμη εναλλακτική λύση.
- Ως εδαφοβελτιωτικό: Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σε ανόργανα συστατικά, η MSWA μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό για τη βελτίωση της δομής και της γονιμότητας του εδάφους. Η προσθήκη MSWA μπορεί να βελτιώσει τον αερισμό του εδάφους, τη συγκράτηση νερού και τη διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων. Ωστόσο, είναι απαραίτητη η προσεκτική εξέταση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα και της πιθανής έκπλυσης για την αποφυγή ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μελέτες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή MSWA στη γεωργία μπορεί να αυξήσει τις αποδόσεις των καλλιεργειών όταν γίνεται σωστή διαχείριση [69].

- **Ανάκτηση μετάλλων:** Το MSWA περιέχει ανακτήσιμα μέταλλα, όπως αλουμίνιο (Al), σίδηρο (Fe) και χαλκό (Cu). Διάφορες διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου του μαγνητικού διαχωρισμού και του διαχωρισμού δινορευμάτων, μπορούν να εξάγουν αυτά τα μέταλλα, παρέχοντας έναν πολύτιμο πόρο και μειώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της τέφρας. Η ανάκτηση μετάλλων από την MSWA όχι μόνο προσθέτει οικονομική αξία, αλλά συμβάλλει επίσης στη μείωση του όγκου των αποβλήτων που απαιτούν διάθεση [72].

- **Άλλες εφαρμογές:** Το MSWA χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή κεραμικών, γυαλιού και τούβλων. Αυτές οι εφαρμογές αξιοποιούν την περιεκτικότητα της τέφρας σε ανόργανα συστατικά και τις θερμικές ιδιότητες, συμβάλλοντας σε βιώσιμες πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων. Για παράδειγμα, η MSWA μπορεί να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές πρώτες ύλες στην κατασκευή τούβλων, παρέχοντας μια βιώσιμη εναλλακτική λύση και μειώνοντας τη ζήτηση για παρθένους πόρους [78].

Η τέφρα αστικών στερεών αποβλήτων, με τις ποικίλες χημικές και φυσικές ιδιότητές της, προσφέρει πολυάριθμες εφαρμογές πέραν της χρήσης της στο σκυρόδεμα. Από δομικά υλικά έως τροποποιήσεις εδάφους και ανάκτηση μετάλλων, η MSWA μπορεί να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στη βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων. Ωστόσο, η αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, ιδίως της έκλυσης βαρέων μετάλλων, είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί η ασφαλής και αποτελεσματική χρήση. Η ορθή διαχείριση και οι καινοτόμες εφαρμογές των MSWA μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα και τη διατήρηση των πόρων.

#### ***Εφαρμογές της τέφρας από λυματολάσπη (SSA):***

- **Ως κατασκευαστικό υλικό:** Πέρα από τη χρήση της στο σκυρόδεμα, το SSA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τούβλων, πλακιδίων και κεραμικών. Η ενθυλάκωση του SSA σε δομικά υλικά, ή η σταθεροποίησή του με συνδετικούς παράγοντες, μπορεί να μειώσει σημαντικά την έκλυση των βαρέων μετάλλων, καθιστώντας το ασφαλέστερο για περιβαλλοντικές εφαρμογές [79]. Οι εφαρμογές αυτές επωφελούνται από τις ποζολανικές

ιδιότητες της τέφρας, οι οποίες ενισχύουν τη μηχανική αντοχή και την ανθεκτικότητα των υλικών. Για παράδειγμα, η SSA έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως μερική αντικατάσταση του πηλού στην κατασκευή τούβλων, οδηγώντας σε βελτιωμένες ιδιότητες και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [79]. Η χρήση της τέφρας από λυματολάσπη ως πρόσθετο στην παραγωγή σκυροδέματος θεωρείται οικολογική ενώ παράλληλα, λόγω των δύο βασικών ενώσεων που περιέχει ( $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), συμβάλει στην αντιδραστικότητα, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες του σκυροδέματος [94].

- Ως εδαφοβελτιωτικό: Η SSA μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή εδαφοβελτιωτικό, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε θρεπτικά συστατικά, ιδίως σε φώσφορο. Ο φώσφορος είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των φυτών και η SSA παρέχει μια βιώσιμη πηγή αυτού του στοιχείου. Η τέφρα περιέχει όμως και άλλα ωφέλιμα στοιχεία όπως άζωτο, κάλιο, ασβέστιο και άλλα μικροθρεπτικά συστατικά [80]. Ωστόσο, απαιτείται προσεκτική διαχείριση για να αποφευχθεί η ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα. Μελέτες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή SSA μπορεί να ενισχύσει τη γονιμότητα του εδάφους και τις αποδόσεις των καλλιεργειών όταν χρησιμοποιείται υπεύθυνα [79].

- Επεξεργασία λυμάτων : Το SSA μπορεί να χρησιμεύσει ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση ρυπαντών από τα λύματα. Η μεγάλη επιφάνεια και το πορώδες του το καθιστούν αποτελεσματικό στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων, συμβάλλοντας σε καθαρότερα υδάτινα απόβλητα. Η εφαρμογή αυτή μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, όπου το SSA μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των επιπέδων των επιβλαβών ρύπων (Dias & Fontes, 2016).

Η τέφρα της λυματολάσπης προσφέρει διάφορες εφαρμογές πέρα από τη χρήση της στο σκυρόδεμα, από γεωργικές χρήσεις έως δομικά υλικά και περιβαλλοντική αποκατάσταση. Η σωστή διαχείριση και επεξεργασία είναι απαραίτητες για την αξιοποίηση των δυνατοτήτων της και τον περιορισμό των περιβαλλοντικών κινδύνων. Η αξιοποίηση της SSA υποστηρίζει τη βιώσιμη διαχείριση αποβλήτων και την ανάκτηση πόρων, ευθυγραμμιζόμενη με περιβαλλοντικούς και οικονομικούς στόχους. Με τη διερεύνηση καινοτόμων

εφαρμογών και την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων, το SSA μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη βιώσιμη ανάπτυξη.



## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Προέλευση, Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

#### 3.1.1 Προέλευση και παραγωγή δειγμάτων

Στην παρούσα πειραματική εργασία οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κρεατάλευρο MBM (Meat and Bone Meal), κομπόστα, λυματολάσπη, αστικά στερεά απόβλητα (σκουπίδια), πυρηνόξυλο και έδαφος.

Το κρεατάλευρο (MBM) που χρησιμοποιήθηκε, προήλθε από την βιομηχανία της Creta Farm. Η παραγωγή του πραγματοποιείται ύστερα από βρασμό υπό πίεση ενός μέρους του σώματος χερσαίων ζώων (υπολειμμάτων) και την τοποθέτησή τους σε κλίβανο υπό συγκεκριμένες συνθήκες και χρόνο.

Η λυματολάσπη συλλέχθηκε από τις εγκαταστάσεις υγρών αποβλήτων της μονάδας βιολογικού καθαρισμού των αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Πρόκειται για λυματολάσπη που προέκυψε από στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

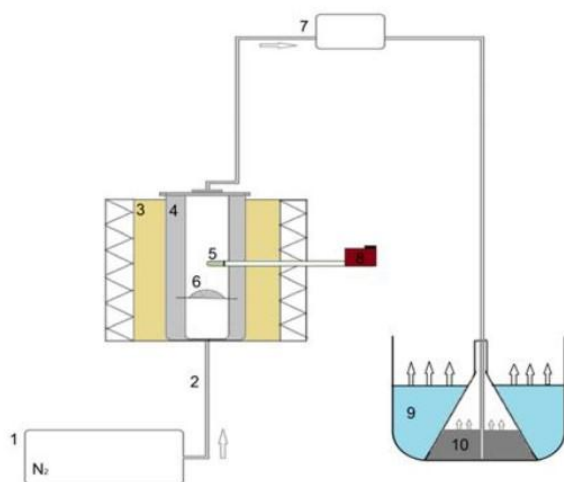
Τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) και η κομπόστα, συλλέχθηκαν από τις εγκαταστάσεις της ΔΕΔΙΣΑ Χανίων (Κορακιά Ακρωτηρίου), όπως και το έδαφος, το οποίο πάρθηκε από χώρο περιμετρικά των εγκαταστάσεων. Όσον αφορά τα ΑΣΑ, η συλλογή τους διήρκεσε 12 μήνες, έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό το δείγμα.

Το πυρηνόξυλο προήλθε από τα ελαιοτριβεία της εταιρίας ΑΒΕΑ στα Χανιά. Αυτό, προκύπτει έπειτα από την επεξεργασία ελιών, συλλογή των ελαιοπυρήνων και επεξεργασία τους.

Η δειγματοληψία του εδάφους έγινε από τα ανώτερα 30 εκατοστά της περιοχής κοντά στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, ακολουθώντας τη μέθοδο του ορθογώνιου πλέγματος. Αφού κοσκινίστηκε σε μέγεθος <2 mm, αναλύθηκε για pH, EC, CEC, ανόργανα άλατα και μέταλλα, χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές όπως παραπάνω. Οι αναλογίες του σε άμμο, ιλύ και άργιλο προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο του υδρομέτρου.

### *Παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων*

Η παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων του κρεατάλευρου έγινε μέσω πυρόλυσης. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την πυρόλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε διάταξη σταθερής κλίνης, η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα, με εσωτερική διάμετρο 7cm και ύψος 13cm. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας έχει την ιδιότητα να απομονώνει το υλικό από το εξωτερικό του περιβάλλον, λόγω της στεγανότητας που επιτυγχάνεται με την προσθήκη πυράντοχης φλάτζας στο κενό αντιδραστήρα με καπάκι. Ο αντιδραστήρας διαθέτει μια οπή για την προσθήκη σωλήνα εισόδου αερίου αζώτου ( $N_2$ ) και μια δεύτερη για τον έλεγχο της εσωτερικής θερμοκρασίας του φούρνου, με την βοήθεια του θερμοστοιχείου που εισάγεται σε αυτήν την οπή (βλ. Σχήμα 3.1).



**Σχήμα 3.1 Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης**

1. Βάνα φέροντος αερίου  $N_2$
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου
3. Φούρνος
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης
5. Θερμοστοιχείο
6. Δείγμα

7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά

Για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος τοποθετήθηκε υλικό περίπου 10g εντός του αντιδραστήρα, επάνω σε διάτρητη επιφάνεια και ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Το αδρανές αέριο μεταφοράς ήταν το άζωτο, με ροή 200ml/sec. Διοχετεύτηκε στον αντιδραστήρα άζωτο μέσω αγωγού συνεχούς ροής για 30 λεπτά, για να απομακρυνθεί το οξυγόνο από το εσωτερικό του φούρνου. Έπειτα, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο βρισκόταν εντός παγόλουτρου. Η ισοπροπανόλη χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών. Αφού εξασφαλίστηκαν τα παραπάνω, ο κλίβανος τέθηκε σε θερμοπρογραμματιζόμενη λειτουργία με ρυθμό αύξησης 10°C / mm. Όταν η θερμοκρασία που δείχνει το θερμοστοιχείο έφθασε στους 550°C, διατηρήθηκε σταθερή για 30 λεπτά, και ακολούθησε ψύξη του συστήματος. Στο τέλος της διαδικασίας της πυρόλυσης, τα τελικά προϊόντα απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύονταν στο πυριαντήριο.

### ***Παραγωγή των τεφρών***

Η παραγωγή τεφρών από αρχικά προϊόντα ΑΣΑ, λυματολάσπη και πυρηνόξυλο έγινε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Η επεξεργασία έγινε μέσω αντιδραστήρα ρευστοποιημένης / σταθερής κλίνης (Εικόνα 3.1.). Το σύστημα περιλαμβάνει ένα σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου, συλλογή της ιπτάμενης τέφρας, ψύξη και ανάλυση των καυσαερίων. Κάποια βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα είναι το ύψος του (150cm) και το πλάτος του (7cm), το κυλινδρικό του σχήμα και η κατασκευή του από ανοξείδωτο χάλυβα. Στα 20cm ύψος από τη βάση της κλίνης υπάρχει μια διάτρητη πλάκα, επίσης από ανοξείδωτο χάλυβα πάχους 5mm, η οποία χρησιμεύει στο να συγκρατείται το υλικό πάνω της, αλλά παράλληλα να επιτρέπει την πρόσβαση του αέρα από τη βάση του αντιδραστήρα. Στα συγκεκριμένα πειράματα παραγωγής τεφρών, η κλίνη προθερμαίνονταν πριν από κάθε πείραμα στους 700° C και η θερμοκρασία του αέρα καύσης στους 550° C. Η θερμοκρασία καύσης κυμάνθηκε από 780° C (για τη λυματολάσπη) έως 850° C (για το πυρηνόξυλο). Στη διάταξη σταθερής κλίνης η παροχή αέρα γινόταν από το πάνω τμήμα

του αντιδραστήρα. Ο στοιχειομετρικός αέρας που αντιστοιχεί στο καύσιμο πυρηνόξυλου υπολογίσθηκε σε  $5.11\text{ m}^3/\text{h}$ , ενώ για τη λυματολάσπη  $5.8\text{ m}^3/\text{h}$  και για τα ΑΣΑ  $3.58\text{ m}^3/\text{h}$ . Τα ΑΣΑ αναμείχθηκαν με πυρηνόξυλο σε αναλογίες ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10, 80:20, ενώ η λυματολάσπη σε αναλογία ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50. Τα δείγματα κάηκαν σε περίσσεια αέρα 40%. Η κοκκομετρία των υλικών ήταν  $850\mu\text{m}$ - $2,8\text{mm}$ .



**Εικόνα 3.1 Ρευστοποιημένη κλίνη**

Τα μέρη από τα οποία αποτελείται η ρευστοποιημένη / σταθερή κλίνη είναι τα εξής:

- Ο αντιδραστήρας
- Σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου
- Σύστημα συλλογής ιπτάμενης τέφρας
- Σύστημα ψύξης
- Σύστημα ανάλυσης καυσαερίων

### 3.1.2 Ορυκτολογικές φάσεις δειγμάτων μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD). Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), τύπου D- 8 Advance της εταιρίας Bruker με εφαρμογή ακτινοβολίας Cu-K $\alpha$  και καταμέτρηση Lynxeye με φίλτρο νικελίου. Το υλικό λειοτριβήθηκε στον αχάτη και έπειτα η πούδρα που προέκυψε τοποθετήθηκε στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα με επιφάνεια μερικών εκατοστών, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια λεία και επίπεδη επιφάνεια. Ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου, με τρόπο τέτοιο ώστε να είναι πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής ακτίνων X σε κάθε μέτρηση. Για να σχηματίσει ο απαριθμητής την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, η περιστροφή του γινόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα  $\theta$ /min. Έπειτα, εφαρμόστηκε η εξίσωση του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία  $\theta$ , και προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις  $d$  που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Ο προσδιορισμός των ορυκτών των κρυσταλλικών φάσεων των τεφρών προήλθε έπειτα από αντιστοιχία των αποστάσεων  $d$  με ορυκτά, μέσω του λογισμικού DIFFRAC plus Evaluation και τη βάση δεδομένων JCPDKS.

