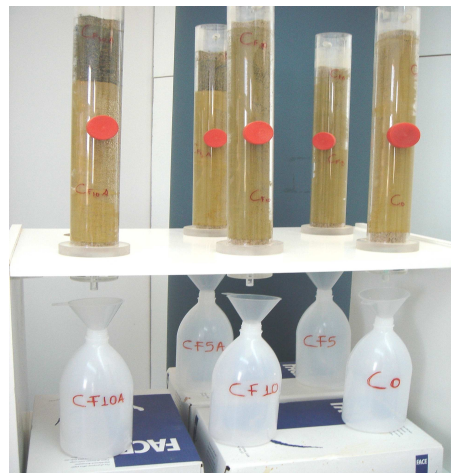


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



**«Αξιολόγηση Πρότυπων Δοκιμών Προσδιορισμού
Επικινδυνότητας και Σταθεροποίησης Αποβλήτων»**

Αλεξάνδρα Παπαμεντζελοπούλου

Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Κορνίτσας, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων)

Ζαχαρίας Αγιουτάντης, Καθηγητής

Βασίλειος Περδικάκης, Καθηγητής

Χανιά
Σεπτέμβριος, 2005

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση Πρότυπων Δοκιμών Προσδιορισμού Επικινδυνότητας και Σταθεροποίησης Αποβλήτων» εκπονήθηκε την περίοδο Μαρτίου - Σεπτεμβρίου του έτους 2005 στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για τη διαρκή καθοδήγησή του σε όλα τα στάδια της εκπόνησής της. Επίσης ευχαριστώ πολύ τους Καθηγητές Βασίλειο Περδικάτση και Ζαχαρία Αγιουτάντη, μέλη της εξεταστικής επιτροπής, που με τις εύστοχες παρατηρήσεις τους συνέβαλλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης την κα Δέσποινα Πεντάρη, για την σημαντική βοήθειά της στην πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Πετρογραφίας, όπως επίσης και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια κα Κλειώ Μανουσάκη για την διαρκή βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

- 1.1 Γενικά
- 1.2 Ανάγκη εναρμόνισης δοκιμών εκχύλισης/εξαγωγής
- 1.3 Ιστορικό
- 1.4 Κοινωνικό όφελος
- 1.5 Επιστημονικοί τομείς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

- 2.1 Εισαγωγή
- 2.2 Φυσικοί παράγοντες
 - 2.2.1 Ιδιότητες των κόκκων
 - 2.2.2 Ροή
 - 2.2.3 Βαθμός κορεσμού
 - 2.2.4 Φυσικές αλλαγές υλικών λόγω γήρανσης/εξαλλοίωσης/δημιουργίας φάσεων
 - 2.2.5 Η υπόθεση της τοπικής ισορροπίας
- 2.3 Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση
 - 2.3.1 Ισορροπία ως συνάρτηση της χημικής κινητικής
 - 2.3.2 Επίδραση του pH στη διαλυτοποίηση
 - 2.3.3 Επίδραση της συμπλοκοποίησης στη διαλυτοποίηση
 - 2.3.4 Επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διαλυτοποίηση
 - 2.3.5 Επίδραση της ρόφησης στην εκχύλιση
 - 2.3.6 Επίδραση δευτερογενών προϊόντων στην εκχύλιση
- 2.4 Συστήματα εκχύλισης
- 2.5 Δοκιμές εκχύλισης
 - 2.5.1 Κατάταξη των πειραματικών δοκιμών
 - 2.5.2 Προσδιορισμός της διαλυτότητας
 - 2.5.3 Προσδιορισμός των μηχανισμών εκχύλισης
 - 2.5.3.1 Ελεγχόμενη κίνηση εκχυλιστικού μέσου
 - 2.5.3.2 Απελευθέρωση ελεγχόμενη από την εσωτερική διάχυση
 - 2.5.3.3 Γεωχημική μοντελοποίηση

- 2.5.3.4 Πρόβλεψη της απελευθέρωσης μέσω μοντελοποίησης
- 2.5.4 Παράμετροι των δοκιμών
 - 2.5.4.1 Πρακτικές τιμές λόγου Υ/Σ
 - 2.5.4.2 pH
 - 2.5.4.3 Θερμοκρασία
 - 2.5.4.4 Εκχυλιστικό μέσο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

- 3.1 Εισαγωγή
- 3.2 Αρχικές δοκιμές ταξινόμησης υλικών με δυναμικό γένεσης ΟΑΜ
- 3.3 Δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας –αλκαλικότητας και καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας (NAPP)
 - 3.3.1 Μέγιστο δυναμικό οξύτητας (Maximum Potential Acidity)
 - 3.3.2 Ικανότητα εξουδετέρωσης οξύτητας
 - 3.3.3 Καθαρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας (ΚΔΠΑ, Net Acid Producing Potential, NAPP)
 - 3.3.4 Λόγος ANC/ MPA
 - 3.3.5 Διάγραμμα προσδιορισμού οξύτητας-αλκαλικότητας
 - 3.3.6 Δοκιμή καθαρής παραγωγής οξύτητας NAG
- 3.4 pH_{1:2} και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)_{1:2}
- 3.5 Ταξινόμηση δειγμάτων
 - 3.5.1 Υλικά που δεν παράγουν οξύτητα (NAF)
 - 3.5.2 Υλικά που είναι δυνατόν να παράγουν οξύτητα (PAF)
 - 3.5.3 Αβέβαια υλικά (UC)
- 3.6 Λεπτομερείς στατικές και κινητικές δοκιμές
 - 3.6.1 Δομική NAG διαδοχικών σταδίων
 - 3.6.2 Κινητική δοκιμή NAG
 - 3.6.3 Δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας
 - 3.6.4 Ορυκτολογικές αναλύσεις
 - 3.6.5 Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

- 4.1 Υλικά

- 4.2 Πειραματικός σχεδιασμός
 - 4.2.1 Εκχυλισιμότητα αποβλήτων - πρωτόκολλο AMIRA
 - 4.2.2 Δοκιμές σταθεροποίησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

- 5.1 Επικινδυνότητα αποβλήτων
- 5.2 Σταθεροποίηση αποβλήτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α - Γεωχημική ταξινόμηση αβέβαιων υλικών - Μελέτη περίπτωσης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – Δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – Δοκιμή Καθαρής Παραγωγής Οξύτητας NAG

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ – Δοκιμές pH_{1:2} και (EC)_{1:2}

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε - Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ – Δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας (ABCC)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των αποβλήτων θεωρείται εξαιρετικά σημαντικός και καθορίζει τις τεχνικές επεξεργασίας και τους τρόπους διάθεσής τους.

Η ανάπτυξη και χρήση πρότυπων τεχνικών εκχύλισης συγκεντρώνει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επειδή συμβάλλει στην κατανόηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς και της επικινδυνότητας των αποβλήτων όπως επίσης και στον προσδιορισμό των παραμέτρων που τις επηρεάζουν, ειδικότερα όταν αυτά έχουν αποτεθεί χωρίς ιδιαίτερη μέριμνα σε διάφορες περιοχές και υπόκεινται στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες εκχύλισης οι οποίες λόγω της διαφορετικής στρατηγικής που ακολουθούν και της διαφορετικής νομοθεσίας που υπάρχει σε κάθε χώρα προκαλούν σύγχυση τόσο στους ερευνητικούς όσο και στους υπόλοιπους ενδιαφερόμενους φορείς ως προς τον καθορισμό της επικινδυνότητας ενός συγκεκριμένου αποβλήτου. Καθίσταται συνεπώς αναγκαία η ανάπτυξη μιας γενικά κοινά αποδεκτής μεθοδολογικής προσέγγισης σε διεθνές επίπεδο χρησιμοποιώντας πρότυπες μεθόδους έτσι ώστε να καθιερωθεί κοινή στρατηγική όσον αφορά στον προσδιορισμό της επικινδυνότητας των αποβλήτων και στη σύγκριση διαφόρων τύπων αποβλήτων τα οποία έχουν αποτεθεί σε περιοχές με παρόμοιες ή διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η μελέτη προσδιορισμού της εκχυλισιμότητας και συνεπώς της επικινδυνότητας των μικτών θειούχων αποβλήτων έγινε με βάση το Αυστραλιανό πρωτόκολλο AMIRA, το οποίο προσομοιάζει επιταχυνόμενες συνθήκες οξείδωσης των αποβλήτων. Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε πορσελάνινα χωνιά Buchner και τα απόβλητα υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους υγρασίας- ξηρασίας με χρήση απιονισμένου νερού και προσομοιωμένης όξινης βροχής. Η ανάλυση των παραγομένων εκχυλισμάτων περιελάμβανε μέτρηση του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των κυριότερων επικίνδυνων ρυπαντών. Από τις δοκιμές αυτές προέκυψε ότι τα συγκεκριμένα απόβλητα, παρά το γεγονός ότι έχουν αποτεθεί στο περιβάλλον για μεγάλη χρονική περίοδο, άνω των 10 ετών, παρουσιάζουν σημαντική επικινδυνότητα, όπως προκύπτει από την ποιότητα των παραγομένων αποβλήτων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σταθεροποίησης των μικτών θειούχων αποβλήτων της περιοχής Bor της Σερβίας σε εργαστηριακές στήλες. Τα απόβλητα αναμίχθηκαν με 5% και 10% κ. β. ιπτάμενη τέφρα είτε σε όλη τη μάζα τους είτε στο ανώτερο τμήμα τους και υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους υγρασίας-ξηρασίας με χρήση απιονισμένου νερού. Από την ανάλυση των παραγομένων εκχυλισμάτων προκύπτει ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να συμβάλλει, υπό προϋποθέσεις, στη σταθεροποίηση των αποβλήτων και στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος στις περιοχές διάθεσης. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές συμβάλλει επίσης στην αξιοποίηση ενός αποβλήτου το οποίο παράγεται σε μεγάλες ποσότητες σε πολλές χώρες και κατά κύριο λόγο αποτίθεται σε σωρούς προκαλώντας σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Γενικά περί δοκιμών εκχύλισης

Τα κεφάλαια 1 και 2 αποτελούν αποσπάσματα από το βιβλίο “Harmonization of Leaching/Extraction tests”. Πρόκειται για το αποτέλεσμα μιας συλλογικής προσπάθειας ερευνητών με θέμα τις δοκιμές εκχύλισης το οποίο εκδόθηκε τον Ιούνιο του 1995. Το βιβλίο αυτό αποτέλεσε το θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο διεξήχθη η παρούσα διπλωματική εργασία.

1.1. Γενικά

Η χρήση τεχνικών εκχύλισης αυξάνεται συνεχώς σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία, όπως για παράδειγμα στην επεξεργασία, διάθεση και αποτέφρωση αποβλήτων, στην καύση αποβλήτων καυσίμων, στον καθαρισμό εδαφών και στην επαναχρησιμοποίηση του καθαρού εδάφους, στην επεξεργασία ιλύων, στη χρήση compost που παράγεται από διαφορετικές πηγές και στη χρήση δευτερογενών δομικών υλικών σε κατασκευές.

Οι παράμετροι που προσδιορίζονται και επηρεάζουν την διαλυτοποίηση ρυπαντών από υλικά ή μήτρες και καθορίζουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά περίπτωση είναι το pH, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, η συμπλοκοποίηση, η περιεκτικότητα των υλικών σε οργανικό υλικό, η προσρόφηση κ.λπ.

Αυτές οι τεχνικές εκχύλισης και εξαγωγής μπορούν να καθορισθούν για κάθε συγκεκριμένη χρήση π.χ. κάθε δοκιμή που εφαρμόζεται σε μια συγκεκριμένη μήτρα μπορεί να αντιστοιχεί σε μια καλά καθορισμένη χημική διεργασία, η οποία μπορεί ή δεν μπορεί να τυποποιηθεί (π.χ. από τον Οργανισμό Ενεργειακής Έρευνας της Ολλανδίας, CEN ή από τον Διεθνή Οργανισμό Δημιουργίας Προτύπων, ISO). Σε πολλές περιπτώσεις εφαρμόζονται διαφορετικές δοκιμές σε παρόμοιους τύπους υλικών (ή μητρών) με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις παραμέτρους αποδείχθηκε ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να εναρμονιστούν οι δοκιμές εκχύλισης που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές μήτρες και να επιβεβαιωθεί η χρήση των υπάρχουσών δοκιμών με άλλους τεχνικούς. Η περαιτέρω ανάπτυξη μιας ακόμα ευρύτερης ποικιλίας δοκιμών για διαφορετικές μήτρες είναι ουσιαστικά ανεπιθύμητη από ρυθμιστική και νομοθετική άποψη για τη βιομηχανία εξ αιτίας των κινδύνων μη αποδοχής των δεδομένων από χώρα σε χώρα. Η σαφήνεια κατά τη διάρκεια χρήσης των δοκιμών θεωρείται εξαιρετικά σημαντική για τις σχέσεις παραγωγών - καταναλωτών. Στους κανονισμούς των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αναφορικά με διάθεση, επαναχρησιμοποίηση ή μεταφορά υλικών, δεν είναι πάντα σαφή τα όρια μεταξύ των επιστημονικών τομέων και η κατάσταση μπορεί να γίνει περισσότερο πολύπλοκη από τις διαφορετικές απαιτήσεις της κάθε δοκιμής. Ένα υλικό μπορεί να θεωρείται ως απόβλητο σε μια περίπτωση ή ως ένα χρήσιμο δευτερογενές υλικό σε μια άλλη.