### 3.1.3 Χημική ανάλυση δειγμάτων σε ανόργανα στοιχεία

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους, την μέθοδο της φασματοσκοπίας των ακτίνων X-φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF) για την ανάλυση των στερεών δειγμάτων, και την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS), για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων των στερεών δειγμάτων και των εκχυλισμάτων.

### *Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X – Ray Fluorescence, XRF)*

Η συγκεκριμένη χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα αρχικά στερεά δείγματα με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS, στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Ο προσδιορισμός έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS). Η τεχνική αυτή ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης και η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση της δευτερογενούς ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων X, που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων, ενώ αυτά επανέρχονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων.

### *Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS)*

Οι αναλύσεις για την μέθοδο αυτή έγιναν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EPA3051α, πριν χρησιμοποιηθούν στο όργανο μέτρησης ICP-MS τύπου 7500cx της εταιρίας Agilent Technologies. Η παραπάνω μέθοδος χρησιμεύει στον εντοπισμό στοιχείων και ιχνοστοιχείων με πολύ μεγάλη ευαισθησία, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που παρέχει, προκαλώντας πλήρη διάσπαση και ιονισμό στο δείγμα. Στη συνέχεια, τα ιόντα που δημιουργούνται, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας. Τελευταίο στάδιο της μεθόδου αυτής αποτέλεσε η καταγραφή των αποτελεσμάτων σε mg/L ή µg/L. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2, μαζί με τα όρια ανίχνευσης του οργάνου.

**Πίνακας 3.1 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για κύρια στοιχεία**

<b>Κύρια Στοιχεία</b>	<b>Όριο Ανίχνευσης (mg/L)</b>
Na	$9.9 \times 10^{-2}$
Ca	$2.03 \times 10^{-1}$
K	$1.46 \times 10^{-2}$
Mg	$5.33 \times 10^{-4}$
Al	$3.89 \times 10^{-3}$
Fe	1.4

**Πίνακας 3.2 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για ιχνοστοιχεία**

<b>Ιχνοστοιχεία</b>	<b>Όριο ανίχνευσης (µg/L)</b>
Mn	$4.75 \times 10^{-2}$
Sr	$2.9 \times 10^{-3}$
Zn	$2.68 \times 10^{-1}$
Cu	$2.95 \times 10^{-1}$
As	$3.49 \times 10^{-1}$
Cd	$1.12 \times 10^{-1}$
Pb	$4.71 \times 10^{-3}$
Hg	$3.65 \times 10^{-3}$

#### 3.1.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

##### *Μέτρηση του pH*

Η μέτρηση του pH έγινε με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του ψηφιακού pHμετρου (precisionpH/ort meter 920), της εταιρίας BENCHTOPMETER, σε κάθε εκχύλισμα που συλλέχθηκε. Το εκχύλισμα πριν απο κάθε μέτρηση είχε ανακινηθεί, ώστε να είναι ομοιογενές και το ηλεκτρόδιο ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό για να καθαριστεί.

##### *Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας*

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου Benchcontactivity EC215, της εταιρίας HANNA Instruments, σε όλα τα εκχυλίσματα. Μετά απο κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο καθαριζόταν με απιονισμένο νερό.

##### *Μέτρηση ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)*

Για τον προσδιορισμό της εναλλακτικής ικανότητας έγινε κορεσμός των δειγμάτων με οξικό αμμώνιο. Πιο συγκεκριμένα, 1g δείγματος αφού ξηράνθηκε για 2 ώρες στους 110° C τοποθετήθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο και προστέθηκαν 10mL οξικού αμμωνίου, ανακινήθηκε ξανά για 5 λεπτά και το υλικό παρέμεινε σε ηρεμία 8 ώρες. Στη συνέχεια,

το αιώρημα μεταφέρθηκε με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 10mL ισοπροπυλικής ή μεθυλικής ή αιθυλικής αλκοόλης, για να μην υπάρχει περίσσεια σε οξικό αμμώνιο. Κάθε έκπλυση ακολουθήθηκε απο φυγοκέντρηση και το ίζημα μεταφέρθηκε για να φυλαχτεί σε δοκιμαστικό σωλήνα ή μικρό ποτήρι ζέσεως.

Το υλικό μεταφέρθηκε στο σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl και έγινε θέρμανση του αιωρήματος, καθώς και προσθήκη περίσσειας NaOH 5N. Το προϊόν της απόσταξης μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε διάλυμα 25mL βορικού οξέως, 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 5 σταγόνες δείκτη πρασίνου της βρωμοκρεζόλης. Παρατηρήθηκε βυσσινί το αρχικό χρώμα του διαλύματος, ενώ η προσθήκη της αμμωνίας το μετατρέπει σε κυανούν-πράσινο.

Μετά και την αλλαγή χρώματος, η αντίδραση συνεχίστηκε για 20 λεπτά για να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Ακολούθως, τιτλοδοτήθηκε το διάλυμα με θειικό οξύ 0,05N και η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε ροζ ανοικτό σηματοδότησε το τέλος της τιτλοδότησης (τελικό σημείο). Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται απο τον εξής τύπο:

$$CEC = (A * V) / W * 100$$

Όπου CEC: ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100mg

A: κανονικότητα του θειικού οξέως σε meq/100g

V: όγκος του θειικού οξέως σε ml που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g



## 3.2 Πειραματικός Εξοπλισμός Εκχύλισης Τεφρών μέσω του Εδάφους

### *Ομογενοποίηση δειγμάτων*

Έπειτα από την επεξεργασία και παραγωγή των ιπτάμενων τεφρών και των βιοεξανθρακωμάτων κρεατούλευρου, έγινε η ανάμειξη όλων των δειγμάτων στις εξής αναλογίες: ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 και 80:20. Η ομογενοποίηση έγινε με την χρήση ποτηριών ζέσεως που τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμικές εστίες, οι οποίες διέθεταν αυτόματη ανάδευση για βέλτιστο αποτέλεσμα. Τα δείγματα που αναμίχθηκαν, θραύστηκαν στον αχάτη και τοποθετήθηκαν στα ποτήρια ζέσεως, όπου πληρώθηκαν με απιονισμένο νερό και ξεκίνησε η διαδικασία βρασμού στους 95° C υπό ανάδευση για μια ώρα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα ποτήρια μαζί με το υλικό τοποθετήθηκαν στον απαγωγό και παρέμειναν εκεί για χρονικό διάστημα ενός μήνα.

### *Εκχύλιση των δειγμάτων*

Όλα τα πειράματα για την διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την διαδικασία της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες εκχύλισης των 25 cm ύψους και 4.5 cm διαμέτρου. Τα υλικά τοποθετήθηκαν με την σειρά στους σωλήνες εκχύλισης. Στη βάση του γυάλινου σωλήνα τοποθετούνταν υαλοβάμβακας, για την αποφυγή φραξίματος από λεπτόκοκκους σχηματισμούς και την συγκράτηση του υλικού. Έπειτα προστέθηκε έδαφος από την ΔΕΔΙΣΑ σε ποσότητα 95% του συνολικού βάρους όλου του υλικού. Το υπόλοιπο 5% συμπλήρωναν οι αναμίξεις των ιπτάμενων τεφρών που φτιάχτηκαν προηγουμένως. Το παραπάνω ποσοστό αποτελούνταν από τις τέφρες του πυρηνόξυλου, του λύματος, των αναμίξεων ΠΥΡ/ΑΣΑ 10%, ΠΥΡ/ΛΥΜ 50% μέσα στις οποίες προστέθηκε το βιοεξανθράκωμα σε ποσοστά 10 και 20 τοις εκατό (MBM biocar των 550oC ή της κομπόστας ΔΕΔΙΣΑ). Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων έγινε με σκοπό την διερεύνηση της μείωσης εκχύλισης τοξικών στοιχείων. Αφού η κάθε στήλη πληρώθηκε με τα υλικά, έγινε η έκπλυση όλων των στηλών με απιονισμένο νερό. Η ροή του νερού ήταν τέτοια ώστε να αντιστοιχεί στη μέση ετήσια ποσότητα βροχόπτωσης της περιοχής της Κρήτης (~ 620mm). Μέχρι να συλλεχθεί από κάθε στήλη η επιθυμητή ποσότητα του εκπλύματος διατηρήθηκε σταθερή η στάθμη του απιονισμένου νερού σε κάθε στήλη, λαμβάνοντας υπόψη μας τη σωστή αναλογία

στερεού – υγρού, ώστε να προσομοιώνεται η ικανότητα κορεσμού του νερού από το έδαφος

Η συλλογή των εκπλυμάτων έγινε σε πέντε διαφορετικούς αποστειρωμένους πλαστικούς υποδοχείς για κάθε στήλη που γινόταν η εκχύλιση. Μετά την πρώτη πτώση σταγόνας νερού ο χρόνος καταγραφόταν και ξεκινούσε η συλλογή των δειγμάτων σε ποσότητες των 55ml για κάθε υποδοχέα, με συνολικό όγκο 280 ml. Σε κάθε αλλαγή υποδοχέα ο χρόνος καταγραφόταν επίσης. Μετά το τέλος της διαδικασίας τα δείγματα τοποθετούνταν στο ψυγείο.

### 3.3. Χημικές Αναλύσεις Εκχυλισμάτων

Μετά την συλλογή των εκπλυμάτων ακολούθησε διήθηση αυτών μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης μικροπόρων, για την απομάκρυνση λεπτόκοκκου υλικού που πιθανόν είχε περάσει στα δείγματα και έτσι την αποφυγή επιπλοκών στις αναλύσεις των δειγμάτων. Οι αναλύσεις αυτές περιλάμβαναν την μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των εκπλυμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία και στην συνέχεια υπολογίστηκε και καταγράφηκε το ποσοστό έκπλυσης του κάθε στοιχείου πριν και μετά την ανάμιξη των σταθεροποιητών. Τέλος, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου, θείου και φωσφόρου στα υδατικά εκπλύματα. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με την χρήση χρωματόμετρου. Για τον υπολογισμό των ιόντων χλωρίου επιλέχθηκε η μέθοδος "Argentometric 3693-SC", η οποία στηρίζεται στην αντίδραση του νιτρικού αργύρου με το χλώριο για να σχηματίσει χλωριούχο άργυρο σε αναλογία με την ποσότητα χλωρίου στο δείγμα. Για τα ιόντα θείου χρησιμοποιείται η μέθοδος χλωριούχου βαρίου 3665-SC, με την οποία τα θειικά ιόντα διαλύονται σε όξινο μέσο με χλωριούχο βάριο, για να σχηματιστεί ένα αιώρημα θειικού βαρίου σε αναλογία με την ποσότητα θείου που υπάρχει στο δείγμα. Τέλος, για τα ιόντα φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος βαναδομολυβδιωσφορικού οξέος 3655-SC. Στην μέθοδο αυτή, το ορθοφωσφορικό οξύ αντιδρά σε όξινες συνθήκες με βαναδομολυβδαινικό αμμώνιο, για να σχηματίσει βαναδομολυδροφωσφορικό οξύ. Αυτό το κίτρινο χρώμα που σχηματίζεται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης ορθοφωσφορικού και διαβάζεται χρωματομετρικά.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους και Τεφρών Αστικών Αποβλήτων

#### 4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι περιεκτικότητες των ορυκτών στις τέφρες των καυσίμων που παράχθηκαν σε σταθερή κλίνη.

Στην τέφρα του πυρηνόξυλου (ΠΥΡ) υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση των ορυκτών ανυδρίτη και αρκανίτη, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται ορυκτά όπως χαλαζίας, συλβίτης, υδροξυαπατίτης και άλλα.

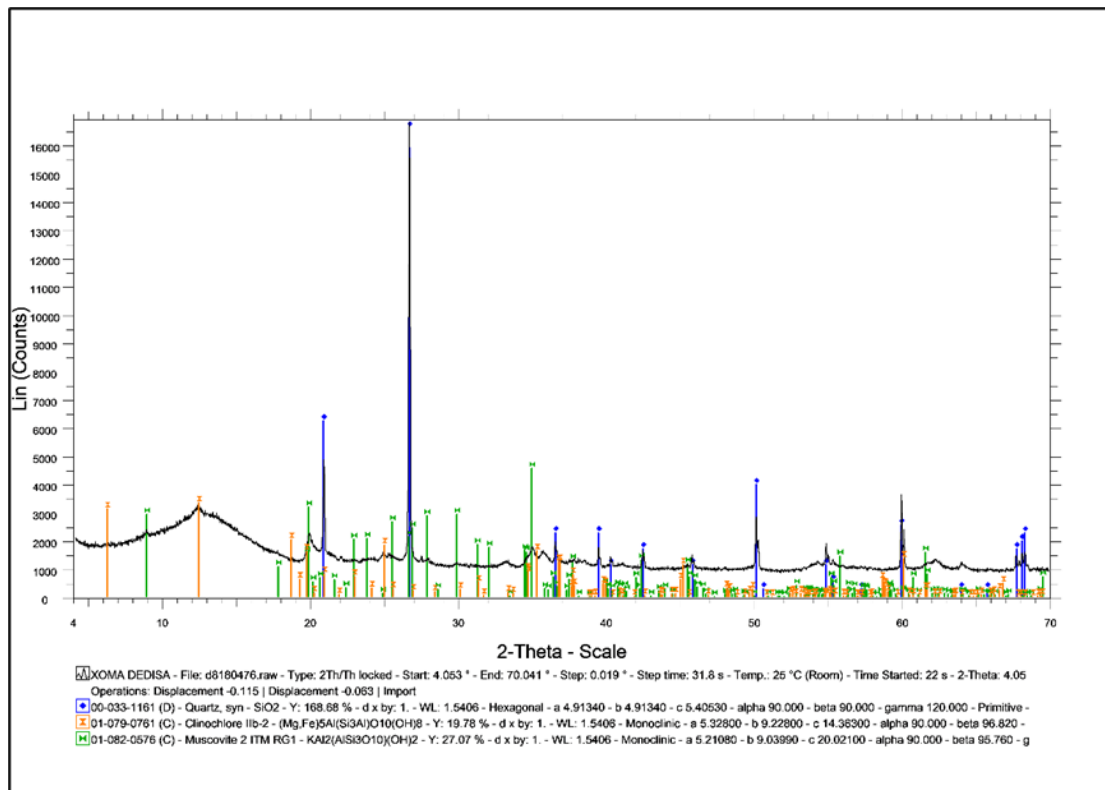
Στο λύμα (ΛΥΜ) παρατηρείται ένα ορυκτό που υπερτερεί των υπολοίπων, το οποίο είναι ο μαγνησιούχος γουιτλοκίτης.

Στο μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζουν τα ορυκτά αρκανίτης και μαγνησιούχος γουιτλοκίτης, ενώ η σύσταση των υπολοίπων ορυκτών παραμένει ίδια με την αρχική σύσταση τους στις τέφρες του ΠΥΡ και ΛΥΜ.

Στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 σε μεγαλύτερες αναλογίες βρίσκονται τα ορυκτά χαλαζίας, ανυδρίτης και αρκανίτης. Σε μικρότερες αναλογίες κάποια χαρακτηριστικά ορυκτά που παρατηρούνται είναι τα ασβεστίτης, δολομίτης, περίκλαστο, μαγνησίτης και μικροκλινής.

Το δείγμα του εδάφους, από την περιοχή του Ακρωτηρίου (ΔΕΔΙΣΑ), βάσει της ορυκτολογικής ανάλυσης περιέχει σε πολύ μεγάλη αναλογία το ορυκτό χαλαζία και σε πολύ μικρότερες αναλογίες τα ορυκτά μοσχοβίτη και χλωρίτη. Τα ορυκτά αυτά οφείλονται στην ύπαρξη των στοιχείων πυριτίου, καλίου, μαγνησίου και σιδήρου, αντίστοιχα.

Από την ανάλυση της ορυκτολογικής σύνθεσης που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα εδάφους από την περιοχή του Ακρωτηρίου, καθώς και από το ακτινοδιάγραμμα που παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα 4.1.1), προκύπτει ότι το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο χαλαζίας. Σε μικρότερη συγκέντρωση εντοπίστηκαν ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης. Τα στοιχεία κάλιο, αργίλιο, μαγνήσιο και σίδηρος συνδέονται με την παρουσία των παραπάνω ορυκτών.



**Διάγραμμα 4.1.1:** Ακτινοδιάγραμμα XRD εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου

**Πίνακας 4.1.1. Ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων σε σταθερά κλίνη.**

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΠΥΡ	ΛΥΜ	ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10	Έδαφος
Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )		+	+	+	
Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )	+	+	+	++	+++
Ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ )	++	+	+	++	
Δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	+			+	
Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )		+			
Αρκανίτης ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	++		++	++	
Περίκλαστο ( $\text{MgO}$ )	+		+	+	
Φαιρχιλνίτης $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$	+	+	+	+	
Συλβίτης ( $\text{KCl}$ )	+			+	
Πορτλανδίτης ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	+				
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+			+	
Σρεβροδολοσκήτης $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$	+			+	
Ακερμανίτης $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	+				
Αφθιταλίτης $[\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2]$				+	
Μαγνησίτης $\text{MgCO}_3$				+	
Μικροκλίνης $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$			+	+	
Γμελινίτης $\text{Na}_4(\text{Si}_8\text{Al}_4)\text{O}_{24}11\text{H}_2\text{O}$		+	+		
Γουιτλοκίτης Μαγνησιούχος $[(\text{CaMg})_3(\text{PO}_4)_2]$		++	++		
Κενεδύτης $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$		+			
Δασωνίτης $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$		+			
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$				+	+
Μοντικελίτης $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{SiO}_4$				+	
Κλινόχλωρο $(\text{Mg, Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$					+

#### 4.1.2 Χημική Ανάλυση

Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται πληροφορίες σχετικά με την χημική ανάλυση της τέφρας των καυσίμων, των μειγμάτων ΠΥΡ, ΛΥΜ, ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 και του εδάφους.

Στην τέφρα του πυρηνόξυλου (ΠΥΡ) εμφανίζονται μεγαλύτερες τιμές για τα κύρια στοιχεία κάλιο και ασβέστιο, οι οποίες οφείλονται με βάση την προηγούμενη ορυκτολογική ανάλυση στην παρουσία των ορυκτών αρκανίτη και ανυδρίτη αντίστοιχα, τα οποία υπάρχουν στο πυρηνόξυλο σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Ως προς τα ιχνοστοιχεία, υπάρχει σημαντική συσπέντρωση στα βαρέα μέταλλα στρόντιο και μαγγάνιο.

Στο λύμα (ΛΥΜ) δεν παρατηρείται κατι αξιοσημείωτο όσο αφορά τις συγκεντρώσεις σε κύρια ορυκτά, ενώ στα ιχνοστοιχεία υψηλές τιμές έχουν ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο.

Στις δύο παραπάνω τέφρες (ΠΥΡ, ΛΥΜ) τα ιχνοστοιχεία χαλκός και στρόντιο βρίσκονται σε παρόμοιες συγκεντρώσεις, ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία βρίσκονται σε αμελητέες τιμές.

Στο μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 οι αναλογίες των κύριων στοιχείων και τα ιχνοστοιχείων είναι ανάμεσα σε αυτές των αρχικών δειγμάτων.

Στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 το κάλιο και το ασβέστιο έχουν αυξημένες τιμές λόγω της σύστασης του πυρηνόξυλου σε αυτά. Όπως και στο δείγμα του πυρηνόξυλου, το ιχνοστοιχείο με αυξημένη τιμή είναι το μαγγάνιο, σε μικρότερες τιμές το στρόντιο και ο χαλκός.

Το δείγμα εδάφους που αναλύθηκε, παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου (173.7g/kg) και σιδήρου (23.8g/kg), τα οποία είναι σημαντικά για την φυσική δομή και τις χημικές ιδιότητες του εδάφους. Οι συγκεντρώσεις σε μαγνήσιο, αλουμίνιο, κάλιο, ασβέστιο και φωσφόρο είναι μέτριες, υποδεικνύοντας ένα ισορροπημένο έδαφος σε θρεπτικά στοιχεία. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις βρίσκονται το νάτριο και στοιχεία όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο μόλυβδος και το αρσενικό, που παρόλο που είναι χαμηλά, απαιτούν προσοχή λόγω της τοξικότητάς τους. Το μαγγάνιο (1158.3 mg/kg) και ο ψευδάργυρος (51.4 mg/kg) είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις και μπορούν να επηρεάσουν τις χημικές αντιδράσεις στο έδαφος. Συνολικά, το έδαφος έχει ποικιλία στοιχείων με μερικά σε ιδιαίτερα υψηλές ή χαμηλές συγκεντρώσεις, που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις χημικές και φυσικές του ιδιότητες.

**Πίνακας 4.1.2. Χημική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων και του εδάφους σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.**

ΔΕΙΓΜΑ	Κύρια ανόργανα στοιχεία (g/kg)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P	
ΠΥΡ	17.8	35.4	11.1	238.1	152.9	16.8	6.9	5.3	
ΛΥΜ	8.2	42.6	22.2	58.9	54.3	46.9	8	30.2	
ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50	11.9	39	13.2	106.2	68	32.9	10.3	29.9	
ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10	20.8	31.2	16.9	157.6	152.8	16.1	25.7	30	
ΕΔΑΦΟΣ	0.17	2.03	16.93	1.32	7.27	23.8	173.7	1.44	
ΔΕΙΓΜΑ	Ιχνοστοιχεία (mg/kg)								
	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	As
ΠΥΡ	6971.8	44	6.9	53.9	447.5	131.2	963.4	42.7	-
ΛΥΜ	4647.9	147.1	6.32	89	759.9	2640.9	755.8	156.6	-
ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50	4647.9	83.44	5.7	62.7	687	2038.3	898.8	78.8	-
ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10	3873	48	9	9.5	420	185	990	35	-
ΕΔΑΦΟΣ	1158.3	51	23.3	18	29.2	51.4	15.9	22,8	6.7

#### 4.1.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Ο ακόλουθος πίνακας αναφέρεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής των τεφρών ΠΥΡ, ΛΥΜ, ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 και του εδάφους. Στο δείγμα ΠΥΡ το υψηλό pH οφείλεται στην ύπαρξη ανθρακικών αλάτων και υδροξειδίων αλκαλικών γαιών όπως Ca και Mg.

Στο λύμα (ΛΥΜ) η περιεκτικότητα σε ασβέστιο που βρίσκεται σε ορυκτά όπως ο ασβεστίτης και ο φαιρχιλντίτης, δίνει μια τιμή pH παρόμοια του πυρηνόξυλου. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, το οποίο υποδεικνύει χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυμένα άλατα στις τέφρες.

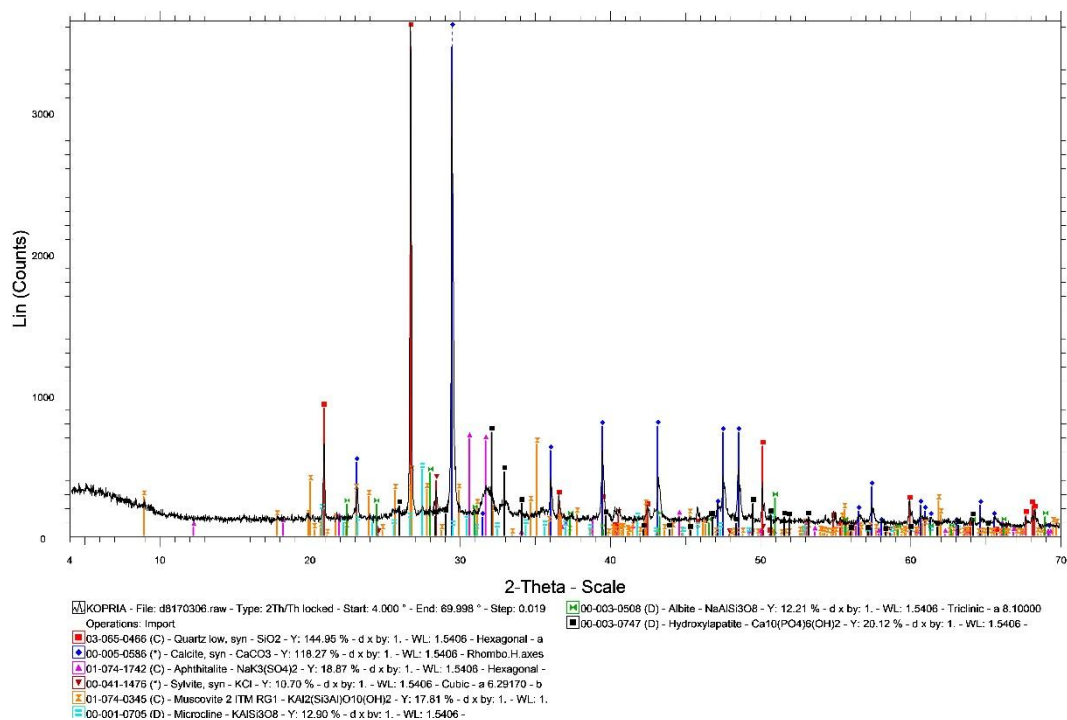
Τέλος, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής είναι μικρή αλλά μετρήσιμη.



**Πίνακας 4.1.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες των τεφρών των δειγμάτων και του εδάφους.**

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>pH</b>	<b>Ηλεκτρική Αγωγιμότητα EC (mS/cm)</b>	<b>Ικανότητα ιοντοανταλλαγής CEC (meq/100g)</b>
<b>ΠΥΡ</b>	12.7	1.8	0.12
<b>ΛΥΜ</b>	11.4	0.3	0.16
<b>ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50</b>	11.8	1	-
<b>ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10</b>	13	1.5	-
<b>ΕΛΑΦΟΣ</b>	7.1	0.02	0.76





**Διάγραμμα 4.2.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα κομπόστας**

Στον πίνακα που ακολουθεί διακρίνεται η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών.

**Πίνακας 4.1.4. Ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών, MBMb και κομπόστας**

Ορυκτολογικές Φάσεις	KOMΠ	MBMb
Ασβεστίτης (CaCO <sub>3</sub> )	+++	
Χαλαζία (SiO <sub>2</sub> )	+++	
Αφθιταλίτης [NaK <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	+	
Συλβίτης (KCL)	+	+
Μοσχοβίτης KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	++	
Μικροκλίνης [KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	+	
Αλβίτης (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	+	
Υδροξυαπατίτης [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)]	++	+++
Φωσφορικό Ασβέστιο (NaCaPO <sub>4</sub> )		++
Γουιτλοκίτης Μαγνησιούχος [(CaMg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		+

#### 4.2.2 Χημική Ανάλυση

Στον Πίνακα 4.2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα δείγματα του MBMb και της κομπόστας. Στην τέφρα του βιοεξανθρακώματος MBMb διακρίνεται η μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, φώσφορο και μαγνήσιο, τα οποία δικαιολογούν την ύπαρξη ορυκτών υδροξυαπατίτη, φωσφορικό ασβέστιο και μαγνησιούχο γουιτλοκίτη αντίστοιχα με τις ορυκτολογικές αναλύσεις. Με την σειρά του το δείγμα της κομπόστας εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο και

πυρίτιο, με αυτόν τον τρόπο είναι σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας της κομπόστας, όπου τα ορυκτά ασβεστίτης, υδροξυαπατίτης, χαλαζίας και μοσχοβίτης επικρατούν.

**Πίνακας 4.2.1. Χημική ανάλυση των τεφρών της κομπόστας και του MBMb σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.**

ΔΕΙΓΜΑ	Κύρια ανόργανα στοιχεία (g/kg)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P	
ΚΟΜΠ	6.3	9.1	14.4	8.4	149.5	6.4	56.1	8.7	
ΜΒΜb	21.2	40.2	4.2	9.6	218.9	1.2	3.9	95.4	
ΔΕΙΓΜΑ	Ιχνοστοιχεία (mg/kg)								
	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	As
ΚΟΜΠ	220	52	6	40	160	510	73	149	51
ΜΒΜb*	<DL**	6	<DL	0.4	10	186	111.4	<DL	<DL

\* Βιοεξανθράκωμα MBMb

\*\* κατώτερο όριο ανίχνευσης

Στην τέφρα της κομπόστας κυριαρχούν το μαγγάνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος. Στην τέφρα του MBMb επικρατεί ο ψευδάργυρος και το στρόντιο, ενώ απουσιάζουν το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος και το αρσενικό.

#### 4.2.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Από τον Πίνακα 4.2.2 προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα. Φαίνεται πως το pH και στα δύο δείγματα είναι αλκαλικό. Αυτό προκύπτει βάσει της ύπαρξης υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων αλκαλικών γαιών.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας δείχνουν ότι η συγκέντρωση των διαλελυμένων αλάτων στα δείγματα είναι σημαντική.

**Πίνακας 4.2.2 : Φυσικοχημικές ιδιότητες κομπόστας και MBMb**

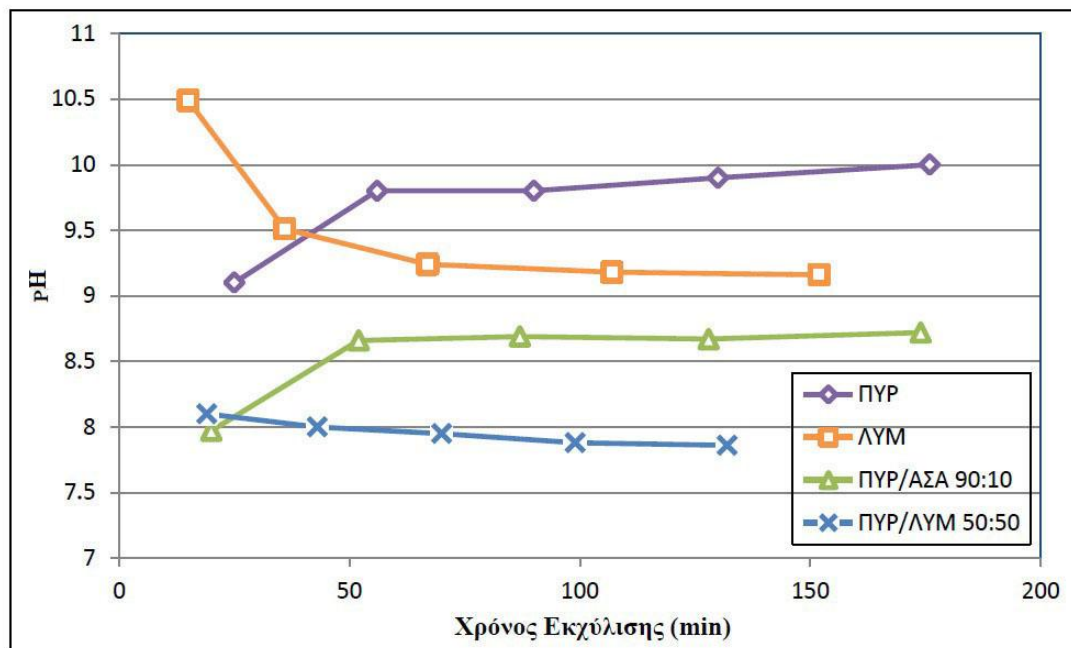
ΔΕΙΓΜΑ	pH	EC (mS/cm)	CEC (meq/100g)
ΚΟΜΠ	7.7	6.5	65.4
MbMb	9.4	10.8	24.0

## 4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων Εδάφους Παρουσία Τεφρών

### 4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ( $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης των δειγμάτων. Αύξηση του pH με τον χρόνο παρατηρείται σε όλα τα δείγματα, πλην του δείγματος του λύματος (ΛΥΜ) και του μείγματος που περιέχει λύμα (ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50).