Όσον αφορά στα εθνικά προγράμματα οι δοκιμές εκχύλισης πρέπει να είναι συμβατές με την εθνική νομοθεσία. Στις τεχνικές επιτροπές CEN και ISO οι δοκιμές εκχύλισης είναι τυποποιημένες. Διαφορετικές ομάδες επιστημόνων (ειδικών σε εδάφη, ιζήματα, απόβλητα και κατασκευές) πρέπει να αποτιμούν τα πρωτόκολλα εκχύλισης που έχουν

παραπλήσιους στόχους χωρίς να λαμβάνονται υπόψη αντικρουόμενες πληροφορίες που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία πολλών ελαφρώς διαφορετικών πρωτοκόλλων. Η λειτουργικά καθορισμένη φύση των περισσότερων από τις υπάρχουσες δοκιμές εκχύλισης εμποδίζει τη σύγκριση των αναλυτικών δεδομένων, ελαχιστοποιεί τις πιθανότητες ερμηνείας των αποτελεσμάτων και δημιουργεί προβλήματα όταν απαιτείται η τυποποίηση όλων αυτών των δοκιμών σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Μια σημαντική πτυχή που πρέπει να διερευνηθεί επομένως, είναι ο προσδιορισμός εκείνων των ιδιοτήτων των υλικών που καθορίζονται από διαφορετικές μεθόδους όπως επίσης και ο καθορισμός της συσχέτισης των διαφορετικών τεχνικών. Στα πλαίσια του Προγράμματος Μετρήσεων & Δοκιμών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, τα τελευταία 15 έτη είναι υπό συζήτηση διαφορετικά έργα που αφορούν τις μεθόδους εξαγωγής και εκχύλισης για διαφορετικές μήτρες με στόχο την τυποποίησή τους όσον αφορά αναλύσεις εδαφών, ιζημάτων και αποβλήτων (Ure 1993, van der Sloot 1995) και παραγωγή πιστοποιημένων υλικών αναφοράς σε σχέση με την περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων που μπορούν να διαλυτοποιηθούν, π.χ. από εδάφη και ιζήματα (Ure 1993, Quevauviller 1996 και 1995).

Το ενδεχόμενο πρόβλημα που προκύπτει απ' την εκτεταμένη χρήση δοκιμών εκχύλισης σε διάφορους τομείς έχει ήδη αναγνωρισθεί εδώ και αρκετά χρόνια και ήταν το αντικείμενο συζήτησης της συνεδρίασης που έλαβε χώρα στη DG XII M&T (Directorate General XII for Measurement and Testing) στις 14 Ιανουαρίου 1994 στις Βρυξέλλες. Αναφορικά με την Εναρμόνιση των Δοκιμών Εκχύλισης / Εξαγωγής για την Περιβαλλοντική Εκτίμηση του Κινδύνου, τονίστηκαν οι επιστημονικές πτυχές της εναρμόνισης των δοκιμών αυτών (BCR 1994). Στις 4 Φεβρουαρίου 1994 πραγματοποιήθηκε από την CEN TC 292 στο Λονδίνο συνεδρίαση των επιτροπών ISO και CEN για συντονισμό των δοκιμών εκχύλισης και για συνεργασία με στόχο την τυποποίησή τους παρά τις ανησυχίες που εκφράστηκαν σε διάφορα διαδικαστικά θέματα και θέματα πολιτικής τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν σύγχυση σε τεχνικά ζητήματα (CEN TC/292 1994). Συνεπώς, θεωρείται σημαντικό οι πολιτικοί να αναγνωρίζουν την λογική των πρωτοκόλλων των δοκιμών εκχύλισης, ενώ οι επιστήμονες θα πρέπει να είναι προσεκτικοί σε πρακτικά και νομικά θέματα κατά τη διάρκεια αυτών των ρυθμιστικών εργασιών. Το πρώτο βήμα για την εναρμόνιση των δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής έγινε σε μια συνάντηση εργασίας που διοργανώθηκε μετά το συνέδριο WASCON το 1993. Τα αποτελέσματα της συνάντησης αυτής έχουν δημοσιευθεί σε ειδική έκδοση του περιοδικού Science of the Total Environment (1996).

Για τη διευκόλυνση της ανάπτυξης μιας γενικής προσέγγισης όσον αφορά στις δοκιμές εκχύλισης, απαιτούνται συμβουλές ειδικών που δραστηριοποιούνται σε διαφορετικά πεδία ώστε να ανταλλάγουν πληροφορίες και να καθοριστούν τα προβλήματα κάθε τομέα. Στη συνέχεια πρέπει να καθιερωθεί κοινή στρατηγική για τη χρήση / επικύρωση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων τους ώστε να αποτιμηθούν και να βελτιστοποιηθούν οι περιβαλλοντικές ιδιότητες των υλικών σε ένα πλήθος εφαρμογών.

Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος M&T της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ένα δίκτυο εμπειρογνομόνων στους τομείς της επεξεργασίας και διάθεσης αποβλήτων, του καθαρισμού εδαφών, της χρήσης εδαφών και δομικών υλικών ώστε να αρχίσει η ανταλλαγή πληροφοριών και να καθορισθεί μια κοινά αποδεκτή προσέγγιση ή τουλάχιστον να υπάρξει σύνδεση των εξελίξεων έτσι ώστε τα

αποτελέσματα από ένα πεδίο να μπορούν να συνδεθούν με τα αποτελέσματα από ένα άλλο. Για ειδικά θέματα πάνω στις δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν συνεδριάσεις επιλεγμένων εμπειρογνομόνων ώστε να συζητηθούν τα σχετικά θέματα, να διατυπωθούν προτάσεις για την εφαρμογή και αξιολόγηση της εκχύλισης και να καθορισθούν οι απαιτούμενες ερευνητικές ανάγκες για την επίλυσή τους. Για την κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση, απαιτούνται περισσότερο ουσιαστικές και απόλυτα καθορισμένες δοκιμές.

1.2. Ανάγκη εναρμόνισης δοκιμών εκχύλισης/ εξαγωγής

Το δίκτυο που δημιουργήθηκε για την εναρμόνιση των δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής είχε ως στόχους:

- να εναρμονίσει τις προσεγγίσεις όσον αφορά στις υπάρχουσες και υπό ανάπτυξη δοκιμές για εδάφη, ιζήματα, ιλύες, απόβλητα, σταθεροποιημένα απόβλητα και δομικά υλικά
- να ανταλλάξει πληροφορίες μεταξύ διαφορετικών πεδίων και να οριοθετήσει τα προβλήματα σε συγκεκριμένες περιοχές
- να διευκολύνει την ανάπτυξη μιας γενικής προσέγγισης όσον αφορά τις δοκιμές εκχύλισης, μέσω εντατικών συσκέψεων των ειδικών που εργάζονται σε διαφορετικά πεδία. Από την αξιολόγηση των αναγκών στα συγκεκριμένα πεδία, να γίνει προσπάθεια ώστε να χαραχθεί μια κοινή στρατηγική για τη χρήση /επικύρωση και ερμηνεία των δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής ώστε να αποτιμηθούν και να βελτιστοποιηθούν οι περιβαλλοντικές ιδιότητες των υλικών σε διάφορες εφαρμογές. Αυτό θα οδηγήσει τουλάχιστον σε διασύνδεση των δοκιμών εκχύλισης /εξαγωγής σε διαφορετικούς τομείς ώστε τα αποτελέσματα του ενός τομέα να μπορούν να συσχετισθούν με εκείνα άλλων τομέων.
- να οργανώσει ένα δίκτυο εμπειρογνομόνων στους τομείς επεξεργασίας και διάθεσης αποβλήτων, καθαρισμού εδαφών, χρήσης εδαφών και δομικών υλικών και να συμβάλλει στη γνωστοποίηση των πληροφοριών
- να διατυπώσει προτάσεις για την εφαρμογή γενικότερων εφαρμόσιμων προσεγγίσεων για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της εκχύλισης σε διαφορετικούς τομείς και για να καθορίσει την απαιτούμενη έρευνα για επίλυση διαφόρων θεμάτων

Στα πλαίσια του προγράμματος αυτού έγιναν συνεδριάσεις των εμπειρογνομόνων που επιλέχθηκαν για την εναρμόνιση των δοκιμών εκχύλισης σύμφωνα με τα ακόλουθα κριτήρια:

- επαρκής αντιπροσώπευση των διαφορετικών τομέων ειδίκευσης
- πείρα στην ανάπτυξη των δοκιμών
- ισορροπημένη αντιπροσώπευση των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης
- ευρεία κάλυψη των δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής
- συμμετοχή σε εργασίες τυποποίησης

Είναι γενικά αποδεκτό ότι υπάρχει τεράστιο ενδιαφέρον για τα θέματα εναρμόνισης από τη βιομηχανία, τις τεχνικές επιτροπές τυποποίησης, την ερευνητική κοινότητα, τις

κυβερνητικές και τοπικές αρχές. Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκε βάση δεδομένων των ενδιαφερόμενων φορέων ώστε να διευκολυνθεί η γνωστοποίηση των πληροφοριών μέσω της δημοσίευσης ενημερωτικών δελτίων, τα οποία παρέχουν στην ομάδα συντονισμού τις σχετικές πληροφορίες για τα θέματα εναρμόνισης.

Αν και η δειγματοληψία όπως επίσης και η ανάλυση των εκχυλισμάτων θεωρούνται σημαντικές παράμετροι κατά την εκχύλιση, αυτές οι πτυχές δεν είχαν υψηλή προτεραιότητα στο συγκεκριμένο πρόγραμμα. Επιπλέον τονίζεται ότι έμφαση δόθηκε στα ανόργανα συστατικά παρά το γεγονός ότι οι οργανικοί ρυπαντές είναι πολύ σημαντικοί σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία. Η εκχύλιση οργανικών ρυπαντών όπως επίσης και ραδιονουκλιδίων, η οποία σε γενικές γραμμές διέπεται από παραπλήσιες με τους ανόργανους ρυπαντές αντιδράσεις και φυσικο-χημικές αρχές μεταφοράς, θα εξετασθεί ξεχωριστά στο μέλλον.

1.3. Ιστορικό

Κατά την υλοποίηση του προγράμματος Μετρήσεων και Δοκιμών της Γενικής Διεύθυνσης ΧΠ υλοποιήθηκαν έργα στον τομέα της εκχύλισης εδαφών (Ure 1993, Quevaunviller 1995), σταθεροποιημένων αποβλήτων (van der Sloot 1995) και δομικών υλικών και οι σχετικές εξελίξεις παρουσιάστηκαν από τους Quevaunviller και Maier (1994). Ως άμεσο επακόλουθο των συνεδριάσεων στις Βρυξέλλες και στο Λονδίνο (BCR 1994, CEN TC/292 το 1994) διοργανώθηκε στις 3 Ιουνίου 1994 στο Μάαστριχτ συνεδρίαση αμέσως μετά από το δεύτερο συνέδριο WASCON (Science of the Total Environment 1996), και δημιουργήθηκε το Δίκτυο Εναρμόνισης των Δοκιμών Εκχύλισης/Εξαγωγής (Network newsletters 1,2&3). Στο δίκτυο συμμετείχαν περισσότεροι από 350 συμμετέχοντες από διαφορετικούς τομείς όπως: ρυπασμένων εδαφών, ιλύων, compost, αποβλήτων, σταθεροποιημένων αποβλήτων, δομικών υλικών, σωλήνων πόσιμου νερού και επεξεργασμένης ξυλείας ενώ αντιπροσωπεύονταν ρυθμιστικοί οργανισμοί, τοπικές και εθνικές αρχές, ο κλάδος της βιομηχανίας, οργανισμοί τυποποίησης και ερευνητικοί φορείς. Οι συζητήσεις κατά τη διάρκεια της ειδικής συνεδρίασης που πραγματοποιήθηκε στο Παρίσι (1 και 2 Ιουνίου 1995) οδήγησαν σε μερικά σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τις ομοιότητες των δοκιμών σε διαφορετικούς αντιπροσωπευτικούς τομείς (Network newsletters 1&2). Σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές δοκιμές εκχύλισης, από τις οποίες μόνο μερικές χρησιμοποιούνται για ρυθμιστικούς σκοπούς (Wallis 1992). Το γεγονός όμως ότι διαφορετικές μέθοδοι δίδουν διαφορετικά αποτελέσματα αποτελεί σημαντική αιτία σύγχυσης γιατί τα αποτελέσματα αυτά δεν μπορούν να αξιολογηθούν σωστά και συνεπώς υπάρχει κίνδυνος να εξαχθούν λανθασμένα συμπεράσματα.

Αναφέρεται γενικά ότι οι δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου έχουν γενικά περιορισμένη χρήση όσον αφορά στην κατανόηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς υλικών και στην αποτίμηση των ιδιοτήτων των υλικών. Συνεπώς, η CEN TC 292 πρότεινε τρία επίπεδα δοκιμών: δοκιμές χαρακτηρισμού που εστιάζονται στην κατανόηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των υλικών κατά την εκχύλιση και το προσδιορισμό των παραμέτρων που την επηρεάζουν, δοκιμές συμμόρφωσης για ρυθμιστικό έλεγχο όταν τα χαρακτηριστικά ενός αξιολογημένου υλικού έχουν καθορισθεί, και δοκιμές επί τόπου επιβεβαίωσης που εφαρμόζονται ως ένα γρήγορο μέσο ελέγχου ώστε να πιστοποιηθεί εάν το υλικό ανταποκρίνεται στις προδιαγραφές.

Μελέτες της συμπεριφοράς των υλικών κατά την εκχύλιση αποδεικνύουν ότι η απελευθέρωση (διαλυτοποίηση) στοιχείων επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Παρά την πολυπλοκότητα της διεργασίας, υπάρχουν πολλές ομοιότητες στις ιδιότητες των υλικών όπως επίσης και κατά την εκχύλιση συστατικών από διαφορετικές μήτρες (van der Sloot 1995 & 1991). Στη σειρά συνεδρίων WASCON το θέμα του τύπου των δοκιμών αναπτύχθηκε εκτενώς. Σε μελέτη των υπολειμμάτων αποτέφρωσης στερεών οικιακών αποβλήτων της Διεθνούς Ομάδας Εργασίας Τέφρας, η οποία σχετίζεται με την Διεθνή Υπηρεσία Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), έγινε εκτενής αποτίμηση των διαφορετικών διαδικασιών (Chandler 1989-1994), ενώ σε εθνικό επίπεδο άρχισαν να αναπτύσσονται τυποποιημένες μέθοδοι σε διάφορες χώρες (π.χ. AFNOR - Γαλλία, NNI - Ολλανδία, Nordtest - Σκανδιναβικές χώρες, κ.λπ.).

Μια σχετικά πρόσφατη εξέλιξη αφορά στη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των υλικών κατά την εκχύλιση μέσω της μοντελοποίησης της συμπεριφοράς των χημικών ενώσεων ενός συστήματος (Comans 1993) όπως επίσης και στη μοντελοποίηση των ποσοστών απελευθέρωσης διαφόρων συστατικών ώστε να διευκολυνθεί η πρόβλεψη της μακροπρόθεσμης απελευθέρωσης ρυπαντών χρησιμοποιώντας ένα δεδομένο σενάριο χρήσης ή διάθεσης υλικών (van der Sloot 1995, Leeds). Η 6^η ομάδα εργασίας της CEN TC 292 εξέτασε μακροπρόθεσμα τη συμπεριφορά των υλικών κατά την εκχύλιση, αξιολογώντας σαφώς καθορισμένα σενάρια, με αποτέλεσμα να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στη μοντελοποίηση.

Το δίκτυο για την εναρμόνιση των δοκιμών εκχύλισης/εξαγωγής συνέβαλε στη διάχυση των πληροφοριών στα πολυάριθμα εργαστήρια της Ευρώπης που χρησιμοποιούν αυτές τις δοκιμές. Αυτό θα οδηγήσει σε σωστότερη επιλογή δοκιμών για διάφορους σκοπούς, εναρμόνιση των δοκιμών και της χρήσης τους και περισσότερο ομοιόμορφη παρουσίαση των αποτελεσμάτων ώστε να επιτυγχάνεται ευκολότερη σύγκρισή τους, καλύτερη χρήση των πόρων και τελικά τυποποίησή τους.

Οι δοκιμές εκχύλισης/εξαγωγής τροποποιούνται και αναπτύσσονται λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη για αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διαφόρων υλικών σε διαφορετικούς τομείς. Ανησυχία προκύπτει από το γεγονός ότι ο μεγάλος αριθμός των δοκιμών που υπάρχει δημιουργεί περισσότερη σύγχυση σε σύγκριση με τα προβλήματα που επιλύει. Τέτοιες συγκρίσεις που βοηθούν στην εναρμόνιση έχουν γίνει σε περιορισμένη κλίμακα (van der Sloot 1991 & 1995).

1.4. Κοινωνικό όφελος

Στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα απαιτείται συνέπεια και αξιοπιστία όσον αφορά στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υλικών έτσι ώστε να μπορούν να λαμβάνονται αποφάσεις σχετικά με τη χρήση, την επεξεργασία ή τη διάθεση ρυπασμένων εδαφών, ιλύων από καθαρισμό λυμάτων, ιζημάτων, compost, βιομηχανικών παραπροϊόντων (που θεωρούνταν στο παρελθόν απόβλητα) και δομικών υλικών. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, οι δοκιμές εκχύλισης/εξαγωγής διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στον καθορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Για την αξιολόγηση του μεγάλου αριθμού των μεθόδων επεξεργασίας και των σεναρίων χρήσης, θεωρείται ουσιαστικό τα δεδομένα των δοκιμών εκχύλισης να μπορούν να συγκριθούν ώστε να προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στις βελτιώσεις της περιβαλλοντικής απόδοσης υλικών μετά από επεξεργασία.

Οι δυνατότητες για ανακύκλωση/ επαναχρησιμοποίηση και πιθανή επεξεργασία υλικών αυξάνονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση, π.χ. σημαντικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα. Επιπλέον τα στερεά υπολείμματα των αποτεφρωτήρων στερεών οικιακών αποβλήτων χρησιμοποιούνται σε αυξανόμενες ποσότητες για την κατασκευή βάσεων οδών. Οι βιομηχανικές σκωρίες χρησιμοποιούνται σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες σε κατασκευές παράκτιας προστασίας. Η ΕΕ χρηματοδοτεί μελέτες των μεταλλουργικών βιομηχανιών ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα των αποβλήτων τους και να μπορούν για παράδειγμα οι σκωρίες που παράγονται από διάφορα στάδια παραγωγής να χρησιμοποιηθούν σε άλλες χρήσεις. Το οικονομικό όφελος μιας τέτοιας αξιοποίησης δευτερογενών υλικών είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι συμβάλει στην προστασία των φυσικών πόρων και περιορίζει την αύξηση των δαπανών διάθεσης των αποβλήτων. Η χρήση διαφορετικών δοκιμών μπορεί να προκαλέσει σύγχυση και αβεβαιότητα, η οποία μπορεί να καθυστερήσει την πιθανή επαναχρησιμοποίηση των υλικών. Τέτοιες καθυστερήσεις έχουν αρνητικές οικονομικές επιπτώσεις δεδομένου ότι τα απόβλητα με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης πρέπει να αποθηκεύονται για όσο χρόνο διαρκεί η σύγχυση.

Σε αλληλο-επικαλυπτόμενους ή σχετικούς τομείς μπορεί να προκύψει σύγχυση από το γεγονός ότι με βάση ένα σενάριο ένα υλικό θεωρείται παραδειγματος χάριν ως γεωργικό έδαφος και με βάση ένα άλλο ως απόβλητο ή ρυπασμένο έδαφος. Η ερώτηση που τίθεται στην περίπτωση αυτή αφορά στο είδος των δοκιμών, τις εδαφολογικές δοκιμές ή τις δοκιμές αποβλήτων που είναι απαραίτητες για να αξιολογήσουν το υλικό προς επαναχρησιμοποίηση. Εάν διευκρινισθεί η σχέση μεταξύ των δοκιμών που χρησιμοποιούνται σε διαφορετικούς τομείς, αυτή η σύγχυση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ή να εξαλειφθεί.

Κατά τα επόμενα χρόνια, αναμένεται να αυξηθεί αισθητά η αγορά που σχετίζεται με θέματα ακινητοποίησης ρυπαντών σε απόβλητα και με προϊόντα που παράγονται από απόβλητα μέσω στερεοποίησης/ σταθεροποίησης ώστε να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ο καθαρισμός ρυπασμένων εδαφών έχει εγείρει ερωτήσεις σχετικές με τις ιδιότητες του καθαρισμένου εδάφους και τις πιθανές χρήσεις του. Πριν την αποδοχή αποβλήτων προς διάθεση κρίνονται απαραίτητες περιπλοκότερες διαδικασίες αξιολόγησης ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι μακροπρόθεσμες δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σε γεωργικές εφαρμογές απαιτούνται πληροφορίες ώστε να αξιολογηθεί η σχέση μεταξύ των μεθόδων εδαφολογικής επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ανάπτυξης των φυτών. Συνεπώς θεωρείται απαραίτητη μια κατάλληλη αξιολόγηση αυτών των μεθόδων και των επακόλουθων περιβαλλοντικών επιπτώσεων παράλληλα με μια αξιολόγηση κόστους - οφέλους. Επομένως απαιτούνται δοκιμές ώστε να αξιολογήσουν τους κινδύνους και τα οφέλη και να καθοδηγήσουν τη βιομηχανία και τους φορείς στην εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων χρησιμοποίησης και διάθεσης αποβλήτων.

Η ανάπτυξη ενός μεγάλου φάσματος ανεξάρτητων δοκιμών για διαφορετικές κατηγορίες υλικών συνήθως δημιουργεί μια κατάσταση που χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος και δύσκολα μπορεί να διαχειρισθεί. Συνεπώς, η ανάπτυξη και η τυποποίηση μεθόδων σε διεθνές επίπεδο απαιτεί τη συνεργασία πολλών ανθρώπων και είναι δαπανηρή. Η τυποποίηση των δοκιμών είναι περισσότερο δαπανηρή όταν υπάρχει έλλειψη σύγκρισης σε επικαλυπτόμενους ή σχετικούς τομείς χωρίς σαφώς καθορισμένα όρια μεταξύ τους, π.χ. όπως προαναφέρθηκε μεταξύ εδάφους και ρυπασμένου εδάφους

και μεταξύ δομικών υλικών και προϊόντων που προκύπτουν από σταθεροποίηση αποβλήτων. Η συνεργασία μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με την ανάπτυξη δοκιμών θα μπορέσει να αποτρέψει τέτοιες συγχύσεις και θα οδηγήσει σε μια ολοκληρωμένη προσέγγιση όσον αφορά στην εκχύλιση. Είναι δύσκολο να υπολογισθεί η εξοικονόμηση που θα έχει επιτευχθεί σε χρόνο και χρήμα για κάθε περίπτωση όταν αποφεύγεται η συνεχής σύγχυση στην ερμηνεία των δεδομένων των δοκιμών, αλλά είναι αναμφισβήτητο ότι θα υπάρξουν σημαντικά οικονομικά οφέλη.

Η εναρμόνιση αυτή είναι σχετική με τις αρχές της ΕΕ που είναι αρμόδιες για τη σύνταξη κανονισμών. Όσον αφορά στη βιομηχανία, αναμένεται να καθορίσει μια καλύτερη βάση όσο αφορά τη λήψη αποφάσεων μέσω της καλύτερης κατανόησης των παραγόντων που ελέγχουν τη χημική απελευθέρωση ρυπαντών. Για το ευρύ κοινό η σαφήνεια στην αξιολόγηση των μακροπρόθεσμων κινδύνων θα βοηθήσει στη διαμόρφωση της δημόσιας αντίληψης όσον αφορά στην αποδοχή των διαφόρων μεθόδων σε αντίθεση με τη υποψία που προκαλείται από τη σύγχυση στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

1.5. Επιστημονικοί τομείς

Τα υλικά για τα οποία απαιτείται εναρμόνιση των δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Υλικά για τα οποία απαιτείται εναρμόνιση δοκιμών εκχύλισης
(Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995)

Απόβλητα	Εδάφη	Ιζήματα	Ιλύες	Δομικά υλικά
Σωροί αποβλήτων	Φυσικό έδαφος	Φυσικά ιζήματα	Βιομηχανικές ιλύες	Σκυρόδεμα
Σταθεροποιημένα απόβλητα	Ρυπασμένο έδαφος	Ιλύες βυθοκόρου	Ιλύες καθαρισμού λυμάτων	Αδρανή υλικά
Χημικά απόβλητα	Compost		Ιλύες κατεργασίας ύδατος	Τούβλα
Αδρανή απόβλητα				Συνθετικά υλικά
Υαλοποιημένα απόβλητα				Πλακίδια
				Επεξεργασμένη ξυλεία
				Σωλήνες πόσιμου νερού

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η αρχική κατανομή των χωρών που αρχικά συμμετείχαν στις διαδικασίες εναρμόνισης, ενώ στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά συμμετοχής ανάλογα με τους τομείς εξειδίκευσης, τον τύπο του οργανισμού και την κατηγορία ανάπτυξης / χρήσης των δοκιμών.



Σχήμα 1.1. Αρχική κατανομή των χωρών που συμμετείχαν σε θέματα εναρμόνισης (Harmonization of Leaching/Extraction tests. Paris, 1995)

Πίνακας 1.2 Κατανομή συμμετεχόντων φορέων
(Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995)

Τομέας εξειδίκευσης	%	Τύπος οργανισμού:	%	Τύπος χρήσης /ανάπτυξης δοκιμών	%
Εδάφη	10	Βιομηχανία	13	Ανάπτυξη (έρευνα)	31
Ρυπασμένα εδάφη	17	Οργανισμοί τυποποίησης	2	Ρυθμιστική εφαρμογή	27
Ιζήματα	7	Έρευνα	48	Αξιολόγηση / ερμηνεία αποτελεσμάτων	13
Ιλύες	8	Εμπορικά εργαστήρια	13	Καθορισμός ορίων	29
Compost	4	Κυβερνητικοί Οργανισμοί	24		
Απόβλητα	18				
Σταθεροποιημένα απόβλητα	12				
Αδρανή δομικά υλικά	10				
Μονολιθικά δομικά υλικά	8				
Σωλήνες πόσιμου νερού	4				
Επεξεργασμένη ξύλεια	2				

Όπως αναμένεται και εύκολα προκύπτει από τον ανωτέρω πίνακα οι ερευνητικοί οργανισμοί αντιπροσωπεύονται με πολύ υψηλό ποσοστό (48%)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Γενικές αρχές εκχύλισης και εξαγωγής υλικών

2.1. Εισαγωγή

Όταν στερεά υλικά έρχονται σε επαφή με διαλύματα μερικά συστατικά τους αναμένεται να διαλυτοποιηθούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός διαλυτοποίησης των μεμονωμένων συστατικών δημιουργεί το εκχύλισμα το οποίο παρουσιάζει ενδιαφέρον για διαφορετικούς λόγους. Η εκχύλιση των υλικών μπορεί να λάβει χώρα στο πεδίο λόγω της έκθεσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια δοκιμών εκχύλισης σε στήλες, ή δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής ενός σταδίου. Οι δοκιμές εκχύλισης / εξαγωγής πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν την κατάσταση έκθεσης στο πεδίο. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό διαλυτοποίησης των συστατικών ενός υλικού ή εν γένει μιας μήτρας. Αυτοί μπορούν να ομαδοποιηθούν σε φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς. Οι τελευταίοι περιλαμβάνουν κυρίως χημικούς παράγοντες όπως η επίδραση του pH, η παραγωγή διαλυμένου υλικού ή η δημιουργία αναγωγικών συνθηκών.