Το λύμα όπως και το μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 έχουν μικρότερη αναλογία ασβεστίου, σε σύγκριση με τα δείγματα ΠΥΡ και ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10. Οι αλκαλικές φάσεις του Ca φαίνεται ότι εκχυλίζονται στην αρχή του πειράματος σε σύντομο χρόνο, αυξάνοντας την τιμή του pH.

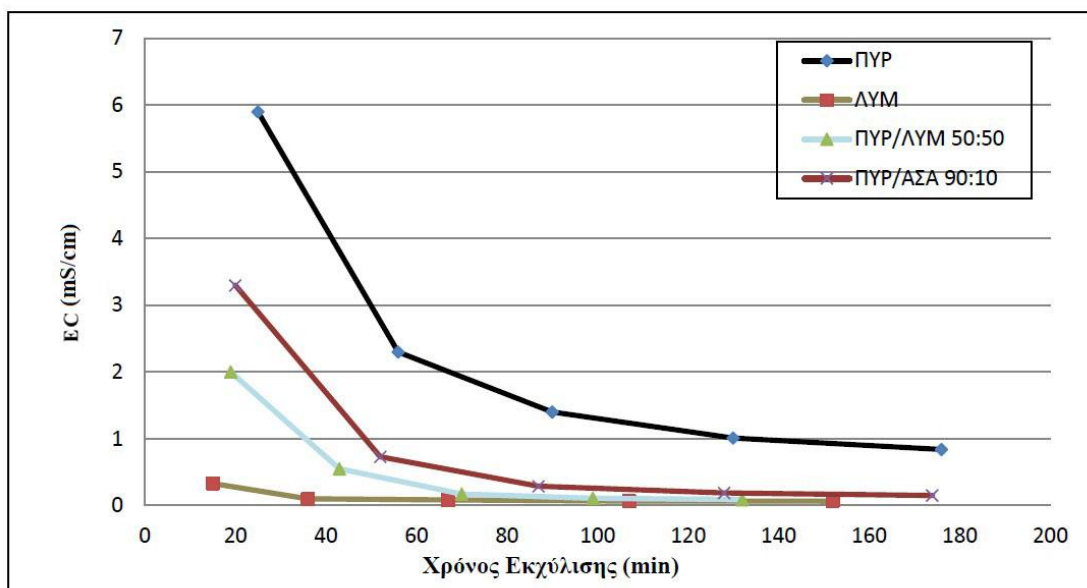


**Διάγραμμα 4.3.1. Συγκριτικό διάγραμμα των αρχικών εκχυλισμάτων για το Ph σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**

Όσον αφορά τα δείγματα ΠΥΡ και ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10, η μικρότερη τιμή του pH στην αρχή του πειράματος πιθανόν να οφείλεται στην εκχύλιση των ορυκτών αρκανίτη και ανυδρίτη.

Στο Διάγραμμα 4.3.2 σημειώνεται η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης στα ίδια δείγματα. Σε όλα τα δείγματα είναι εμφανής η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την πάροδο του χρόνου, διότι τα ιόντα

εκχυλίζονται ουσιαστικά τα πρώτα είκοσι λεπτά. Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας φαίνεται και στον επόμενο πίνακα, όπου διακρίνεται η μείωση των ιόντων χλωρίου και θείου με την πάροδο του χρόνου.



**Διάγραμμα 4.3.2. Συγκριτικό διάγραμμα των αρχικών εκχυλισμάτων για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**

Στον Πίνακα 4.3.1 σημειώνονται οι τιμές των ιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), σε όλα τα εκχυλίσματα των δειγμάτων ΠΥΡ, ΛΥΜ και των μειγμάτων ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10. Οι τιμές των θεικών ιόντων σε όλα τα δείγματα υπερτερούν έναντι των άλλων ιόντων. Ο κύριος λόγος για αυτές τις τιμές είναι η ύπαρξη ανυδρίτη και αρκανίτη σε όλα τα δείγματα εκτός του λύματος. Έπειτα, σε χαμηλότερη συγκέντρωση βρίσκονται τα ιόντα χλωρίου, με τις μεγαλύτερες τιμές ανάμεσα σε αυτά τα ιόντα να έχουν τα μείγματα που περιέχουν ΑΣΑ και πυρηνόξυλο, διότι περιέχουν το ορυκτό συλβίτη. Ιόντα φωσφόρου ουσιαστικά δεν εκχυλίστηκαν από τα δείγματα.

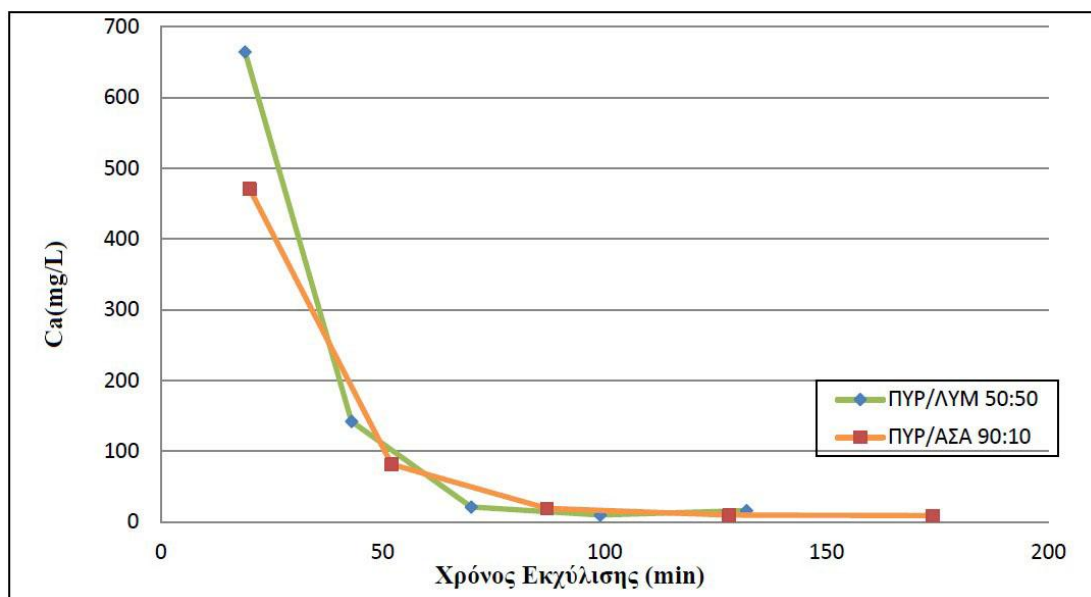
**Πίνακας 4.3.1. Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου, θείου και φωσφόρου στα υδατικά διαλύματα.**

Εκχύλισμα	ΠΥΡ			ΛΥΜ		
	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)
1	23	401	-	6.5	61	-
2	9.0	150	-	5	14	-
3	7.9	64	-	3.6	11	-
4	7.3	55	-	1.5	5	-
5	7.1	26	-	0.1	1	3
Εκχύλισμα	ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50			ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10		
	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)
1	15.3	381	-	51.8	402	-
2	7.9	255	-	15.5	154	-
3	5.9	47	-	6	52	-
4	4.4	32	-	5.2	37	-
5	3.6	28	-	4	14	-

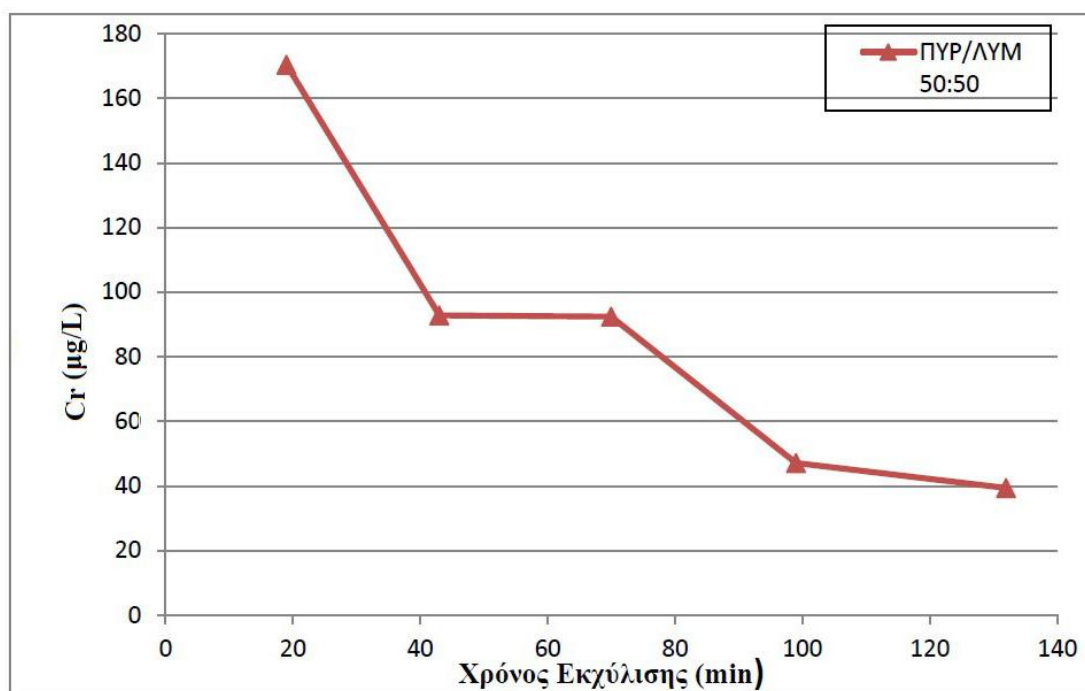
#### 4.3.2 Ανόργανα Στοιχεία

Στα επόμενα διαγράμματα (4.3.3, 4.3.4 α.β.) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του κύριου στοιχείου ασβεστίου (Ca) και του ιχνοστοιχείου χρωμίου (Cr) κατά την εκχύλιση των μειγμάτων ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 και ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 σε σχέση με τον χρόνο. Και στις δυο περιπτώσεις η συγκέντρωση των στοιχείων μειώνεται σε κάθε επόμενο έκπλυμα με βάση το χρόνο.

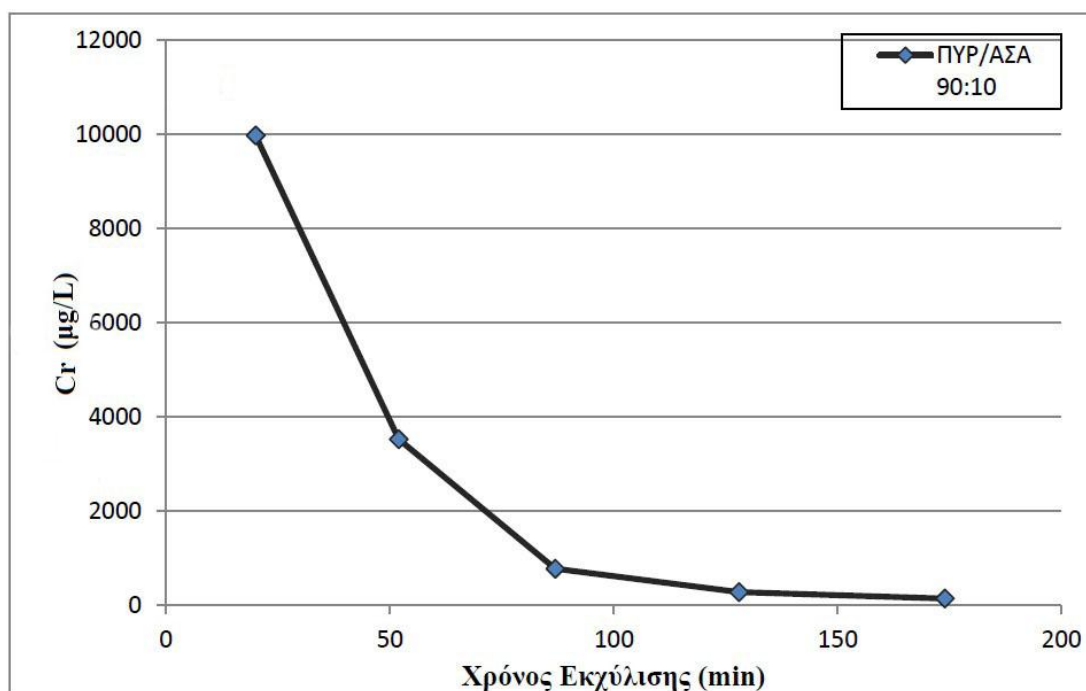




**Διάγραμμα 4.3.3. Μεταβολή του περιεχόμενου Ca στα υδατικά διαλύματα των μειγμάτων (ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10), σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**



**Διάγραμμα 4.3.4.α. Μεταβολή του περιεχόμενου Cr στο υδατικό διάλυμα του μείγματος ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50, σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**



**Διάγραμμα 4.3.4.β Μεταβολή του περιεχόμενου Cr στα υδατικό διάλυμα του μείγματος PYR/ΑΣΑ 90:10, σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφεται το ποσοστό έκπλυσης των ανόργανων στοιχείων στα εκχυλίσματα εδάφους παρουσία τεφρών PYR, ΛΥΜ, PYR/ΛΥΜ 50:50, PYR/ΑΣΑ 90:10. Από τα κύρια στοιχεία παρατηρείται με διαφορά να εκχυλίζεται το στοιχείο του νατρίου με αρκετά μεγάλο ποσοστό έναντι των υπολοίπων κύριων στοιχείων. Τα ιχνοστοιχεία εμφανίζουν μικρή ικανότητα εκχύλισης όπως φαίνεται από τις τιμές του πίνακα, με εξαίρεση το χρώμιο, το οποίο εμφανίζει αρκετά αυξημένο ποσοστό έκπλυσης στο μείγμα που περιέχει αστικά απόβλητα.

**Πίνακας 4.3.2. Ποσοστό έκπλυσης ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα υδατικά εκπλύματα των δειγμάτων.**

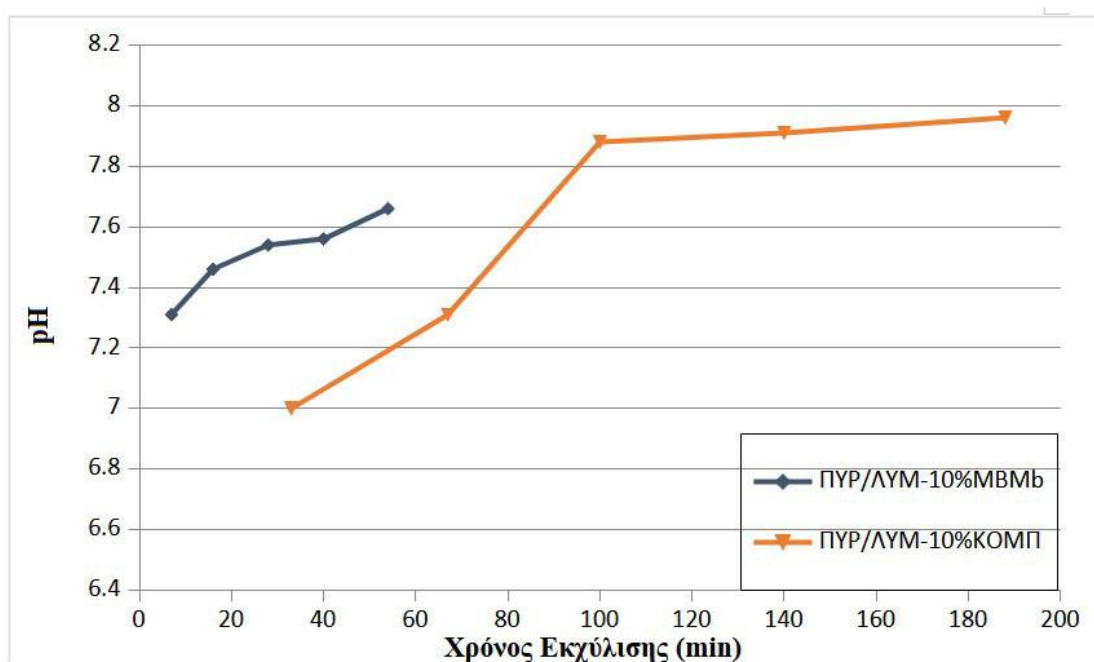
	<b>ΕΛΛΑΦΟΣ</b>	<b>ΠΥΡ</b>	<b>ΛΥΜ</b>	<b>ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50</b>	<b>ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10</b>
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/kg)</b>					
<b>Na</b>	45.7	64.3	27.5	20.5	40.1
<b>Mg</b>	0.9	2.9	0.4	3.2	3.1
<b>Al</b>	0.06	0.7	0.02	0.1	0.3
<b>K</b>	9.1	20.8	0.4	0.3	3.1
<b>Ca</b>	0.2	0.8	1.1	5.8	2.8
<b>Fe</b>	0.02	0.2	0.01	0.03	0.1
<b>Ιχνοστοιχεία ( µg/kg)</b>					
<b>Cr</b>	0.5	3.3	0.05	0.6	20.2
<b>Mn</b>	0.004	0.03	0.002	0.001	0.01
<b>Co</b>	-	-	-	-	-
<b>Ni</b>	0.4	0.8	-	0.07	0.3
<b>Cu</b>	0.3	4.2	0.001	0.007	0.1
<b>Zn</b>	0.06	0.9	0.04	0.2	0.4
<b>As</b>	0.4	15.9	0.2	0.08	1.7
<b>Sr</b>	0.2	0.9	0.5	1.6	1.5
<b>Pb</b>	-	0.03	-	-	-

## 4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρων/ Βιοεξανθρακώματος MBMb/ Κομπόστας

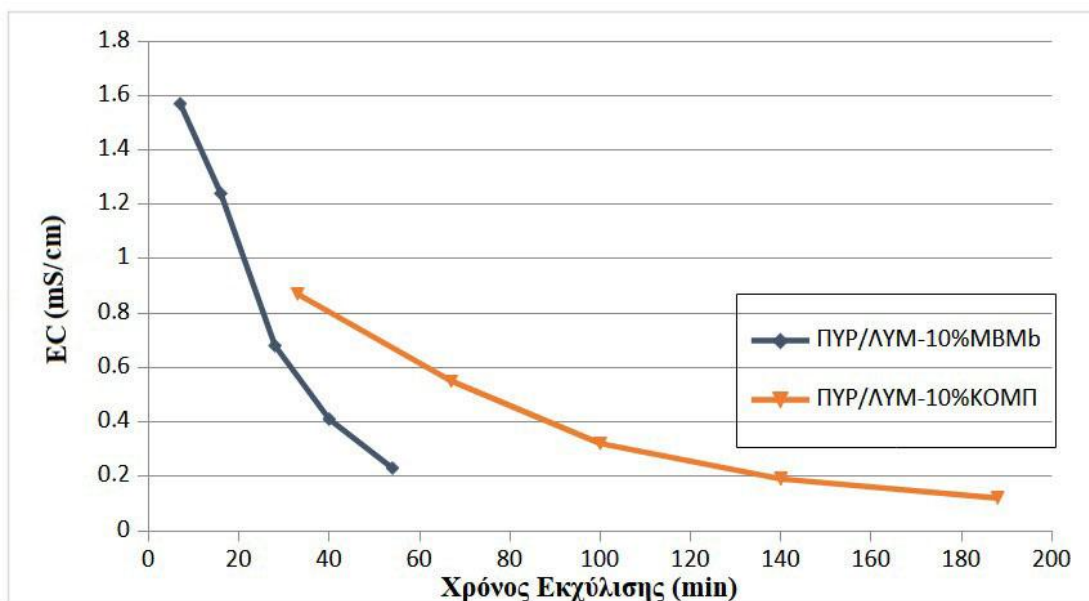
### 4.4.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα και ιόντα ( $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )

Στο Διάγραμμα 4.4.1 καταγράφεται η αλλαγή στο pH του διαλύματος ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος MBMb και κομπόστας. Η μείωση του pH στα εκπλύματα είναι αισθητή. Η αρχική τιμή για το μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ - 10% MBMb ήταν 7.3 φτάνοντας το μέγιστο pH στο τελευταίο έκπλυμα 7.65, ενώ για το μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ – 10% ΚΟΜΠ η πρώτη τιμή ήταν pH 7 και η τελευταία 8. Η μείωση στο pH μειγμάτων που περιέχουν πρόσθετα σε σχέση με το αρχικό δείγμα, κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην εκχύλιση στην αρχή του πειράματος των ορυκτών συλβίτη και αφθιταλίτη.

Το Διάγραμμα 4.4.2 παρουσιάζει την μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την προσθήκη MBMb και κομπόστας στο δείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50. Στο αρχικό δείγμα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ξεκινούσε από 2 και έφθανε έως 0.2 mS/cm στο τέλος του πειράματος. Και στις δύο περιπτώσεις, μετά την εισαγωγή πρόσθετων, η αρχική τιμή που καταγράφηκε ήταν μειωμένη σε σχέση με την αρχική, με τιμή 1,6 mS/cm για το μείγμα με 10% MBMb και 0.9 για το μείγμα με 10% κομπόστα. Στα δύο αυτά μείγματα, όπως και στο αρχικό, η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ακολούθησε φθίνουσα πορεία.



**Διάγραμμα 4.4.1: Μεταβολή του pH στα εκχυλίσματα (ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50+10% ΜΒΜb, ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50+ 10% ΚΟΜΠ) σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης.**

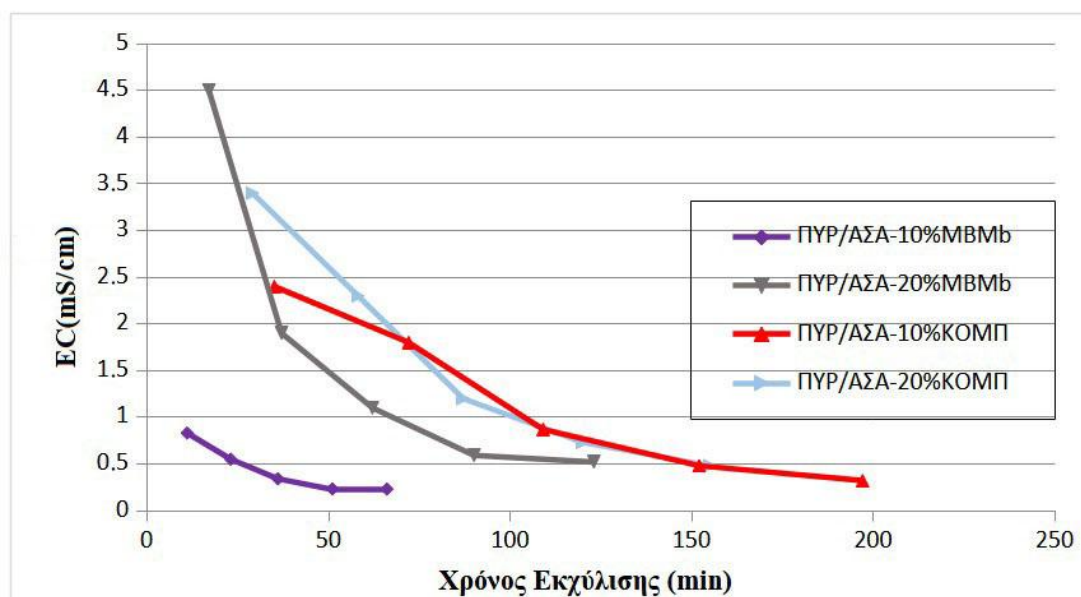


**Διάγραμμα 4.4.2 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα εκχυλίσματα (ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50+10% ΜΒΜb, ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50+ 10% ΚΟΜΠ) σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης.**

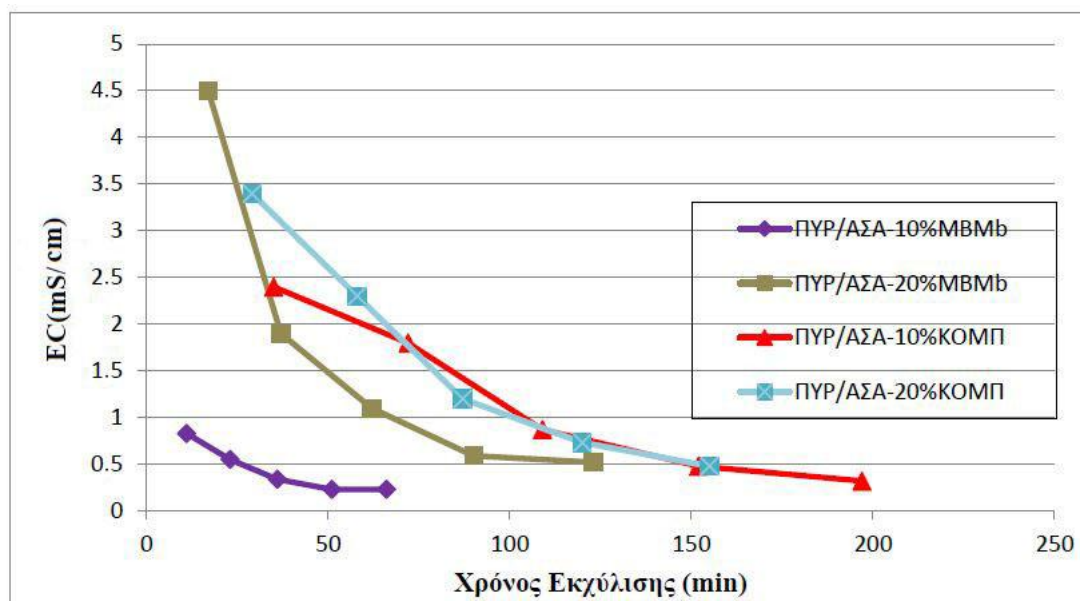
Στο Διάγραμμα 4.4.3 φαίνεται η μεταβολή του pH στο αρχικό δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 με την προσθήκη ΜΒΜb ή κομπόστας σε αναλογία 10% ή 20%. Το pH

αυξήθηκε σε σχέση με το δείγμα χωρίς πρόσθετα, γιατί το MBMb και η κομπόστα είχαν περισσότερες αλκαλικές φάσεις ασβεστίου που εκπλύθηκαν (Πίνακας 4.2.1)

Οι μεταβολές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 παρατηρούνται στο Διάγραμμα 4.4.4. Στο μείγμα με 20% ΚΟΜΠ δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή, ενώ στο μείγμα με 20% MBMb η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά. Στο μείγμα με 10% ΚΟΜΠ. παρατηρείται μείωση της τιμής σχεδόν μια μονάδα στις πρώτες καταγραφές, ενώ ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με το αρχικό δείγμα. Αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά την προσθήκη 10% MBMb, η οποία άλλαξε εντελώς την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αρχικού δείγματος, από 0.2 έως 0.8 mS/cm.



**Διάγραμμα 4.4.3: Μεταβολή του pH στα μείγματα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 με τα πρόσθετα σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**



**Διάγραμμα 4.4.4: : Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα μείγματα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 με τα πρόσθετα σε σχέση με τον χρόνο εκχύλισης.**

Η σύγκριση του Πίνακα 4.4.1 (βλ. παρακάτω) με τον Πίνακα 4.3.1 της προηγούμενης ενότητας δείχνει την μεταβολή στις ποσότητες των ιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  που εκχυλίστηκαν. Για το αρχικό δείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ τόσο με την προσθήκη 10% κομπόστας, όσο και με την προσθήκη 10% ΜΒΜb, τα ιόντα χλωρίου εκχυλίζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από το αρχικό δείγμα. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ιόντα θείου που εκχυλίζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από το αρχικό δείγμα, ειδικά στα τελευταία εκπλύματα. Μεγαλύτερη αύξηση στην εκχύλιση των θεικών ιόντων παρατηρείται παρουσία του ΜΒΜb.