Οι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι:

- το μέγεθος των κόκκων, επειδή η εκχύλιση επηρεάζεται από την εκτιθέμενη επιφάνεια
- η ομοιογένεια ή ετερογένεια της στερεάς μήτρας όσον αφορά διάφορες ορυκτές φάσεις
- η χρονική διάρκεια της έκθεσης
- ο ρυθμός ροής του εκχυλιστικού μέσου
- η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης
- το πορώδες της στερεάς μήτρας
- η διαπερατότητα της μήτρας κατά τη διάρκεια των δοκιμών ή σε συνθήκες πεδίου
- οι υδρογεωλογικές συνθήκες

Οι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι:

- η ισορροπία ή η κινητική της απελευθέρωσης συστατικών
- η εκχυλισιμότητα των συστατικών
- το pH του υλικού ή αυτό το οποίο καθορίζεται από το περιβάλλον (π.χ επίδραση CO₂)
- η πιθανή συμπλοκοποίηση με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις
- οι συνθήκες οξειδοαναγωγής που καθορίζονται από το περιβάλλον έκθεσης
- οι διεργασίες προσρόφησης

- οι βιολογικοί παράγοντες λόγω παρουσίας οργανικού υλικού που επηρεάζουν το pH, την οξειδοαναγωγή και την συμπλοκοποίηση

Οι βιολογικοί παράγοντες συνήθως δεν μελετώνται ξεχωριστά αλλά περιλαμβάνονται στη μελέτη των χημικών παραγόντων.

2.2. Φυσικοί παράγοντες

Οι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο επαφής του υγρού και του στερεού υλικού. Αυτό δεν μπορεί να εξεταστεί χωριστά από τις συνθήκες στις οποίες υποβάλλεται το υλικό κατά την εκχύλιση, είτε στο πεδίο είτε σε μια εργαστηριακή δοκιμή. Παραδείγματα διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης περιλαμβάνουν φυσικό έδαφος που εκτίθεται στη διήθηση του νερού της βροχής, συμπαγές τοίχιο που εκτίθεται σε θαλασσινό νερό, απελευθέρωση ιόντων από ίζημα στην υπερκείμενη υδατική στήλη ή απόβλητα που εκτίθενται στη διείσδυση νερού της βροχής.

Ο τελικός σκοπός μιας διεργασίας μπορεί να περιλαμβάνει τη μακροπρόθεσμη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των εδαφών, των ιζημάτων και των αποβλήτων που απορρίπτονται, επεξεργάζονται ή χρησιμοποιούνται. Τα δεδομένα αυτά δεν μπορούν εύκολα να προκύψουν από πειράματα σε ρεαλιστικά χρονικά πλαίσια. Ο συνδυασμός μοντελοποίησης και επιταχυνόμενης εκχύλισης σε αντιδραστήρες ενός σταδίου ή σε στήλες μπορεί να βοηθήσει στην προσομοίωση τέτοιων μακροπρόθεσμων σεναρίων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί παραδείγματος χάριν με την αύξηση του όγκου του διαλύματος που χρησιμοποιείται σε στήλες ή σε δοκιμές ενός σταδίου. Και οι δύο διεργασίες που προσομοιώνουν την έκθεση στη φυσική βροχόπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξετάσουν συγκεκριμένες παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία, τις μερικές πιέσεις των αερίων, τις αλλαγές του pH, τη συμπλοκοποίηση, τις αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής κ.λ.π.

Στις δοκιμές ενός σταδίου, η επιτάχυνση της εκχύλισης πραγματοποιείται με ανάδευση που συμβάλλει στην ταχύτερη μεταφορά μάζας από το στερεό στο διάλυμα. Γενικά τα πειράματα ενός σταδίου πραγματοποιούνται για να επιτύχουν κατάσταση πλήρους ή μερικής ισορροπίας. Οι δοκιμές σε στήλες συνήθως προσομοιάζουν με ρεαλιστικότερο τρόπο τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο όπως η ροή των ρευστών και οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας και διαλυτοποίησης. Ένας τρόπος ώστε να επιταχυνθεί η εκχύλιση στο εργαστήριο σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται σε συνθήκες πεδίου είναι να αυξηθεί ο ρυθμός διαβροχής. Σε μονολιθικά υλικά οι μηχανισμοί απελευθέρωσης ιόντων διαφέρουν από εκείνους που συζητήθηκαν προηγούμενα, συνεπώς απαιτείται διαφορετική πειραματική προσέγγιση η οποία μπορεί να περιλαμβάνει εκχύλιση σε δεξαμενές ώστε να κατανοηθούν καλύτερα οι μηχανισμοί και να προσδιορισθεί η εκχυλισιμότητα για μεγάλα χρονικά διαστήματα..

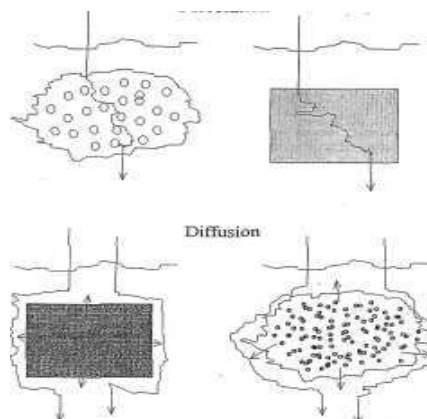
Το συγκεκριμένο σενάριο που προσομοιώνεται μπορεί να γίνει πολύ πιο σύνθετο όταν λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως οι διαφορές θερμοκρασίας, οι κύκλοι υγρασίας / ξηρασίας και η υδρογεωλογία μιας περιοχής. Στα μονολιθικά υλικά η απελευθέρωση ιόντων καθορίζεται είτε με επιφανειακές διεργασίες είτε με διεργασίες διάχυσης μέσα στη μήτρα. Στην τελευταία περίπτωση οι παράμετροι που επηρεάζουν την απελευθέρωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να γίνουν προβλέψεις για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

2.2.1. Ιδιότητες των κόκκων

Ο λόγος επιφάνεια κόκκων / όγκος, το μέσο μέγεθος των κόκκων και η εσωτερική κατανομή των πόρων ενός υλικού είναι παράγοντες που επηρεάζουν την επιφάνεια ενός κόκκου από την οποία μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά ιόντων προς ένα διάλυμα. Μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ή όγκου προκαλεί ταχύτερη διαλυτοποίηση. Σε διαφορετικά υλικά οι κόκκοι παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση ως προς τον λόγο επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, την κατανομή της κοκκομετρίας και το εσωτερικό πορώδες. Οι χημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες των μεμονωμένων κόκκων ενός εδάφους, ιζήματος ή αποβλήτου συνήθως διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό και μερικές φάσεις είναι περισσότερο διαλυτές από κάποιες άλλες. Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εκχυλίσματος καθορίζονται κυρίως από τα κύρια διαλυτά συστατικά. Σε υλικά χύδην που προκύπτουν από διάφορες μεταλλευτικές και μεταλλουργικές διεργασίες και χαρακτηρίζονται από σημαντική ανομοιογένεια, η διαλυτοποίηση των συστατικών τόσο κατά τις εργαστηριακές όσο και κατά τις δοκιμές πεδίου, είναι το αποτέλεσμα του συνόλου των αλληλεπιδράσεων. Η υψηλή εκχυλισιμότητα κάποιων φάσεων μπορεί να επηρεαστεί από την προσρόφηση κάποιων εν διαλύσει συστατικών.

2.2.2. Ροή

Σε πολλά σενάρια πεδίου η ροή ενός ρευστού διαμέσου των κόκκων ενός στερεού προκαλείται λόγω της βαρύτητας, γεγονός το οποίο προϋποθέτει μελέτη της κινητικής της διεργασίας. Το πορώδες και η υδραυλική αγωγιμότητα καθορίζουν την ταχύτητα του εκχυλιστικού μέσου. Υλικά με χαμηλές τιμές πορώδους και διαπερατότητας δεν επιτρέπουν την εύκολη διόδο του νερού, συνεπώς η ταχύτητα διεύδυσης αναμένεται να είναι μικρή. Σε περιπτώσεις όπου τα υλικά είναι στερεοποιημένα ή χαρακτηρίζονται από μονολιθική δομή η κίνηση του νερού θα γίνει περιμετρικά. Η ύπαρξη τέτοιων συνθηκών ροής συσχετίζεται άμεσα με την διαφορά διαπερατότητας μεταξύ της μήτρας του υλικού και του περιβάλλοντος. Ένα υλικό που αποτελείται από πολύ λεπτούς κόκκους μπορεί να συμπεριφερθεί υπό δεδομένες συνθήκες όπως ένα μονολιθικό υλικό. Ένα τέτοιο παράδειγμα περιλαμβάνει την παρουσία ενός αργλικού φακού σε χονδρόκοκκο αμμώδες έδαφος. Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Τρόποι μεταφοράς ρυπαντών με μηχανισμούς διάχυσης από απόβλητα με ανομοιόμορφο μέγεθος κόκκων και μονολιθικά υλικά (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995)

Σε μια δοκιμή εκχύλισης σε αντιδραστήρα υπό ανάδευση, ο σχετικός ρυθμός ροής γύρω από ένα κόκκο είναι συνάρτηση της ενέργειας που εισέρχεται στο σύστημα και της ταχύτητας του ρευστού σε γειτονικές περιοχές.

Η κινητική μελέτη θεωρείται απαραίτητη στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η ροή ενός ρευστού είναι τέτοια ώστε οι συγκεντρώσεις των εν διαλύσει συστατικών στο κυκλοφορούν διάλυμα δεν έχουν φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από ένα σωματίδιο προς το διάλυμα στις περιπτώσεις αυτές θεωρείται πολύ σημαντικός. Κατά το σχεδιασμό μιας εργαστηριακής δοκιμής η οποία προσομοιάζει συνθήκες πεδίου (όπως συμβαίνει στην παρούσα πειραματική εργασία) στις οποίες η ροή είναι μάλλον χαμηλή, θα πρέπει το σύστημα να βελτιστοποιηθεί ώστε να μπορεί να προκύψει ένα αποτέλεσμα σε λογικό χρονικό διάστημα, υπό την προϋπόθεση ότι έχει επιτευχθεί μερική ισορροπία. Σε περιπτώσεις αργής ροής και παρουσίας σωματιδίων με μεγάλη διαλυτότητα ο ρυθμός διαλυτοποίησης μπορεί να είναι ταχύτερος από το ρυθμό απομάκρυνσης των εν διαλύσει συστατικών με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ υγρού και στερεού. Αντίθετα, σε περιπτώσεις γρήγορης ροής και παρουσίας σχετικά αδιάλυτων σωματιδίων ο ρυθμός απομάκρυνσης των εν διαλύσει συστατικών είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διαλυτοποίησης με αποτέλεσμα να μην επέρχεται ισορροπία στο σύστημα.

Σε απόλυτα στατικά συστήματα ο ρυθμός διάχυσης αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας. Στην περίπτωση αυτή ανάλογα με τους περιορισμούς του συστήματος μπορεί να επιτευχθεί ή όχι ισορροπία.

2.2.3. Βαθμός κορεσμού

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιούνται κυρίως σε συνθήκες κορεσμού δεδομένου ότι ο όγκος του υγρού που απαιτείται για την πραγματοποίηση των απαραίτητων χημικών αντιδράσεων κυμαίνεται από μερικά έως εκατοντάδες κυβικά εκατοστά. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ο λόγος υγρού/στερεό (μονάδα όγκου του υγρού που διέρχεται από μονάδα μάζας του στερεού) είναι σημαντικά μικρότερος στο πεδίο σε σχέση με την εργαστηριακή δοκιμή εκχύλισης και ότι σε ακόρεστες συνθήκες τα υλικά μπορούν να υποστούν εξουδετέρωση από το CO₂ ή το O₂. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των εν διαλύσει συστατικών στο νερό των πόρων στις εργαστηριακές δοκιμές είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε δοκιμές πεδίου. Οι δοκιμές σε στήλες μπορεί να προσομοιάσουν τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο σε πολύ καλό βαθμό. Η παρουσία ακόρεστων συνθηκών στο πεδίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του pH και την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε σχέση με τις εργαστηριακές δοκιμές. Εάν η απελευθέρωση γίνεται με διάχυση σε ακόρεστες συνθήκες τότε η μεταφορά των ρυπαντών αναμένεται να μειωθεί ακόμη περισσότερο (Schaeffer, 1995). Όλες αυτές οι παράμετροι είναι σημαντικές κατά την αξιολόγηση της μακροχρόνιας απελευθέρωσης ρυπαντών με βάση εργαστηριακά δεδομένα.

2.2.4. Φυσικές αλλαγές υλικών λόγω γήρανσης/ εξαλλοίωσης/ δημιουργίας φάσεων

Οι φυσικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα σε χρονικά διαστήματα αρκετά μεγαλύτερα σε σχέση με τους συνηθισμένους χρόνους των δοκιμών περιλαμβάνουν αλλαγές της επιφανειακής ορυκτολογικής σύστασης των υλικών λόγω έκθεσης σε διεργασίες οξείδωσης και καρβονυλίωσης. Για παράδειγμα, σε υλικά που έχουν σταθεροποιηθεί με τσιμέντο και έχουν εκτεθεί σε θαλασσινό νερό, η καταβύθιση νέων φάσεων προκαλεί επικάλυψη των κόκκων με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη προσβολή της μήτρας και χαμηλή διαλυτοποίηση ρυπαντών. Οι καταβυθιζόμενες νέες φάσεις αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη και βρουσίτη οι οποίοι σχηματίζονται λόγω της αντίδρασης της ασβέστου που περιέχεται στο σταθεροποιημένο προϊόν με μαγνήσιο και θειικά ιόντα τα οποία περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό (Hockey, 1991). Σε καυστήρες καύσης οικιακών αποβλήτων η εξαλλοίωση της τέφρας βάσης προκαλεί το σχηματισμό νέων αργλικών ορυκτών (Zevenbergen, 1994). Το γεγονός αυτό αυξάνει την ιονεναλλακτική ικανότητα και συνεπώς τη δυνατότητα κατακράτησης ρυπαντών. Στο πεδίο η ύπαρξη τέτοιων μακροχρόνιων αλλαγών εξηγεί τις παρατηρούμενες ασυμφωνίες σε υλικά που έχουν υποστεί εξαλλοίωση σε μεγάλες περιόδους (π.χ. 10 χρόνια) (Schreurs, 1995). Ο σχηματισμός δακτυλίων αντίδρασης στη επιφάνεια των κόκκων αυξάνει τις δυσκολίες αντίδρασης μεταξύ στερεών και ρευστών, με αποτέλεσμα στις περιπτώσεις αυτές να θεωρείται απαραίτητη η μοντελοποίηση της διεργασίας (Kersten, 1996).

2.2.5. Η υπόθεση της τοπικής ισορροπίας

Για όλα τα προσδιορισμένα σενάρια εκχύλισης οι σχετικοί ρυθμοί διαλυτοποίησης συστατικών και ροής ρευστών πρέπει να γίνουν κατανοητοί πριν καθοριστεί η ύπαρξη ισορροπίας σε τοπικό επίπεδο μεταξύ ενός διαλυμένου συστατικού που προέρχεται από ένα σωματίδιο και του ρευστού το οποίο το περιβάλλει. Σε πολλά σενάρια εκχύλισης και δοκιμές η κατάσταση ισορροπίας μπορεί να προσεγγιστεί για την πλειοψηφία των κύριων φάσεων και συνεπώς αυτό θεωρείται σημαντικό για τον προσδιορισμό των χημικών παραγόντων που ελέγχουν την εκχύλιση. Επιπλέον, διάφοροι κινητικά ελεγχόμενοι μηχανισμοί απελευθέρωσης μπορούν να περιγραφούν μαθηματικά. Τέτοιες ικανότητες μοντελοποίησης θεωρούνται σημαντικές για την πρόβλεψη της μακροπρόθεσμης απελευθέρωσης συστατικών (WASCON 1994, IAWG 1997, Hockley 1992).

2.3. Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση

Οι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση σχετίζονται με τις θεμελιώδεις διαδικασίες ελέγχου της διαλυτότητας των στερεών, και είναι:

- η επίδραση του pH στον έλεγχο της διαλυτότητας συγκεκριμένων χημικών φάσεων
- η επίδραση διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλοκοποιητών που κινητοποιούν τα σε διαφορετική περίπτωση αδιάλυτα συστατικά
- ο ρόλος του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη μεταβολή της διαλυτότητας διαφόρων συστατικών
- οι διεργασίες ανακαταβύθισης ή ρόφησης που οδηγούν διάφορα αρχικά εν διαλύσει συστατικά στη στερεά φάση

Αρκετοί από αυτούς τους παράγοντες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους επειδή η συμπλοκοποίηση με ανόργανους ή οργανικούς συμπλοκοποιητές εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH (WASCON 1991, WASCON 1994, Gomez 1986, van der Sloot 1996, IAWG 1997). Επιπλέον το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH συχνά συσχετίζονται δεδομένου ότι μεταβολές στο δυναμικό προκαλούν μεταβολές του pH (van der Sloot 1994). Τέλος η ανακαταβύθιση και η προσρόφηση σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με το pH. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απελευθέρωση (διαλυτοποίηση) συστατικών ως συνάρτηση του pH είναι ένα πολύ κοινό χαρακτηριστικό της εκχύλισης.

2.3.1. Ισορροπία ως συνάρτηση της χημικής κινητικής

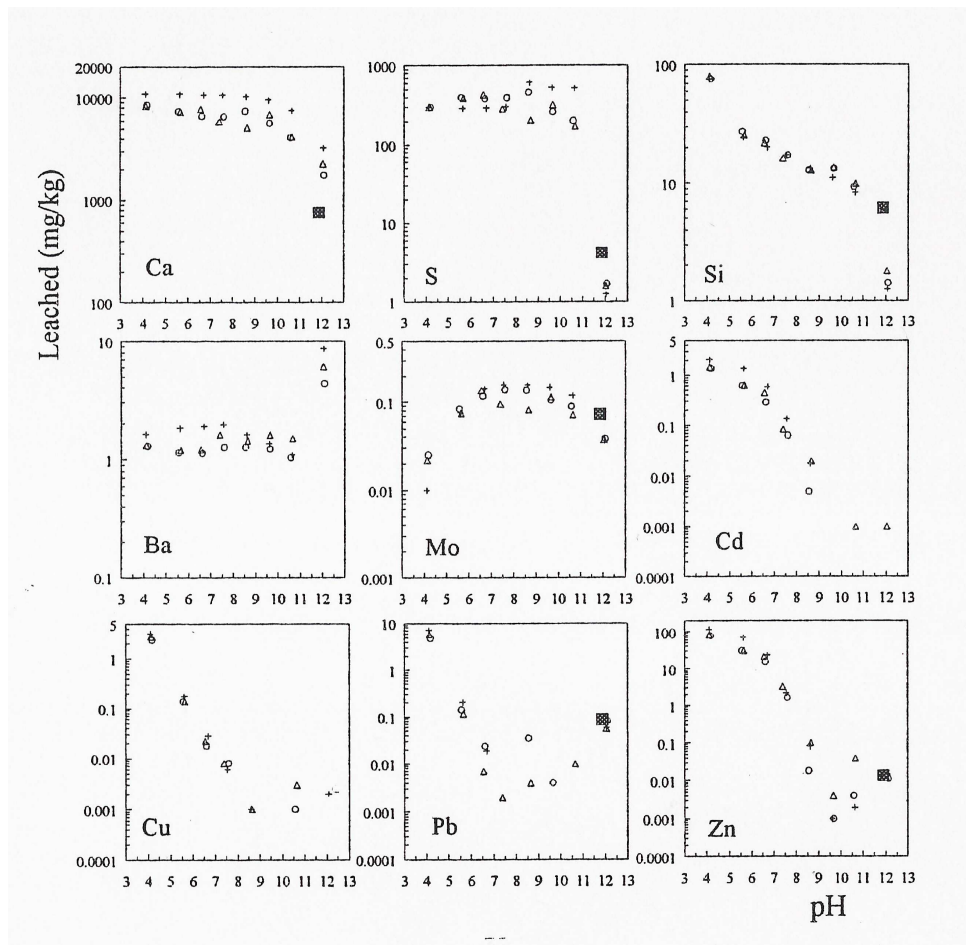
Οι περισσότερες από τις χημικές αντιδράσεις διαλυτοποίησης των στερεών είναι σχετικά γρήγορες. Αυτό επιτρέπει τη χρήση αντιδράσεων και σταθερών ισορροπίας για να περιγραφεί το σύστημα της εκχύλισης. Μερικές αντιδράσεις είναι σχετικά και άλλες εξαιρετικά αργές, όπως αντιδράσεις προσρόφησης και αντιδράσεις δημιουργίας νέων φάσεων. Η κινητική της αντίδρασης συνήθως περιγράφει το ρυθμό εμφάνισης ενός εν διαλύσει συστατικού σε ένα διάλυμα από ένα αργά διαλυόμενο στερεό, ο οποίος είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων του συστήματος όπως θερμοκρασία, pH και στοιχειομετρία της αντίδρασης. Μια άλλη αλλαγή η οποία θεωρείται περισσότερο δυναμική παρά κινητική σχετίζεται με τη μεταβολή του pH ή του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια ενός πειράματος. Τέτοιες μεταβολές μπορούν να προκαλέσουν στιγμιαία ισορροπία κατά την εκχύλιση, έτσι ώστε η κινητική των αντιδράσεων να μην αποτελεί ουσιαστικό πρόβλημα. Σε κάθε περίπτωση πάντως όλες αυτές οι μεταβολές μπορούν να έχουν εντυπωσιακές επιπτώσεις στην απελευθέρωση διαφόρων συστατικών.

Όταν ένα σύστημα είναι σε ισορροπία, είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η μάζα ενός συστατικού που βρίσκεται εν διαλύσει σε σχέση με τη μάζα που παραμένει σε ισορροπία στη στερεά φάση. Καθώς το σύστημα προσεγγίζει την κατάσταση ισορροπίας η μεταφορά μάζας από τη στερεά στη διαλυτή φάση επιβραδύνεται. Η τελική εν ισορροπία κατανομή μάζας μεταξύ των δύο φάσεων περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και επιτρέπει τη γεωχημική μοντελοποίηση της εκχύλισης (Kersten 1996).

2.3.2. Επίδραση του pH στη διαλυτοποίηση

Πολλά μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, παρουσιάζουν χαρακτηριστική αύξηση της διαλυτότητας τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές τιμές pH. Άλλα στοιχεία ή συστατικά, όπως για παράδειγμα οξυανιόντα του βαναδίου και του μολυβδενίου, μπορούν είτε να παρουσιάσουν τη μέγιστη διαλυτότητα σε ουδέτερες τιμές pH, είτε να μην επηρεάζονται καθόλου από το pH όπως για παράδειγμα το νάτριο και το χλώριο. Στο σχήμα 2.2 δίνονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα της εξάρτησης της εκχύλισης από το pH για το ασβέστιο, το θείο, το πυρίτιο, το βάριο, το μολυβδαίνιο, το κάδμιο, τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο που περιέχονται σε σταθεροποιημένη με τοιμένο ιπτάμενη τέφρα αποτεφρωτήρα στερεών οικιακών αποβλήτων (Municipal Solid Waste Incinerator - MSWI) (van der Sloot 1995). Το pH στα πειράματα εκχύλισης / εξαγωγής που φθάνουν σε κατάσταση μερικής ισορροπίας συνήθως καθορίζεται από τη διαλυτοποίηση των σημαντικότερων φάσεων στο στερεό ή

από το ατμοσφαιρικό CO₂. Το αρχικό pH και το pH της ισορροπίας μπορούν να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην περίπτωση που ο λόγος υγρού προς στερεό ή ο λόγος της μάζας του ξηρού υλικού που υπόκειται σε εκχύλιση προς τη μάζα του εκχυλισθέντος υλικού είναι χαμηλός με αποτέλεσμα η στερεή φάση να κυριαρχεί στο σύστημα. Σε περιπτώσεις που ο λόγος υγρού προς στερεό είναι υψηλός το διάλυμα μπορεί να είναι σημαντικός παράγοντας για την πρόοδο της εκχύλισης.

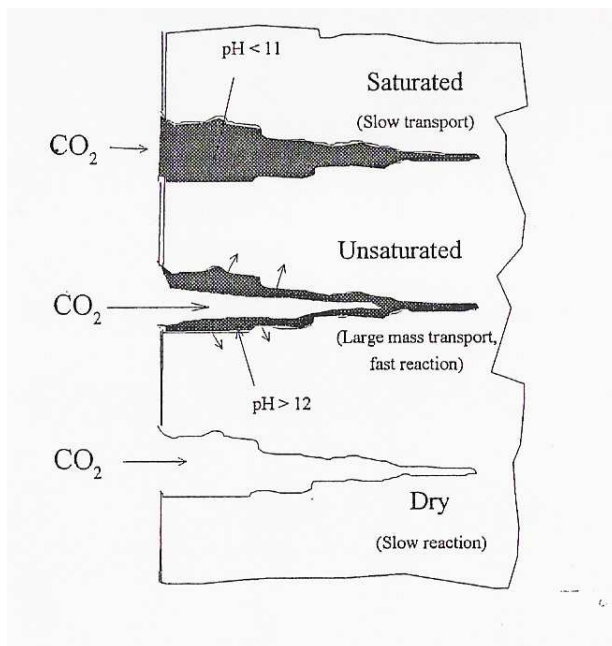


Σχήμα 2.2. Αποτελέσματα εκχύλισης σταθεροποιημένων αποβλήτων ως συνάρτηση του pH για ένα αριθμό συστατικών (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

Όσον αφορά στην επίδραση του pH πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ συστημάτων απομονωμένων από την ατμόσφαιρα και συστημάτων ανοικτών στην ατμόσφαιρα. Στην τελευταία περίπτωση το pH μπορεί να επηρεαστεί έντονα λόγω λήψης CO₂ από τον αέρα. Αυτό συμβαίνει συχνά στα διηθήματα που προκύπτουν από πειράματα στηλών εργαστηριακής κλίμακας, λυσιμέτρων και δοκιμών πεδίου. Η επίδραση είναι μεγαλύτερη στην τελευταία περίπτωση δεδομένου ότι ο χρόνος έκθεσης στην ατμόσφαιρα είναι γενικά μεγαλύτερος. Εξαιτίας της καρβονυλίωσης η αξιολόγηση των συνθηκών μακροχρόνιας έκθεσης των αλκαλικών συστατικών πρέπει πάντα να

λαμβάνεται υπόψη κατά την εξουδετέρωση. Όπως προκύπτει από το σχήμα 2.3 ο βαθμός διαβροχής καθορίζει το ποσοστό καρβονυλίωσης. Οι μερικώς πληρωμένοι πόροι προκαλούν ταχύτερη καρβονυλίωση εξαιτίας της έως 10.000 φορές ταχύτερης διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα σε σχέση με το νερό. Το δυναμικό εξουδετέρωσης του υπό μελέτη υλικού είναι μια κρίσιμη παράμετρος επειδή καθορίζει το διάστημα στο οποίο το υλικό μπορεί να διατηρήσει τις αλκαλικές του ιδιότητες.