**Πίνακας 4.4.1. Συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου και θείου στα υδατικά εκπλύματα των δειγμάτων με πρόσθετα.**

Εκχύλισμα	ΠΥΡ/ΛΥΜ -10% ΚΟΜΠ		ΠΥΡ/ΛΥΜ -10% ΜΒΜb		ΠΥΡ/ΑΣΑ -10% ΚΟΜΠ	
	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
1	70.5	306	60.1	389	55.7	483
2	30.7	296	59	381	29.6	360
3	19.3	222	18.2	296	15.9	142
4	7.1	128	6.9	186	10.2	28
5	5.9	71	5.6	98	9.4	25
Εκχύλισμα	ΠΥΡ/ΑΣΑ -10% ΜΒΜb		ΠΥΡ/ΑΣΑ -20% ΚΟΜΠ		ΠΥΡ/ΑΣΑ -20% ΜΒΜb	
	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
1	18.9	200	49.7	404	60.7	353
2	13.1	183	36.8	365	54.7	300
3	11.4	121	19.1	268	8.6	146
4	10.2	88	12.4	59	7.1	97
5	9.6	72	10.9	51	6.3	68

Όσον αφορά στις ποσότητες των ιόντων που εκπλύθηκαν από το αρχικό δείγμα και το ΠΥΡ/ΑΣΑ με πρόσθετα, αυτές διαφέρουν σημαντικά. Η εκχύλιση των ιόντων Cl<sup>-</sup> στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ, με 10% και 20% ΚΟΜΠ είναι παρόμοια με το αρχικό, ενώ για τα θειικά ιόντα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό δείγμα, ειδικά στα τελευταία εκπλύματα. Στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ – 10% ΜΒΜb παρατηρούνται οι σημαντικότερες αλλαγές ως προς το αρχικό δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ, όπου για τα ιόντα χλωρίου φαίνεται γενικά μείωση στην εκχύλισή τους. Στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ – 20% ΜΒΜb γενικά εκχυλίζονται υψηλότερες ποσότητες σε ιόντα Cl<sup>-</sup> αλλά και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



#### 4.4.2 Ανόργανα στοιχεία

**Πίνακας 4.4.2: Αθροιστική περιεκτικότητα ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα υδατικά εκπλύματα των δειγμάτων ΠΥΡ/ΛΥΜ**

	ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50	ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 - 10% ΚΟΜΠ	ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 - 10% ΜΒΜb
<b>Κύρια στοιχεία (mg/kg)</b>			
<b>Na</b>	154.9 (20.5%)	34.4 (4.7%)	50.8 (6.3%)
<b>Mg</b>	125.3 (3.2%)	16.7 (0.45%)	32.3 (0.8%)
<b>Al</b>	20.2 (0.1%)	-	96.9 (0.6%)
<b>K</b>	19.0 (0.3%)	5.3 (0.09%)	27.0 (0.4%)
<b>Ca</b>	598.0 (5.8%)	125.8 (1.2%)	264.7 (2.4%)
<b>Fe</b>	7.4 (0.03%)	-	0.6 (-)
<b>Ιχνοστοιχεία (µg/kg)</b>			
<b>Cr</b>	309.4 (0.6%)	201.6 (0.4%)	9.2 (0.02%)
<b>Mn</b>	18.6 (0.001%)	-	11.0 (-)
<b>Ni</b>	13.4 (0.06%)	-	-
<b>Cu</b>	4.4 (0.007%)	-	-
<b>Zn</b>	316.8 (0.2%)	-	6.0 (-)
<b>As</b>	5.2 (0.08%)	-	-
<b>Sr</b>	962.9 (1.6%)	253.4 (0.45%)	491.0 (0.90%)

\* Οι παρενθέσεις αναφέρονται στο ποσοστό έκπλυσης

Τα μέγιστα όρια έκπλυσης ιχνοστοιχείων που τίθενται από την ΕΕ για την απόθεση τεφρών σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων ώστε να διασφαλιστεί η ασφαλής διάθεση και να αποφευχθεί η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι: As 0.5mg/kg, Cd 0.04mg/kg, Cr 0.5mg/kg, Cu 2.0mg/kg, Pb 0.5mg/kg και Zn 4.0mg/kg. [97]

Από τους Πίνακες 4.4.2 και 4.4.3 παρατηρείται ότι από τα κύρια στοιχεία που εκχυλίστηκαν σε μεγαλύτερη ποσότητα ήταν το νάτριο, και λιγότερο το μαγνήσιο, το κάλιο και το ασβέστιο. Η παρουσία κομποστάς ή MBMb στην τέφρα μείωσε σημαντικά την έκπλυση στα υδατικά απόβλητα, ακόμα και σε ποσοστό 10%. Απο τα ιχνοστοιχεία, αυτά που παρουσίασαν μεγαλύτερη κινητικότητα ήταν το χρώμιο και το στρόντιο. Όλες οι τιμές είναι χαμηλότερες των επιτρεπόμενων ορίων για απόθεση τεφρών από αυτές που ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

**Πίνακας 4.4.3. Αθροιστική περιεκτικότητα ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα υδατικά εκπλύματα των δειγμάτων ΠΥΡ/ΑΣΑ**

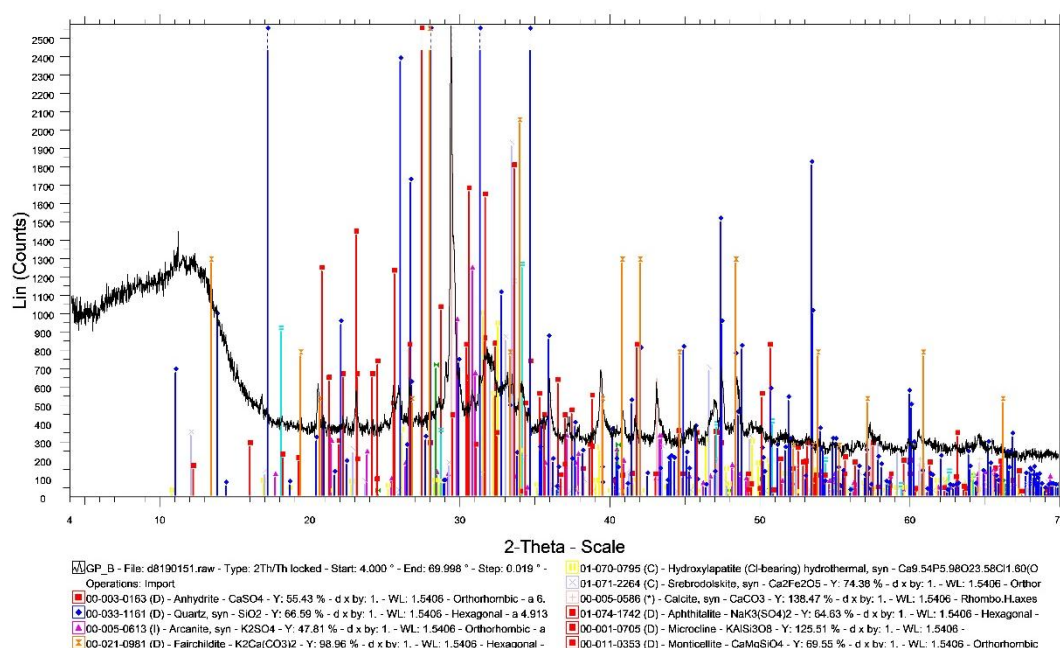
	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 - 10% ΚΟΜΠ	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 - 20% ΚΟΜΠ	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 – 10% MBMb	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 – 20% MBMb
<b>Κύρια στοιχεία (mg/kg)</b>					
<b>Na</b>	788.2 (65.7%)	265.4 (23.54%)	266.9 (25.48%)	281.3 (23.5%)	235.3 (19.60%)
<b>Mg</b>	246.8 (7.1%)	56.0 (1.66%)	56.8 (1.74%)	7.9 (0.22%)	46.0 (1.29%)
<b>Al</b>	27.3 (0.2%)	182.2 (1.08%)	3.2 (0.02%)	59.8 (0.35%)	236.4 (1.57%)
<b>K</b>	572.8 (6.3%)	7.8 (0.09%)	47.3 (0.62%)	47.5 (0.57%)	28.8 (0.38%)
<b>Ca</b>	202.6 (1.4%)	258.6 (1.78%)	333.8 (2.31%)	43.2 (0.29%)	92.1 (0.61%)
<b>Fe</b>	15.2 (0.07%)	0.143 (-)	1.5 (0.01%)	0.103 (-)	-
<b>Ιχνοστοιχεία ( μg/kg)</b>					
<b>Cr</b>	20232 (39.8%)	4362.6 (8.58%)	4251.6 (8.35%)	487.6 (0.96%)	2248.6 (4.4%)
<b>Mn</b>	64.3 (0.005%)	5.5 (-)	4.0 (-)	14.6 (-)	-
<b>Ni</b>	90.6 (0.1%)	1.8 (0.01)	6.6 (-)	2.0 (0.01%)	-
<b>Cu</b>	33.5 (0.2%)	50.9 (0.11%)	290.3 (0.21%)	-	-
<b>Zn</b>	37.7 (0.07%)	-	4.7 (0.63%)	4.9 (0.01%)	-
<b>As</b>	10.0 (0,2%)	-	- (0.01%)	-	-
<b>Sr</b>	2272.5 (3.5%)	615.5 (1.03%)	659.6 (1.2%)	131.4 (0.22%)	395.5 (0.71%)
<b>Pb</b>	- (-)	-	-	-	-

#### 4.4.3 Χαρακτηρισμός βέλτιστων σταθεροποιημένων δειγμάτων

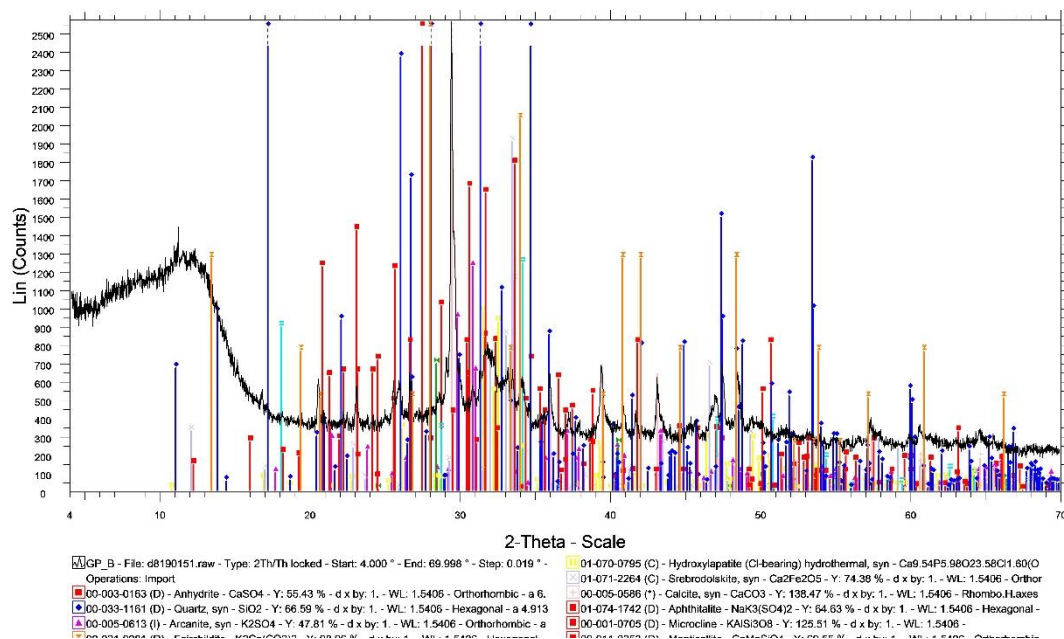
**Πίνακας 4.4.4. Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων Πυρηνόξυλου - αστικών αποβλήτων με πρόσθετα.**

Ορυκτολογικές φάσεις	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10 % ΚΟΜΠ	ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10% ΜΒΜb
Άμορφο	34	36
Ανυδρίτης (CaSO <sub>4</sub> )	2	1
Χαλαζίας (SiO <sub>2</sub> )	3	3
Αρκανίτης (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	14	8
Φαιρχιλνίτης [K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	1
Συλβίτης (KCL)	1	1
Πορτλανδίτης (Ca(OH) <sub>2</sub> )	1	1
Υδροξυαπατίτης [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)]	5	9
Σρεβροδολοσκίτης Ca <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	8
Ασβεστίτης (CaCO <sub>3</sub> )	19	18
Αφθιταλίτης [NaK <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	2
Μικροκλίνης [KAISiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	4	3
Μοντικελίτης Ca(MgFe)SiO <sub>4</sub>	1	1
Αλβίτης (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1	-
Μονοδρικός Ασβεστίτης (CaCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	5	-
Γουιτλοκίτης Μαγνησιούχος [(CaMg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	8

Τα ποσοστά της ορυκτολογικής ανάλυσης του Πίνακα 4.4.4 συμφωνούν με τις ορυκτολογικές αναλύσεις της τέφρας ΠΥΡ/ΑΣΑ (Πίνακας 4.1.1) και των πρόσθετων ΚΟΜΠ και ΜΒΜb (Διαγράμματα 4.2.1., 4.2.2.). Η άμορφη φάση οφείλεται στην οργανική ύλη της κομπόστας και του βιοεξανθρακώματος ΜΒΜ. Σε μεγαλύτερα ποσοστά βρίσκονται τα ορυκτά αρκανίτης, υδροαξυαπατίτης, σρεβροδολοσκίτης και ασβεσίτης.



**Διάγραμμα 4.4.5. Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10% ΚΟΜΠ**



**Διάγραμμα 4.4.6. Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10% MBMb**

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Το έδαφος που συλλέχθηκε από την περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων ήταν πλούσιο σε χαλαζία. Οι τέφρες του πυρηνόξυλου, της λυματολάσπης και των αστικών στερεών αποβλήτων ήταν πλούσιες σε κάλιο, ασβέστιο και πυρίτιο, και σε μικρότερα ποσοστά σε Mg, Fe και P. Η τέφρα από την καύση του δείγματος ΠΥΡ/ΑΣΑ είχε κυρίως χαλαζία, ανυδρίτη και αρκανίτη. Μεταξύ των ιχνοστοιχείων, σε υψηλότερα ποσοστά ήταν τα Mn, Zn, Cr και Sr.

2) Το κόμποστ ήταν πλούσιο σε ασβεστίτη και χαλαζία, και σε μικρότερο βαθμό σε υδροξυαπατίτη και μοσχοβίτη. Οι υψηλές ποσότητες φωσφορικών αλάτων ασβεστίου που εντοπίστηκαν στο βιοεξανθράκωμα MBMb αποδόθηκαν στην παρουσία οστών στο συγκεκριμένο δείγμα.

3) Το pH των υδατικών εκπλυμάτων του εδάφους παρουσία των τεφρών πυρηνόξυλου (ΠΞ), αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) και μιγμάτων αυτών (ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20) αυξήθηκε σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης, λόγω της περιεκτικότητας περισσότερων αλκαλίων στις τέφρες αυτές. Αντιθέτως, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε συναρτήσει του χρόνου. Όσο αφορά τις αναλύσεις σε ιόντα των υδατικών εκπλυμάτων, τα θεϊκά ιόντα παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές σε όλα τα δείγματα. Από την έκπλυση των κύριων στοιχείων, σε μεγαλύτερα ποσοστά εκπλύθηκαν τα Na και K. Από τα ιχνοστοιχεία, το Cr παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές στα εκπλύματα από μείγματα τεφρών που περιείχαν ΑΣΑ, ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσίασαν χαμηλά ποσοστά σε όλα τα εκπλύματα και παρέμειναν εντός των επιτρεπτών ορίων για αποθέσεις εδάφους.

4) Με την προσθήκη κομπόστας και MBMb στις τέφρες η έκπλυση των ιόντων  $\text{Cl}^-$  ήταν στα ίδια επίπεδα, ενώ των θεϊκών ιόντων ήταν κάπως αυξημένη σε σχέση με τα αρχικά δείγματα.

5) Η παρουσία κομπόστας ή MBMb στις τέφρες που μελετήθηκαν μείωσε σημαντικά την έκπλυση των ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, ακόμα και σε ποσοστό 10%. Η προσθήκη κομπόστας ήταν περισσότερο αποτελεσματική.