Το pH μπορεί επίσης να επηρεαστεί από βιολογικούς παράγοντες. Επίδραση στο pH μπορεί να προκληθεί έμμεσα από το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα λόγω της βιολογικής αποσύνθεσης οργανικού υλικού. Η συγκέντρωση αέριου διοξειδίου του άνθρακα στο υπέδαφος λόγω αυτής της διεργασίας είναι σε γενικές γραμμές πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη στην ατμόσφαιρα. Το βιολογικά παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα σχετίζεται με την ικανότητα εξουδετέρωσης των αλκαλικών υλικών που προστίθενται ή βρίσκονται σε επαφή με το έδαφος. Μια άλλη διεργασία η οποία επιταχύνεται από βιολογικούς παράγοντες είναι η οξείδωση του θείου και η παραγωγή θειϊκών ιόντων, η οποία μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή όξινων διαλυμάτων (παραδείγματος χάριν όξινη απορροή).



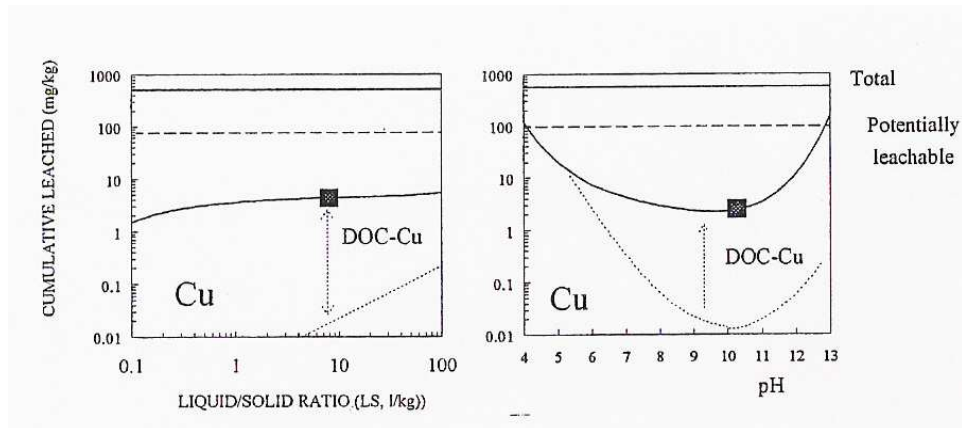
Σχήμα 2.3: Απεικόνιση πορώδους μήτρας η οποία παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό καρβονυλίωσης σε συνθήκες μερικού κορεσμού εξαιτίας της ταχύτερης διάχυσης των αερίων στον αέρα σε σχέση με το νερό. (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995)

2.3.3. Επίδραση της συμπλοκοποίησης στη διαλυτοποίηση

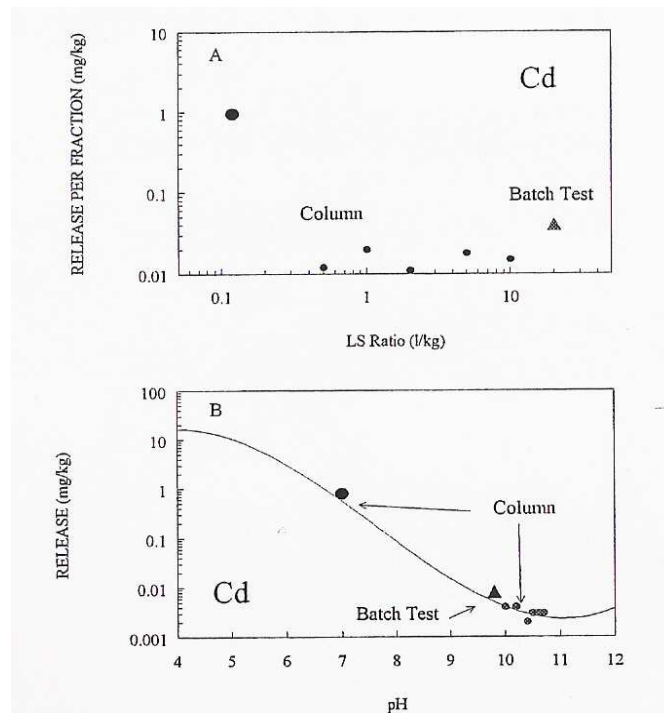
Παρουσία συγκεκριμένων συμπλοκοποιητών συστατικά τα οποία σε διαφορετική περίπτωση θα παρέμειναν αδιάλυτα μπορούν να κινητοποιηθούν και να αποκτήσουν συγκέντρωση στο εκχύλισμα η οποία υπερβαίνει σημαντικά τη συγκέντρωση ισορροπίας με βάση τις φάσεις που υπάρχουν στο σύστημα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ανόργανης συμπλοκοποίησης είναι η κινητοποίηση του καδμίου και ο σχηματισμός CdCl_4^{2-} .

Στην περίπτωση που τα σύμπλοκα είναι σταθερά τότε δεν είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις διαλυτοποίησης / καταβύθισης όπως συμβαίνει στην περίπτωση απουσίας συμπλοκοποιητών. Στην περίπτωση παρουσίας ευδιάλυτων συμπλόκων η υδρολογία του υπό μελέτη συστήματος θεωρείται εξαιρετικά σημαντική επειδή τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να μεταναστεύσουν και να κινητοποιήσουν άλλα συστατικά ή να εκπλυθούν από τη μήτρα χάνοντας έτσι το δυναμικό τους. Σε μερικές περιπτώσεις ένας εν δυνάμει σημαντικός παράγοντας κινητοποίησης (χλώριο) μπορεί να εκχυλισθεί πριν ενεργοποιηθεί η ικανότητα συμπλοκοποίησης και να κινητοποιηθούν διάφορα ιόντα (κάδμιο). Σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα, η συμπλοκοποίηση του καδμίου με χλώριο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Πριν το pH μειωθεί σε επίπεδα στα οποία η κινητικότητα του χλωρίου είναι σημαντική, το χλώριο εκπλένεται από το σύστημα και η συγκέντρωσή του είναι τόσο χαμηλή ώστε πλέον δεν μπορεί να συμπλοκοποιήσει το κάδμιο (Σχήμα 2.4). Σημειώνεται ότι κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων εργαστηριακών δοκιμών ενός σταδίου, οι αντιδράσεις αυτές μπορούν εύκολα να παραβλεφθούν.

Σε συστήματα που περιέχουν οργανικό υλικό που μπορεί να υποστεί αποσύνθεση, έχει μελετηθεί η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με διαλυτό οργανικό άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC) για διαφορετικές μήτρες (Beievi 1993, McCarty 1989). Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται ο ρόλος του DOC κατά τη συμπλοκοποίηση του Cd σε τέφρα βάσης αποτεφρωτήρα στερεών οικιακών αποβλήτων. Ο σχηματισμός του DOC μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω βιολογικής είτε μέσω χημικής αποσύνθεσης. Ένα παράδειγμα χημικής αποσύνθεσης αφορά στην απελευθέρωση DOC από μήτρα που περιέχει οργανικό υλικό όταν αυτή εκτεθεί σε αλκαλικό περιβάλλον. Αναφορικά με τους μηχανισμούς κινητοποίησης πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των μετάλλων τα οποία συμπλοκοποιούνται στο διάλυμα με DOC και αυτών τα οποία είναι προσκολλημένα σε λεπτομερές οργανικό υλικό και απελευθερώνονται μέσω βιολογικής ή χημικής αποσύνθεσης. Η τελευταία περίπτωση δεν έχει μελετηθεί στο βαθμό που έχει μελετηθεί η πρώτη.



Σχήμα 2.4: Εκχυλισιμότητα του Cu από τέφρα βάσης καυστήρα αποτέφρωσης στερεών οικιακών αποβλήτων, ελεγχόμενη από το σχηματισμό συμπλόκων Cu - DOC. Η ανώτερη στερεή γραμμή απεικονίζει τη συνολική περιεκτικότητα του Cu στην τέφρα, η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την πιθανή εκχυλισιμότητα και η σχεδιασμένη γραμμή με τα μαύρα τετράγωνα απεικονίζει την πραγματική απελευθέρωση του Cu. Η διαστιγμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη συμπεριφορά του ανόργανου χαλκού κατά την εκχύλιση (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).



Σχήμα 2.5: Η συμπεριφορά του Cd κατά την εκχύλιση τέφρας βάσης αποτεφρωτήρα στερεών οικιακών αποβλήτων. Προσδιορίζεται η επίδραση του αρχικού χαμηλού pH σε πείραμα στήλης στην αθροιστική διαλυτοποίηση Cd για λόγο Υ/Σ 10. Τα κυκλικά σημεία αφορούν αποτελέσματα στήλων ενώ τα τριγωνικά δοκιμών ενός σταδίου (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

Οι δύο μηχανισμοί γράφονται ως αντιδράσεις με το POM (particulate organic matter) να αντιπροσωπεύει σωματίδια οργανικής ύλης και το DOC τον διαλυμένο οργανικό άνθρακα.

Μηχανισμός 1: $\text{POM} - \text{Me} + \text{OH}^- \rightarrow \text{POM} + \text{DOC} - \text{Me}$

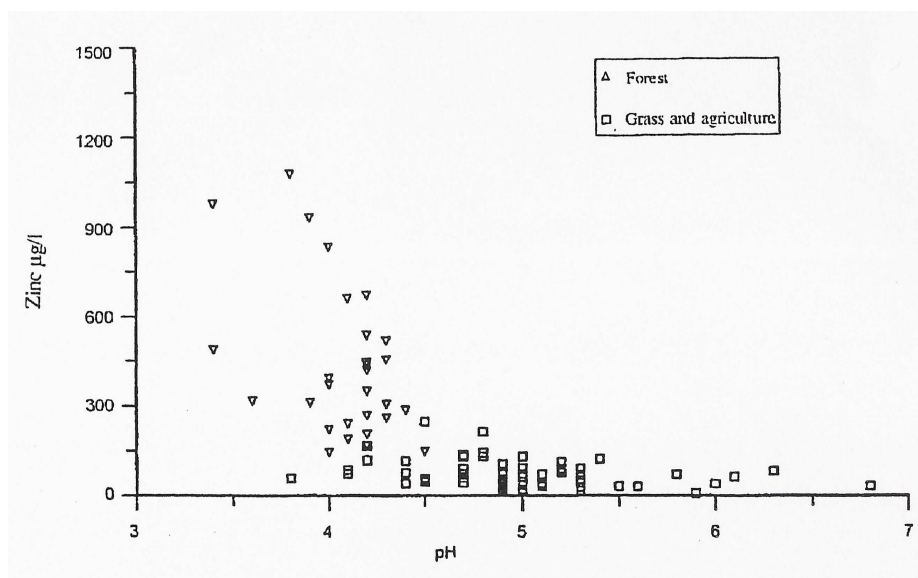
$\text{POM} - \text{Me} + \text{βιολογική δράση} \rightarrow \text{POM} + \text{DOC} - \text{Me}$

Μηχανισμός 2: $\text{POM} + \text{OH}^- \rightarrow \text{POM} + \text{DOC}$

$\text{POM} + \text{βιολογική δράση} \rightarrow \text{POM} + \text{DOC}$

$\text{DOC} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{DOC} - \text{Me}$

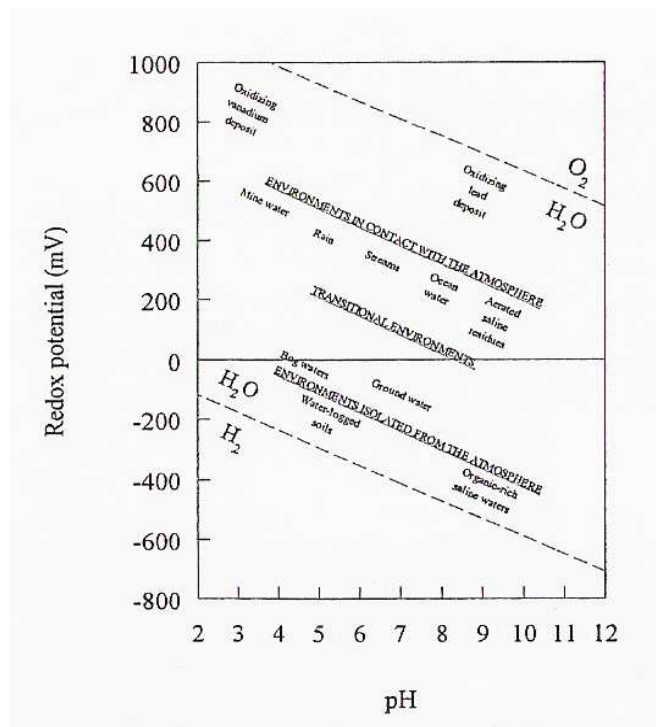
Πρόσφατες μετρήσεις σε εδαφικά και δασικά εδάφη αποδεικνύουν σημαντική συμπλοκοποίηση του χαλκού με DOC, όπως προκύπτει από την ενεργότητά του, η οποία παρουσιάζει πτωτική τάση όταν αυξάνεται το pH (Japenga 1995). Στην περιοχή pH 4-7 το κλάσμα Cu-DOC είναι 2-3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από τη συγκέντρωση του ελεύθερου Cu, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι όλος ο Cu στο διάλυμα είναι σε μορφή συμπλόκου. Η εκχυλισιμότητα του Zn από δασικά εδάφη αυξάνει σημαντικά όταν το pH μειωθεί σε τιμές χαμηλότερες του 4 (Σχήμα 2.6). Από τις παρατηρήσεις αυτές προκύπτει ότι τα δασικά εδάφη μπορούν να γίνουν πολύ όξινα με αποτέλεσμα να απαιτείται εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας. Στην περίπτωση αυτή προσθήκη ενώσεων που ρυθμίζουν το pH θεωρείται καλύτερη λύση από την προσθήκη ασβέστου (Del Castillo 1996).