Με την προσθήκη 10% MBMb στο μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 σημειώθηκε μείωση των ποσοστών σε Cr και As (94.11% και 100% αντίστοιχα). Με την προσθήκη 10%

ΚΟΜΠ στο ίδιο μείγμα τα Mn, Ni, Cu Zn και As βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 με την προσθήκη 10% ΚΟΜΠ υπήρξε σημαντική μείωση στα ιχνοστοιχεία Cr (78%), Sr (73%) και As (100%). Με την προσθήκη 10% ΜΒΜb σημειώθηκε μεγάλη μείωση κυρίως στο Cr (97.5%) και Sr (94.2%), ενώ το As μειώθηκε σε ποσοστό κάτω του ορίου ανίχνευσης.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 1: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του πυρηνόξυλου (ΠΥΡ).**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)							
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe		
Αρχική τιμή	617.12	98.75	102.25	2501.12	102.11	38.70		
1	31.18	6.4	0.19	81.72	3.37	0.15		
2	9.11	0.99	2.04	43.61	2.32	0.79		
3	4.55	0.21	2.28	33.81	1.10	0.79		
4	2.38	0.12	1.42	22.07	0.56	0.52		
5	2.15	0.18	2.25	18.88	0.82	0.84		
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)							
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
Αρχική τιμή	1524.12	400.25	141.74	1942.15	475.92	924.69	495.21	6.14
1	83.50	1.18	2.16	26.04	4.17	8.51	15.78	-
2	21.42	10.85	3.10	48.42	8.35	23.42	9.22	0.31
3	8.77	8.16	2.72	34.82	11.83	18.50	6.15	0.18
4	4.08	4.99	1.36	20.12	6.76	12.34	2.97	-
5	4.16	6.04	1.09	25.97	6.96	11.20	5.49	-



**Πίνακας 2: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του λύματος (ΛΥΜ).**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	166.09	13.34	0.74	9.03	72.82	0.54			
2	23.21	1.90	0.79	3.05	29.70	0.67			
3	14.28	2.00	0.89	3.95	34.60	0.67			
4	10.39	1.50	0.78	3.64	11.10	0.67			
5	9.80	2.10	0.84	3.53	9.60	0.67			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	78.32	10.14	2.47	-	1.36	76.46	5.42	132.63	-
2	8.92	8.68	0.47	-	-	-	2.38	80.32	-
3	15.19	8.35	4.14	-	-	5.45	2.24	128.35	-
4	11.43	6.90	7.09	-	-	8.64	2.80	30.99	-
5	12.96	7.12	15.13	-	-	-	2.94	17.64	-

**Πίνακας 3: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και λύματος σε αναλογία 50/50 (ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50).**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	150.40	134.08	-	8.94	664.62	0.43			
2	37.11	32.48	0.10	6.51	142.34	0.22			
3	15.34	5.68	3.06	4.34	21.23	1.20			
4	10.04	2.90	9.50	3.57	10.01	3.26			
5	8.52	3.94	16.26	3.82	16.17	5.43			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	92.79	-	11.17	1.36	262.61	-	1068.01	-
2	55.08	170.37	-	-	4.88	7.48	7.48	214.63	-
3	66.70	92.40	-	-	-	70.74	-	40.44	-
4	180.90	47.08	7.95	2.45	-	65.86	-	20.89	-
5	303.94	39.38	18.65	5.58	-	45.92	-	31.69	-

**Πίνακας 4: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και αστικών αποβλήτων σε αναλογία 90/10 (ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10).**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	464.11	122.40	-	180.77	471.30	0.11			
2	120.94	19.20	2.08	97.32	81.80	1.01			
3	40.94	7.00	30.16	50.73	19.40	12.47			
4	31.09	4.90	24.14	40.33	9.80	9.33			
5	31.04	3.00	22.85	33.93	9.20	8.88			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	9979.85	20.46	37.97	24.04	62.37	82.03	1012.99	-
2	44.45	3524.00	8.87	1.78	10.59	-	24.82	174.71	-
3	398.69	774.81	77.21	19.49	19.91	57.95	20.61	71.15	-
4	280.94	278.16	64.21	11.02	12.18	45.93	12.76	43.38	-
5	239.41	143.70	64.21	10.36	20.97	141.17	14.30	39.69	-

**Πίνακας 5:** Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και αστικών αποβλήτων σε αναλογία 90/10 με προσθήκη βιοεξανθρακώματος ζωικών αποβλήτων MBMb στο δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10% MBMb.

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	25.8	15.5	<DL	36.27	129.1	0.05
2	15.99	5.3	<DL	38.77	2.2	0.03
3	11.07	1.8	0.04	27.08	<DL	0.06
4	9.4	0.8	0.06	15.64	<DL	0.07
5	9.34	0.7	0.08	26.62	<DL	0.09
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (μg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	20.8	231.7	6.1	<DL	15	242.1
2	<DL	481.7	<DL	<DL	<DL	76.3
3	<DL	370.2	<DL	<DL	<DL	29.1
4	5.1	235	<DL	<DL	<DL	14.2
5	18.5	161.6	<DL	<DL	<DL	37.3

**Πίνακας 6:** Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και λύματος σε αναλογία 50/50 με προσθήκη βιοξανθρακώματος ζωικών αποβλήτων MBMb στο δείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 + 10% MBMb.

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	45.69	40.9	<DL	18.76	373.9	<DL
2	41.57	29.3	<DL	13.99	252.2	<DL
3	26.67	12.5	<DL	14.18	102.6	<DL
4	17.18	6.8	0.02	19.74	18.3	0.01
5	12.23	1.7	0.25	9.64	<DL	0.1
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	10.9	0.5	<DL	<DL	11.1	610.1
2	6.2	4.3	<DL	<DL	6	422.4
3	<DL	5.6	<DL	<DL	<DL	193.3
4	<DL	11.5	<DL	<DL	<DL	135.8
5	13.9	4.1	<DL	<DL	<DL	23.8

**Πίνακας 7: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και αστικών αποβλήτων σε αναλογία 90/10 με προσθήκη κοπριάς στο δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 10% ΚΟΜΠ.**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	218.1	91.2	<DL	7.45	637.4	<DL
2	230.4	32.2	<DL	5.07	<DL	<DL
3	105.2	8.7	<DL	2.9	<DL	<DL
4	59.38	3.6	0.05	1.88	<DL	0.05
5	41.02	2.4	0.4	1.88	<DL	0.3
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	2.2	4249	4.5	73.9	<DL	1046
2	1.7	4548	<DL	51.5	<DL	280.7
3	4.5	1338	<DL	<DL	<DL	107.2
4	<DL	403.7	<DL	<DL	<DL	45.5
5	5.3	212.1	<DL	<DL	<DL	36

**Πίνακας 8: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και λύματος σε αναλογία 50/50 με προσθήκη κοπριάς στο δείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜ 50:50 + 10% ΚΟΜΠ.**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	34.24	24.8	<DL	6.03	214.9	<DL
2	27.92	15.3	<DL	3.18	131.4	<DL
3	19.62	7.4	<DL	3.4	35.8	<DL
4	13.21	2.4	<DL	2	<DL	<DL
5	9.4	1.1	<DL	1.49	<DL	<DL
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (μg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	<DL	30.1	<DL	<DL	<DL	362
2	<DL	154	<DL	<DL	<DL	231.2
3	<DL	175.8	<DL	<DL	<DL	109
4	<DL	154.5	<DL	<DL	<DL	29.2
5	<DL	97.6	<DL	<DL	<DL	37.9

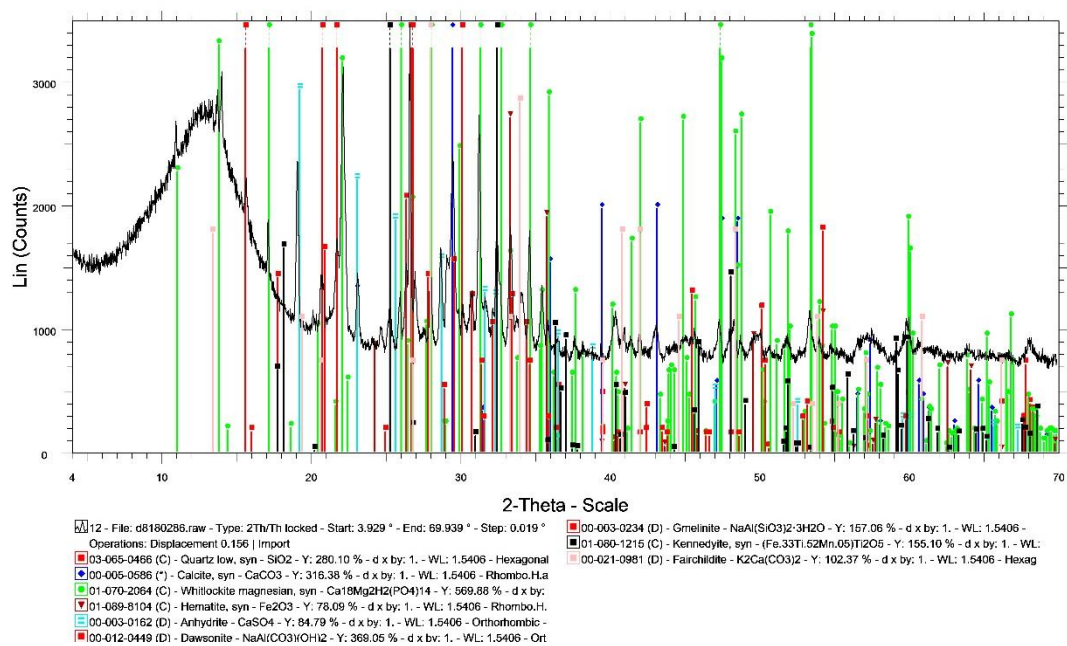
**Πίνακας 9: Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και αστικών αποβλήτων σε αναλογία 90/10 με προσθήκη βιοεξανθρακώματος ζωικών αποβλήτων MBMb στο δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 20% MBMb.**

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	319.4	75.2	<DL	6.84	231.5	<DL
2	209.4	31.4	<DL	12.17	10.9	<DL
3	108.8	8.8	0.07	16.51	<DL	<DL
4	60.12	4.1	0.12	20.68	<DL	<DL
5	42.29	3.3	0.5	18.17	<DL	<DL
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	<DL	6062	<DL	<DL	<DL	639.6
2	<DL	3204	<DL	<DL	<DL	267.8
3	<DL	1212	<DL	<DL	<DL	52.3
4	<DL	461.5	<DL	<DL	<DL	42.2
5	<DL	235.8	<DL	<DL	<DL	38.6



**Πίνακας 10:** Ανόργανα στοιχεία στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους παρουσία της τέφρας του μείγματος πυρηνόξυλου και αστικών αποβλήτων σε αναλογία 90/10 με προσθήκη κοπριάς στο δείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 90:10 + 20% ΚΟΜΠ.

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)					
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
1	253	89.1	<DL	10.23	627.4	<DL
2	203.2	38.1	0.26	25.14	206.4	<DL
3	131.1	16.9	0.54	36.43	44.3	<DL
4	70.49	5.4	0.86	29.79	<DL	<DL
5	44.24	2.8	6.85	22.98	<DL	4
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)					
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
1	<DL	4463	24.9	168.2	<DL	993.2
2	<DL	3668	23.8	153.2	<DL	449.5
3	<DL	2140	25.9	169	<DL	205.9
4	<DL	912.2	21.1	146.5	<DL	60.9
5	10.6	432.4	21.8	126.7	12.4	25.5



**Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας λυματολάσπης από σταθερή κλίνη**

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Statistica (2020), Available from <https://www.statista.com/statistics/238610/projected-world-electricity-generation-by-energy-source/>; <https://www.irena.org/newsroom/pressreleases/2019/Apr/>
- [2] BP Energy (2019), Available from: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-fullreport>.
- [3] International Energy Agency (IEA) (2020), World Energy Outlook 2020.
- [4] McKinsey & Company. The Decoupling of GDP and Energy Growth: A CEO Guide. Available online: <https://www.mckinsey.com/industries/electric-power-and-naturalgas/our-insights/the-decoupling-of-gdp-and-energy-growth-a-ceo-guide> (accessed on 15 February 2023)
- [5] Energy Education. Energy Conversion Technology. Available online: [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy\\_conversion\\_technology](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy_conversion_technology) (accessed on 20 February 2023).
- [6] Amin S.B. & Khan F. (2020), Modelling energy demand in Bangladesh: An empirical analysis. *The Journal of Developing Areas* 54: 39–52.
- [7] Farhani S. & Shahbaz M. (2014), What role of renewable and non-renewable electricity consumption and output is needed to initially mitigate CO<sub>2</sub> emissions in MENA region. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40: 80–90.
- [8] Alshehry A.S. & Belloumi M. (2015), Energy consumption, carbon dioxide emissions and economic growth: The case of Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41: 237–247.
- [9] Gorus MS & Aydin M (2019), The relationship between energy consumption, economic growth, and CO<sub>2</sub> emission in MENA countries: Causality analysis in the frequency domain. *Energy* 168: 815–822.
- [10] Sarkodie A.S., Strezov Z., Weldekidan H., Asamoah E.F., Owusu PA, and Doyi INY (2019) Environmental sustainability assessment using dynamic Autoregressive-

Distributed Lag simulations-nexus between greenhouse gas emission, biomass energy, food and economic growth. *Science of the Total Environment* 668: 318–332

[11] Mensah I.A., Sun M., Gao C., Omari-Sasu A.Y., Zhu D., Ampimah B.C., & Quarcoo A. (2019), Analysis on the nexus of economic growth, fossil fuel energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions and oil price in Africa based on a PMG panel ARDL approach. *Journal of Cleaner Production* 228: 161–174.

[12] British Petroleum Statistical Review of World Energy June 2017. Available online: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (accessed on 23 March 2022)

[13] International Energy Agency (2019), World Energy Balance Table. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables>.

[14] Electricity Production Data (2018) Available from <https://yearbook.enerdata.net/electricity/world-electricity-production-statistics.html>.

[15] International Energy Agency (2018), World Energy Outlook

[16] Usman, M. & Radulescu, M. (2022). Examining the role of nuclear and renewable energy in reducing carbon footprint: Does the role of technological innovation really create some difference? *Sci. Total Environ.* 841, 156662. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.156662

[17] Amin S.B., Kabir F.A., & Khan F (2018b), Role of financial institutes in energy financing: Case of Bangladesh. *Janata Bank Journal of Money, Finance and Development* 5:263–276.

[18] European Commission (2019), The European Green Deal—COM, 640 European Commission: Brussels, Belgium, 2019.019)640; European Commission: Brussels, Belgium, 2019.

[19] British Petroleum (BP) (2020) BP Statistical Review of World Energy 2020.

[20] Biomass explained – U.S. Energy Information Administration (EIA) <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>

[21] Biomass Resources (energy.gov) <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/biomass-resources>

[22] Tursi A., Olivito F. (2021), Biomass conversion: general information, chemistry, and processes, *Advances in Bioenergy and Microfluidic Applications*, Pages 3-39

[23] Garba A. (2021), Biomass Conversion Technologies for Bioenergy Generation: An Introduction. *Biotechnological Applications of Biomass*. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.93669.