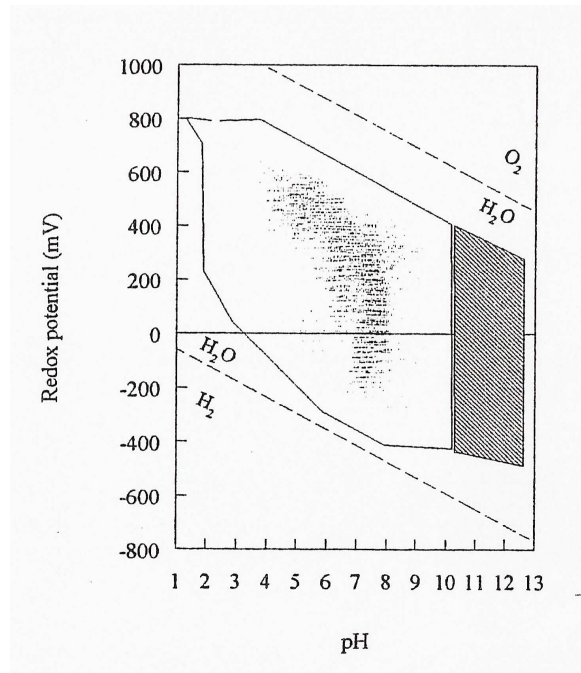
Σχήμα 2.6: Εκχύλιση ψευδάργυρου από εδάφη με διαφορετικό pH (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

2.3.4. Επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διαλυτοποίηση

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός συστήματος θεωρείται σημαντικό επειδή η απουσία οξυγόνου προκαλεί το σχηματισμό χημικών φάσεων με αρκετά διαφορετική διαλυτότητα σε σχέση με αυτές που δημιουργούνται κατά την παρουσία οξειδωτικών συνθηκών. Ο σχηματισμός σχεδόν αδιάλυτων σουλφιδίων των μετάλλων είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων αντιδράσεων. Οι αναγωγικές συνθήκες μπορεί να είναι μια ιδιότητα του υπό μελέτη υλικού, π.χ. βιομηχανικές σκωρίες και ιζήματα ή μια ιδιότητα που επιβάλλεται σε ένα κατά τα άλλα οξειδωμένο υλικό. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να αποκτηθεί όταν το υλικό περιέχει, έχει αναμιχθεί ή έλθει σε επαφή με οργανικό υλικό το οποίο μπορεί να διασπασθεί. Στο σχήμα 2.7 οι περιοχές pH - Eh Α και Β προκύπτουν από ένα σύνολο συνθηκών που μπορεί να προκύψουν στην πράξη. Οι κανονικές συνθήκες pH στο πεδίο μπορούν να κυμανθούν από pH 3 ως 9 ενώ σε απόβλητα και υλικά που έχουν σταθεροποιηθεί με τσιμέντο το pH μπορεί να ανέλθει σε 12 και 13. Στις δοκιμές εκχύλισης και εξαγωγής ο ρόλος της μεταβολής του δυναμικού οξειδοαναγωγής συχνά παραμελείται (van der Sloot 1994). Λαμβάνοντας υπόψη ότι μπορεί να συμβούν μεταβολές αρκετών τάξεων μεγέθους της εκχυλισιμότητας διαφόρων συστατικών, είναι σημαντικό να υπάρχει τουλάχιστον η επίγνωση πότε οι συνθήκες αυτές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο.



Σχήμα 2.7 Α. Περιγραφή μερικών φυσικών περιβαλλόντων με βάση το Eh και το pH (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

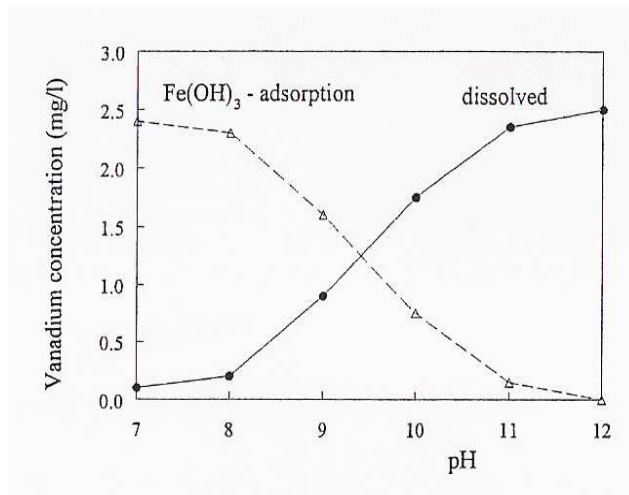


Σχήμα 2.7B: Κατανομή μετρήσεων E_H -pH σε φυσικά υδατικά περιβάλλοντα. Το σκιασμένο τμήμα δείχνει την περιοχή που καλύπτεται από απόβλητα, ιδιαίτερα από εκείνα που προκύπτουν από διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών (Harmonization of Leaching/Extraction tests, Paris, 1995).

2.3.5. Επίδραση της ρόφησης στην εκχύλιση

Πολλές στερεές ορυκτολογικές φάσεις υλικών έχουν προσροφητικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους διαλυμένα συστατικά μέσω διάφορων αντιδράσεων ρόφησης. Οι αντιδράσεις ρόφησης μπορούν να συμβάλλουν στο σχηματισμό δεσμών που είναι σχετικά ασθενείς όπως επίσης και δεσμών που είναι αρκετά ισχυροί. Η ισχυρή δέσμευση υποδηλώνει ότι η πιθανότητα τα προσροφημένα είδη να εκροφηθούν ξανά είναι μικρή εκτός και αν οι συνθήκες στο διάλυμα ή στο εκχύλισμα όσον αφορά στο pH, στο δυναμικό οξειδοαναγωγής ή στη συμπλοκοποίηση μεταβληθούν σημαντικά. Είναι γνωστό ότι πολλές διεργασίες ρόφησης εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Εξαιρετικά σημαντικό θεωρείται επίσης το επιφανειακό φορτίο των θέσεων ρόφησης, το οποίο είναι συνάρτηση του pH και καθορίζει σε ποιο βαθμό και με τι σχέση θα συγκρατηθούν ανιόντα ή κατιόντα. Το σημείο μηδενικού φορτίου βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο pH και μπορεί να αποτελέσει μια θέση προσρόφησης / εκρόφησης. Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται γενικά από κάποια υστέρηση. Το pH στο οποίο η ρόφηση γίνεται αποτελεσματική είναι διαφορετικό από το pH στο οποίο αρχίζει η εκρόφηση, ενώ για την εκρόφηση προσροφημένων συστατικών απαιτείται συνήθως μεγαλύτερο έργο. Ένα τυπικό παράδειγμα ρόφησης βαναδίου σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Όσον αφορά στα εδάφη, η ρόφηση συστατικών σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου όπως επίσης και σε οργανικό υλικό καθορίζει την εκχυλισιμότητα ή την απελευθέρωσή τους στο νερό των

πόρων. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο, η ιονεναλλακτική ικανότητα κατιόντων και η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό θεωρούνται βασικές παράμετροι κατά τον χαρακτηρισμό εδαφών.



Σχήμα 2.8. Ρόφηση V σε τριοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου ως συνάρτηση του pH. Η ρόφηση εξασθενεί σε τιμές pH μεγαλύτερες του 9 (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

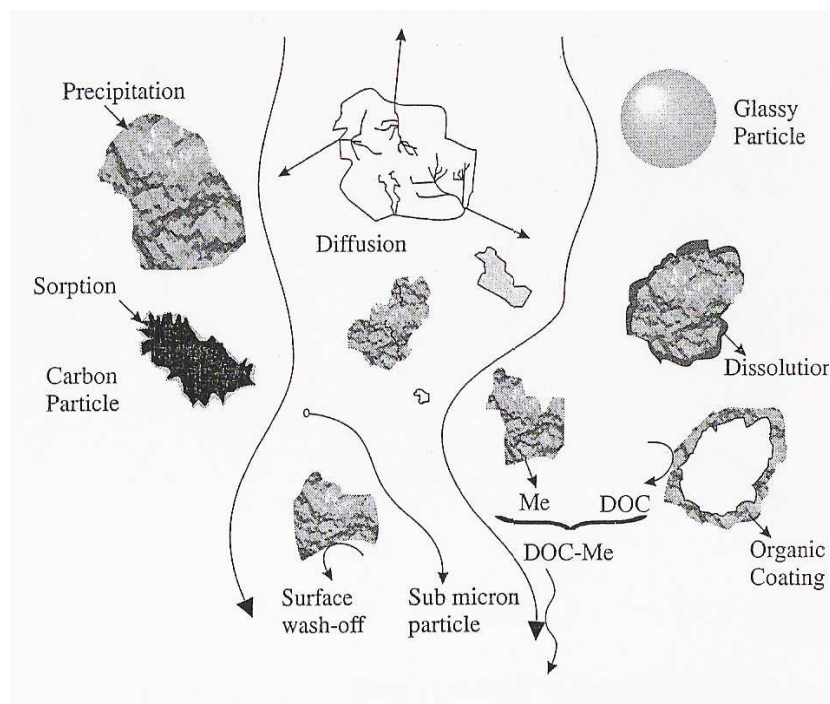
2.3.6. Επίδραση δευτερογενών προϊόντων στην εκχύλιση

Ο σχηματισμός δευτερογενών προϊόντων αντίδρασης στην επιφάνεια των κόκκων ενός υλικού έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση η οποία δεν μπορεί να αξιολογηθεί με πειράματα μικρής διάρκειας ειδικά όταν χρησιμοποιούνται δείγματα τα οποία συλλέγονται από σχετικά φρέσκα απόβλητα. Ένα σχετικό παράδειγμα είναι η γήρανση της τέφρας βάσης αποτεφρωτήρα στερεών οικιακών αποβλήτων (Zevenbergen 1994), η οποία απαιτεί αρκετό χρόνο ώστε να σταθεροποιηθεί. Η πρόσφατα παραχθείσα τέφρα βάσης αποτεφρωτήρα στερεών οικιακών αποβλήτων είναι ένα υλικό που απαιτεί χρόνο να σταθεροποιηθεί. Ένας πολύ σημαντικός σχετικός παράγοντας είναι η συνδυασμένη εξουδετέρωση / καρβονυλίωση από ατμοσφαιρικό και παραγόμενο από διάφορες διεργασίες διοξείδιο του άνθρακα. Φρέσκο υλικό παρουσιάζει σχετικά υψηλό pH. Λόγω γήρανσης και εξαλλοίωσης το υλικό γίνεται περισσότερο ουδέτερο με συνέπεια να επηρεάζεται η εκχυλισιμότητα διαφόρων μετάλλων. Οι αλλαγές αυτές έχουν παρατηρηθεί σε κλίμακα πεδίου μετά από μακροχρόνια απόθεση του υλικού (Schreurs 1995). Παρόμοιες παρατηρήσεις έγιναν από τον Kersten et al. [1995] που υποστήριξε ότι οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα αρχικά στάδια αντικαθίστανται στη συνέχεια από διαδικασίες εκρόφησης, μόλις σχηματισθούν νέες ορυκτολογικές φάσεις. Ο ρόλος των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου θεωρείται κρίσιμος σε αυτό το στάδιο, επειδή όπως περιγράφηκε νωρίτερα η καταβύθιση νέων φάσεων αυξάνει την αντίσταση κατά τη μεταφορά. Αυτά τα φαινόμενα δεν έχουν τεκμηριωθεί ακόμη πλήρως. Με βάση εργαστηριακές μελέτες, οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνουν χώρα τέτοιες αντιδράσεις μπορούν να προβλεφθούν (Hockley 1992). Ένα άλλο παράδειγμα αφορά τις αλλαγές λόγω οξείδωσης υλικών που περιέχουν σημαντικά ποσοστά διοθενούς Fe (II). Η οξείδωση μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό ενός

προστατευτικού επιστρώματος υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, το οποίο προκαλεί αλλαγές στη συμπεριφορά του V. Οι διαφορές αυτές είναι σημαντικές κατά την εκχύλιση φρέσκης αναγωγικής ή εξαλλοιωμένης / οξειδωμένης σκωρίας χάλυβα. (CROW 1996).

2.4. Συστήματα εκχύλισης

Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζονται διάφοροι φυσικοί και χημικοί παράγοντες που καθορίζουν την απελευθέρωση συστατικών από ακανόνιστα (γωνιώδη) υλικά. Όπως απεικονίζεται στο σχήμα, η στερεή φάση είναι δομικά και ορυκτολογικά ένα σύνθετο ετερογενές υλικό. Οι βασικές αντιδράσεις όπως αυτές μεταξύ οξέων - βάσεων και η χημεία της οξειδοαναγωγής καθορίζονται από πολλές αντιδράσεις ισορροπίας με διαφορετική κινητική. Διεργασίες όπως καταβύθιση, διαλυτοποίηση και ρόφηση λαμβάνουν χώρα παράλληλα και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η κινητική καθορίζει την παρουσία ιόντων ή συμπλόκων στα διαλύματα. Μηχανισμοί αργής κινητικής και εμπόδια κατά τη μεταφορά μάζας αποτρέπουν συχνά τα συστήματα να φθάσουν σε κατάσταση ισορροπίας. Το εσωτερικό πορώδες, οι ελικοειδείς διαδρομές εντός των κόκκων και οι εσωτερικοί μηχανισμοί αντίδρασης αποτελούν το εσωτερικό μέτωπο αντίστασης που επηρεάζει τη διάχυση από και προς την επιφάνεια ενός κόκκου ή μήτρας μονολιθικού υλικού. Η διεπιφάνεια ρευστού - στερεού αποτελεί το εξωτερικό μέτωπο αντίστασης.