[24] Natural Energy Hub, What is biomass, types, methods of converting biomass to energy, its advantages and disadvantages <https://naturalenergyhub.com/renewable-energy/biomass-types-methods-converting-energy-advantages-disadvantages/>

[25] Rao M.N., Razia Sultana, Sri Harsha Kota, Chapter 2 - Municipal Solid Waste (2017), *Solid and Hazardous Waste Management*, Butterworth-Heinemann, Pages 3-120, ISBN 9780128097342, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809734-2.00002-X>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012809734200002X>)

[26] Vergara Sintana E. & Tchobanoglous George (2012), *Annual Municipal Solid Waste and the Environment: A Global Perspective*. *Review of Environment and Resources* 2012 37:1, 277-309

[27] Center for sustainable systems – University of Michigan <https://css.umich.edu/publications/factsheets/material-resources/municipal-solid-waste-factsheet>

[28] Eurostat (env\_wasmum)

[29] Kaza S., et al. (2018), *What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050*. World Bank.

[30] United States Environmental Protection Agency (n.d.). *Municipal Solid Waste*. Retrieved from [archive.epa.gov](https://www.lincoln.ne.gov/files/sharedassets/public/ltu/utilities/solid-waste-management/swmp/module3-4.pdf). <https://www.lincoln.ne.gov/files/sharedassets/public/ltu/utilities/solid-waste-management/swmp/module3-4.pdf>.

[31] Balan, D. C., Balan, S. M., & Szakacs, J. (2020, December). Technical-Economic Analysis of a Hybrid Energy Systems Composed of PV and Biomass Obtained from Municipal Solid Waste Connected to the Grid. In *Proceedings* (Vol. 63, No. 1, p. 9). MDPI.

[32] Roy, D., & Tarafdar, A. (2022), Solid Waste Management and Landfill in High-Income Countries. In *Circular Economy in Municipal Solid Waste Landfilling: Biomining & Leachate Treatment: Sustainable Solid Waste Management: Waste to Wealth* (pp. 1-23). Cham: Springer International Publishing.

[33] Omari A. M., Kichonge B. N., John G. R., Njau K. N. & Mtui P. L. (2014), Potential of municipal solid waste, as renewable energy source: a case study of Arusha, Tanzania.

[34] Tun, M. M., & Juchelková, D. (2019), Drying methods for municipal solid waste quality improvement in the developed and developing countries: A review. *Environmental Engineering Research*, 24(4), 529-542.

[35] Alzate S., Restrepo-Cuestas B.J., & Jaramillo-Duque Á. (2019), Municipal Solid Waste as a Source of Electric Power Generation in Colombia: A Techno-Economic Evaluation under Different Scenarios, *Resources*

[36] Zahmatkesh S, Amesho KTT, Sillanpaa M, Wang C. (2022), Integration of renewable energy in wastewater treatment during COVID-19 pandemic: Challenges, opportunities, and progressive research trends. *Cleaner Chemical Engineering*. 2022 Sep;3:100036. doi: 10.1016/j.clce.2022.100036. Epub 2022 Jun 8. PMID: PMC9176107.

[37] Oladejo J, Shi K, Luo X, Yang G, Wu T. (2019), A Review of Sludge-to-Energy Recovery Methods. *Energies*. 12(1):60. <https://doi.org/10.3390/en12010060>

[38] Tyagi V. K. & L. Lo S. (2013), “Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, no. 71, pp. 708–728, doi: 10.1016/j.rser.2013.05.029

[39] Kumar V., Chopra A. K. & Kumar A. (2017), “A Review on Sewage Sludge (Biosolids) a Resource for Sustainable Agriculture” *Arch. Agric. Environ. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 340–347, doi: 10.26832/24566632.2017.020417.

[40] Markis F., Baudez J. C., Parthasarathy R., Slatter P., & Eshtiaghi N. (2014), “Rheological characterisation of primary and secondary sludge: Impact of solids concentration” *Chem. Eng. J.*, vol. 253, pp. 526–537, doi:10.1016/j.cej.2014.05.085.

[41] K. Curtin et al. (2011), “Wastewater Treatment Works... The Basics” *Biorheology*, vol. 5, no. May, pp. 209–214, [Online]. Available: [www.pca.state.mn.us/wqwwtp8-21](http://www.pca.state.mn.us/wqwwtp8-21).

[42] Đurđević D., Blečić P. & Jurić Ž. (2019), “Energy recovery from sewage sludge: The case study of Croatia” *Energies*, vol. 12, no. 10, doi: 10.3390/en12101927.

[43] Zsirai (2011), “Sewage sludge as renewable energy” *J. Residuals Sci. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 165–179

[44] Bianchini A., Bonfiglioli L., Pellegrini M., & Saccani C. (2016), Sewage sludge management in Europe: a critical analysis of data quality. *International Journal of Environment and Waste Management*, 18(3), 226-238.

[46] Shatir S. et al. (2017), Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges, and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 888-913. Retrieved from [mdpi.com](http://mdpi.com)

[47] Capodaglio A. G. (2020), Taking the water out of “wastewater”: An ineluctable oxymoron for urban water cycle sustainability. *Water Environment Research*, 92(12), 2030-2040.

[48] Zaharioiu A.M., Bucura F., Ionete R.E. et al. (2021), Opportunities regarding the use of technologies of energy recovery from sewage sludge. *SN Appl. Sci.* 3, 775 <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04758-3>

[49] Kacprzak M., Neczaj E., Fijałkowski K., Grobelak A., Grosser A., Worwag M., ... & Singh, B. R. (2017), Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental research*, 156, 39-46.

[50] <https://biorock.co.za/blogs/2023/3/how-can-sewage-sludge-be-used-to-produce-energy>

[51] Hu M. et al. (2022), A review on turning sewage sludge to value-added energy and materials via thermochemical conversion towards carbon neutrality. *Journal of Cleaner Production*, 379 Pt 1, 134657.

[52] [https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends\\_in\\_solid\\_waste\\_management.html](https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends_in_solid_waste_management.html)

[53] Nimita Jebaranjitham J, Selvan Christyraj JD, Prasannan A, Rajagopalan K, Chelladurai KS, Gnanaraja JKJS (2022), Current scenario of solid waste management techniques and challenges in Covid-19 - A review. *Heliyon*. 2022 Jul 2;8(7):e09855. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09855. PMID: 35800245; PMCID: PMC9249431.

[54] European Commission (2000), Directive 2000/76/EC on the incineration of waste. *Official Journal of the European Union*, L332, 91–111.

[55] European Commission, 2010, Directive 2010/75/EC on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). *Official Journal of the European Union*, L334, 17–119.

[56] Storoshchuk U., Malovanyy M., Tymchuk I., Luchyt L. (2021), Analysis of the main methods of solid waste management. *Journal Environmental Problems*. Vol. 6, No. 4. p. 238 –243. DOI: <https://doi.org/10.23939/ep2021.04.238>

[57] Mary I., Oguns O., D. P., O. Igbuku, A. O., & O., O. (2012). Assessment of Population Perception Impact on Value-Added Solid Waste Disposal in Developing Countries, a Case Study of Port Harcourt City, Nigeria. *InTech*. doi: 10.5772/29305

[58] Mukhit A. and Syafrudin S., 2018, The Importance of Integration Waste Management Aspects as a System in Good and Sustainable Waste Management, Master Program in Environmental Sciences, Graduate School of Diponegoro University, Semarang – Indonesia

[59] Kalogirou, E.N. (2017). *Waste-to-Energy Technologies and Global Applications* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315269061>

[60] Pooja Ghosh, Subhanjan Sengupta, Lakhveer Singh, Arunaditya Sahay, Chapter 8 - Life cycle assessment of waste-to-bioenergy processes: a review, Editor(s): Lakhveer Singh, Abu Yousuf, Durga Madhab Mahapatra, *Bioreactors*, Elsevier, 2020, Pages 105-122, ISBN 9780128212646, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821264-6.00008-5>.

[61] <https://www.epa.gov/smm/energy-recovery-combustion-municipal-solid-waste-msw>

[62] L. Galeotti, F. Lombardi , A. Poletti , P. Sirini , 1998, HEAVY METALS PARTITIONING IN WASTE INCINERATION, *Environmental Engineering and Renewable Energy*, Pages 349-357



[63] Sabbas T, Poletini A, Pomi R, Astrup T, Hjelmar O, Mostbauer P, Cappai G, Magel G, Salhofer S, Speiser C, Heuss-Assbichler S, Klein R, Lechner P (2003), Management of municipal solid waste incineration residues. pHOENIX Working Group on Management of MSWI Residues, Waste Manag. (1):61-88. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00161-7. PMID: 12623102.

[64] SEVEDE, 2007, Ετήσια έκθεση 2007, Παρίσι, Γαλλία

[65] Zhao Youcai (2017), Chapter Three - Heavy Metals and Recycling of Bottom Ash, Pollution Control and Resource Recovery: Municipal Solid Wastes Incineration, Butterworth-Heinemann, Pages 83-117

[66] Yang, S., Kong, Q., Zeng, D. et al. Simulation research of a counter-flow rotary kiln hazardous waste incineration system. Int J Coal Sci Technol 9, 60 (2022). <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00523-y>

[67] Hwang, H., Ro, C.-U. (2006), Single-particle characterization of municipal solid waste (MSW) ash particles using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. Atmos. Environ. 40 (16), 2873–2881. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.004>.

[68] Nikravan, M., Ramezaniapour, A.A., Maknoon, R. (2020), Study on physiochemical properties and leaching behavior of residual ash fractions from a municipal solid waste incinerator (MSWI) plant, J. Environ. Manag. 260, 110042. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110042>.

[69] Barros, R. M., Siddique, R., & Singh, M. (2012), Characterization and Utilization of Municipal Solid Waste Ash, In R. Siddique & M. Singh (Eds.), Sustainable Concrete Made with Ashes and Dust from Different Sources (pp. 93-170). Woodhead Publishing.

[70] Αλεξανδράκης Στυλιανός (2019), Περιβαλλοντική ρύπανση σε εδάφη από απόθεση τεφρών παραγόμενων από συν-καύση δημοτικών απορριμάτων, λυμάτων και αγροτικών αποβλήτων νομού Χανίων, Μ.Π.Σ. Πολυτεχνείου Κρήτης

[71] Jie Yu, Yu Qiao, Lushi Sun, Limei Jin, Wenxia Wang (2015), Chuan Ma, Detoxification of ashes from a fluidized bed waste incinerator, Chemosphere, 134 346–354.

[72] Fontes, C. M. A., & Filho, R. D. T. (2016), Environmental and Health Risks of Sewage Sludge Ash., (pp. 271-318)

[73] R.V.Silva, J.de Brito, C.J.Lynn, R.K.Dhir (2019), Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: A review, Conservation and Recycling, 140 23-35.

[74] Jakob, A., Stucki, S., Kuhn, P. (1995), Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash, Environ. Sci. Technol. 29, 2429–2436.

[75] Ατσαλάκης Κωνσταντίνος (2014), Φυτοεξυγίανση εδάφους από κάδμιο με χρήση του αλοφύτου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

[76] Παπαπολυκάρπου Ζωή (2018), Μελέτη εκχύλισης βαρέων και τοξικών μετάλλων σε καλλιεργούμενα εδάφη της Κρήτης από ιπτάμενες τέφρες αγροτικών αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

[77] Banks, C.J., Lo, H.-M. (2003), Assessing the effects of municipal solid waste incinerator bottom ash on the decomposition of biodegradable waste using a completely mixed anaerobic reactor, Waste Manage. Res. 21, 225–234.

[78] Mambeli Barros, R., Siddique, R., & Singh, M. (2012), Economic and Environmental Impact of Using MSW Ash in Construction, In R. Siddique & M. Singh (Eds.), Sustainable Concrete Made with Ashes and Dust from Different Sources (pp. 159-172). Woodhead Publishing.

[79] Dias, R. D. T., & Fontes, C. M. A. (2016), Properties and Applications of Sewage Sludge Ash., In R. Siddique & R. Belarbi (Eds.), Sustainable Concrete Made with Ashes and Dust from Different Sources (pp. 233-271). Woodhead Publishing.

[80] Siddique R. & Belarbi R. (2021), Sustainable concrete made with ashes and dust from different sources, Materials, Properties and Applications - 1st edition

[81] Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In B. J. Alloway (Ed.), Heavy Metals in Soils (pp. 11-50). Dordrecht: Springer.

[82] Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2011) Trace Elements in Soils and Plants. 4th Edition, CRC Press, Boca Raton.

[83] McBride, M.B. (1994) Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Inc., New York.

[84] Lichtfouse, Eric & Mireille, Navarrete & Debaeke, Philippe & Souchère, Véronique & Alberola, Caroline & Ménassieu, Josiane. (2009). Agronomy for Sustainable Agriculture: A Review. <http://dx.doi.org/10.1051/agro:2008054>. 29. 10.1007/978-90-481-2666-8\_1.

[85] Karlfeldt Fedje, K., Ekberg, C., Skarnemark, G., Steenari, B.-M. (2010), Removal of hazardous metals from MSW fly ash—An evaluation of ash leaching methods, J. Hazard. Mater. 173 (1), 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.094>.

[86] Elshafie, T.S. & Jacobsz, Sw & Day, Peter & Osman, Ashraf. (2019). Da Silva et al. (2019) - Field testing of piled wind turbine foundations (ARC2019).

[87] Abbà,A., Collivignarelli, M.C., Sorlini, S., Bruggi,M. (2014), On the reliability of reusing bottom ash from municipal solid waste incineration as aggregate in concrete, Compos. Part B: Eng. 58, 502–509. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.008>.

[88] Karagiannidis A., Kontogianni St., Logothetis D. (2013), Classification and categorization of treatment methods for ash generated by municipal solid waste incineration: A case for the 2 greater metropolitan regions of Greece, Waste Management, 33 363–372.

[89] Vavva Chrisanthi, Voutsas Epaminondas, Magoulas Kostis (2017), Process development for chemical stabilization of fly ash from municipal solid waste incineration, chemical engineering research and design, 125 57–71.

[90] Yue Mua, Amirhomayoun Saffarzadehb, Takayuki Shimaoka (2016), Feasibility of using natural fishbone apatite on removal of Pb from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, Procedia Environmental Sciences, 31 345 – 350

[91] Ecke, H., Sakanakura, H., Matsuto, T., Tanaka, N., Lagerkvist, A. (2000), State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan, Waste Management & Research 18 (1), 41–51

[92] Tang, P., Florea, M.V.A., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H. (2016), Application of thermally activated municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash fines as

binder substitute, Cement Concrete Compos. 70, 194–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.015>.

[93] <https://riverglennapts.com/el/combustion/205-fluidized-bed-combustion-types-and-advantages.html>

[94] Siddique, R., & Singh, M. (2011), Utilization of Municipal Solid Waste Ash in Construction, Journal of Waste Management, 31(11), 2505-2519.

[95] David A, Kellermeyer, Sheree L. Stewart, Environmental Impacts And Management Alternatives Of Municipal Waste Combustor Ash, Environ Impact Assess Rev 1989:9:223-238.

[96] Al-Rawas, A.A., Wahid Hago, A., Taha, R., Al-Kharousi, K., (2005), Use of incinerator ash as a replacement for cement and sand in cement mortars, Build. Environ. 40 (9), 1261–1266. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.10.009>.

[97] Council of the European Union, 2003. Council decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, off. J. European Commun L11 (16/01/2003), 27.