Σχήμα 2.9. Διεργασίες και αντιδράσεις σε ετερογενή συστήματα κατά την εκχύλιση (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

Σε δοκιμές πεδίου όπως επίσης και σε εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες, οι στερεοί ακανόνιστοι κόκκοι είναι στάσιμοι ενώ το εκχυλιστικό υγρό ρέει διαμέσου ή γύρω από τους κόκκους και μεταφέρει τα συστατικά που διαλυτοποιούνται. Σε κάποιες δοκιμές ενός σταδίου χρησιμοποιείται ανάδευση ώστε να επιταχυνθεί η διαλυτοποίηση. Σε άλλες δοκιμές πεδίου δεν χρησιμοποιείται ανάδευση με αποτέλεσμα η απομάκρυνση των συστατικών που διαλυτοποιούνται να γίνεται μόνο με μοριακή διάχυση. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των συστατικών που διαλυτοποιούνται επηρεάζει τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση. Σε συστήματα με συνεχή ανάδευση το ιζώδες είναι υψηλό με αποτέλεσμα οι διεπιφάνειες να είναι περιορισμένες και να μην προκαλούν σημαντική αντίσταση κατά τη διάχυση ούτε να επηρεάζουν την εξέλιξη ταχέων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων. Με αύξηση της ενέργειας ανάμιξης όλες οι εξωτερικές αντιστάσεις μπορούν στην ουσία να εκμηδενισθούν.

2.5. Δοκιμές εκχύλισης

Οι δοκιμές εκχύλισης / εξαγωγής πραγματοποιούνται ώστε να προσομοιάσουν τα σενάρια εκχύλισης στο πεδίο και να αξιολογήσουν συγκεκριμένες ιδιότητες ενός υλικού, όπως η απελευθέρωση συστατικών, που σχετίζονται με την γονιμότητα των εδαφών (διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών) ή την απελευθέρωση συστατικών λόγω ρύπανσης ή παραγωγής εκχυλισμάτων (περιβαλλοντικές επιπτώσεις).

2.5.1. Κατάταξη των πειραματικών δοκιμών

Ο αριθμός των διαθέσιμων δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής σε παγκόσμια κλίμακα είναι πολύ μεγάλος (Environment Canada 1990, Wallis 1992, CEN TC 292/NNI 1994, Ure 1993). Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες από αυτές τις δοκιμές.

Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι πολλές δοκιμές είναι παραλλαγή της ίδιας βασικής δοκιμής με μικρές τροποποιήσεις σε ειδικές συνθήκες. Όλες οι υπάρχουσες δοκιμές μπορούν να ομαδοποιηθούν σύμφωνα με τα κύρια χαρακτηριστικά τους σε

- ο δοκιμές εκχύλισης ισορροπίας ή μερική ισορροπίας
 - δοκιμές ενός σταδίου με ή χωρίς έλεγχο pH
 - δοκιμές ενός σταδίου με μικρό βαθμό συμπλοκοποίησης από οργανικά συστατικά
 - δοκιμές ενός σταδίου με χαμηλό λόγο Υ/Σ
- ο δυναμικές δοκιμές εκχύλισης
 - με κίνηση ροής ρευστού ή πολλαπλών σταδίων
 - δοκιμές εκχύλισης σε μεγάλα δοχεία
 - δοκιμές εκχύλισης με συμπιεσμένα γωνιώδη υλικά
- ο ειδικές δοκιμές για τον προσδιορισμό των χημικών μορφών ενός στοιχείου
 - στατική δοκιμή pH
 - χημική δοκιμή διαδοχικών σταδίων

Όλες αυτές οι συνθήκες καθιστούν αναγκαία την εναρμόνιση των χρησιμοποιούμενων δοκιμών εκχύλισης / εξαγωγής ώστε να μπορούν να είναι συγκρίσιμες.

Πίνακας 2.1. Κυριότερες δοκιμές εκχύλισης (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΓΙΑ ΑΚΑΝΟΝΙΣΤΑ ΥΛΙΚΑ				
ΑΠΛΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (βασισμένες σε ισορροπία)				
pH 4-5	pH 5-6	Προδιαγραφές	Συμπλοκοποίηση	Χαμηλός λόγος Υ/Σ
TCLP EPtox Δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341 California WET Ontario LEP Quebec QRsQ Soil HAc	Swiss TVA	DIN 38414 S4 ANFOR X-31-210 Ö-norm S2072 CEN TC 292 Canada EE MCC – 3C ASTM D 3987 Soil – NaNO ₃ Soil CaCl ₂	MBLP (συνθ.) (California WET) Soil EDTA	MBLP CEN TC 292 συμβατή με Wisconsin SLT
ΠΟΛΛΑΠΛΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ (βασισμένες κυρίως σε τοπική ισορροπία)				
Ενός σταδίου (Χαμηλός Υ/Σ)		Ενός σταδίου (Υ/Σ >10)	Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες	
UHHamburg WRU		NF-X31-210 WRU ASTM D4793-88 NEN 7349 (NVN 2508) MEP (πολλαπλή) 1320 Sweden ENA MWEF	NEN 7343 (NVN 2508) Στήλες ASTM Στήλες Column Germany (σταθερό pH)	
ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ			ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	
MCC-1 MCC-2 Δοκιμή εκχύλισης συμπιεσμένων ακανόνιστων υλικών σε δοχείο (Rutgers / ECN)			Χημική εξαγωγή σε διαδοχικά στάδια Διεργασία σταθερού pH	
ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΓΙΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΑ ΥΛΙΚΑ				
ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ				
ANS 16.1 NEN 7345 (σε δοχείο εκχύλισης) Δοκιμή καταιονισμού (εμποτισμένη ξυλεία) Σουηδική δοκιμή MULP				

Κάθε μια από τις δοκιμές που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση προσδιορίζει διάφορες ιδιότητες των υλικών κατά την εκχύλιση. Η ερώτηση που προφανώς τίθεται σε κάθε περίπτωση είναι ποια δοκιμή είναι η πλέον κατάλληλη. Για να απαντηθεί αυτή η ερώτηση θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των ορίων που τίθενται λόγω νομοθεσίας, ειδικών κριτηρίων ποιότητας, καθορισμό επιπτώσεων, επιστημονική αξιολόγηση αποτελεσμάτων και εργαλείων διαχείρισης σε καθημερινή βάση.

Με βάση τη νομοθεσία, η προστασία του περιβάλλοντος (ποιότητα αέρα, εδάφους και νερού), όπως επίσης και της δημόσιας υγείας θεωρούνται ως θέματα ύψιστης σημασίας. Αυτό επιβάλλει την αποτίμηση των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα.

- ο Οι απαιτήσεις για τη γονιμότητα των εδαφών καθορίζονται με βάση ειδικά κριτήρια
- ο Για θέματα αποτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε μια συγκεκριμένη περιοχή, πρέπει να καθορισθούν η αλληλεπίδραση αποβλήτων / εδαφών, η μεταφορά ρυπαντών και οι μακροχρόνιες επιπτώσεις από τη χρήση / διάθεση των αποβλήτων. Για να καλυφθούν όλα τα τεχνικά, φυσικά, χημικά και οικονομικά θέματα, απαιτείται μια ιδιαίτερα αυστηρή προσέγγιση, η οποία θα αποτελέσει τη βάση για τον καθορισμό των ορίων και την έκδοση σχετικών κανονισμών
- ο Σε επιστημονικές μελέτες, απαιτείται πολύ καλή γνώση των φαινομένων και της μοντελοποίησης των διεργασιών σε ελεγχόμενες συνθήκες. Αυτό μπορεί να απαιτεί δοκιμές σε συνθήκες που δύσκολα θα αναπτυχθούν σε συγκεκριμένες περιοχές, ώστε να γίνει αντιληπτός ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η εκχύλιση όταν τροποποιούνται πολλές παράμετροι
- ο Για συνθήκη καθημερινά ζητήματα διαχείρισης αποβλήτων απαιτείται η χρήση μιας σχετικά απλής δοκιμής η οποία δίνει αξιόπιστες πληροφορίες όσον αφορά θέματα διαχείρισης, επεξεργασίας, επαναχρησιμοποίησης ή διάθεσης αποβλήτων σε χωματερή.

Όπως έχει επισημανθεί και στο παρελθόν (van der Sloot 1990) ο χαρακτηρισμός ενός μεγάλου εύρους υλικών για διάφορες εφαρμογές και πρακτικές διάθεσης δεν μπορεί να καθορισθεί μόνο με την εφαρμογή μιας απλής δοκιμής. Αναφέρεται ότι ο σκοπός της κάθε δοκιμής θα πρέπει να καθορίζεται από την αρχή με ακρίβεια πριν ληφθεί οποιαδήποτε απόφαση για το ποια δοκιμή θα χρησιμοποιηθεί σε μια συγκεκριμένη περίπτωση. Οι συνθήκες της κάθε δοκιμής θα πρέπει να αντιπροσωπεύουν σε όσο γίνεται μεγαλύτερο βαθμό την κατάσταση που θα πρέπει να αποτιμηθεί. Στο πλαίσιο της ανάπτυξης δοκιμών χαρακτηρισμού αποβλήτων έχουν καθορισθεί τρεις ομάδες δοκιμών (CEN Technical Committee 292.1994)

- ο Δοκιμές "βασικού χαρακτηρισμού" που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη συμπεριφορά κατά την εκχύλιση και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των αποβλήτων. Στις δοκιμές αυτές εξετάζονται οι λόγοι υγρού / στερεό (LS), η σύσταση των εκχυλισμάτων, οι παράγοντες που ελέγχουν την εκχυλισσιμότητα όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ικανότητα συμπλοκοποίησης και διάφορες φυσικές παράμετροι

- ο Δοκιμές “συμβατότητας” που χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν εάν τα απόβλητα είναι συμβατά με βάση ειδικές τιμές αναφοράς. Οι δοκιμές αυτές επικεντρώνονται σε βασικές παραμέτρους και στη συμπεριφορά διαφόρων υλικών κατά την εκχύλιση
- ο Δοκιμές “επί τόπου επιβεβαίωσης” που χρησιμοποιούνται ως ένας γρήγορος τρόπος για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς ενός αποβλήτου στο πεδίο σε σχέση με τις δοκιμές συμβατότητας που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο

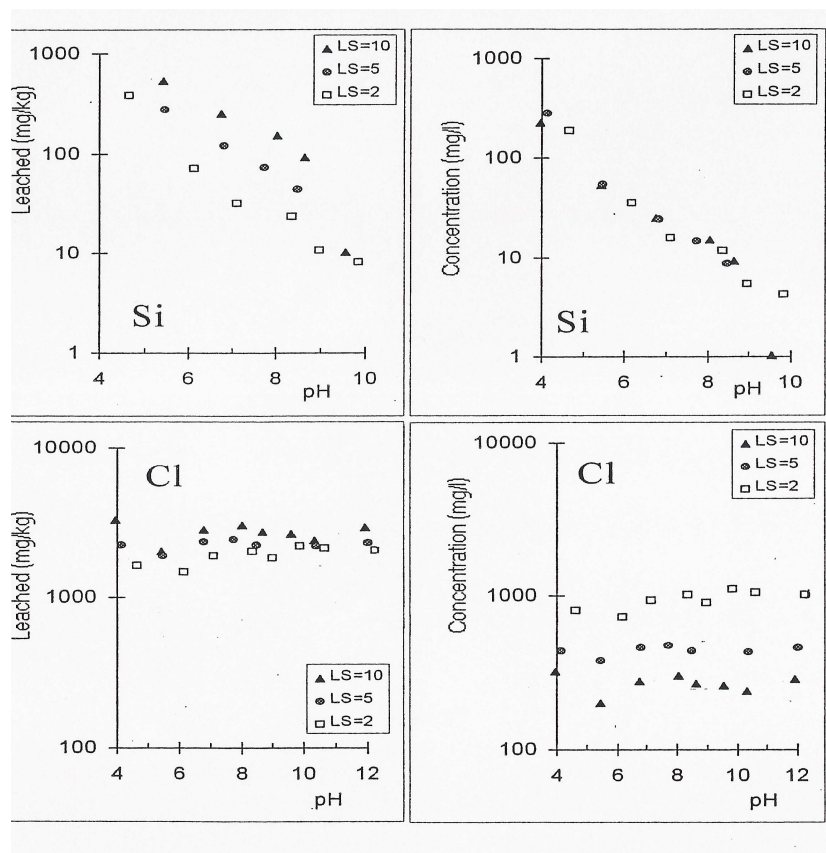
Η ομαδοποίηση αυτή επιτρέπει επίσης τη διασταύρωση πληροφοριών μεταξύ των διαφόρων δοκιμών και τον ακριβέστερο χαρακτηρισμό ενός υλικού.

2.5.2. Προσδιορισμός της διαλυτότητας

Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης συνήθως εκφράζονται είτε ως συγκέντρωση ενός συστατικού στο εκχύλισμα (mg/l) είτε ως ρυθμός απομάκρυνσης ενός συγκεκριμένου συστατικού (mg/kg στερεού).

Ο τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων θα πρέπει να έχει ως βάση τον επιδιωκόμενο τύπο σύγκρισης των δεδομένων. Τα αποτελέσματα των ρυθμιστικών δοκιμών συνήθως παρουσιάζονται ως συγκέντρωση διαφόρων συστατικών στο εκχύλισμα ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση με τα υπάρχοντα όρια. Δεν λαμβάνουν υπόψη σε γενικές γραμμές τα παρατηρούμενα φαινόμενα απελευθέρωσης. Τα αποτελέσματα που εκφράζονται ως συγκέντρωση του εκχυλίσματος επιτρέπουν την σύγκριση της διαλυτότητας διαφόρων ρυπαντών η οποία είναι συνάρτηση της χημικής μορφής του συγκεκριμένου συστατικού και των συνθηκών εκχύλισης (π.χ pH). Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε μάζα που απελευθερώνεται ανά μονάδα βάρους του υλικού είναι αναγκαία για την σύγκριση των δεδομένων σε διαφορετικούς λόγους Υ/Σ και για την εκτίμηση της επάρκειας του εκχυλιστικού μέσου (Σχήμα 2.10). Δεδομένα που εκφράζονται σε mg/l και προέρχονται από διαφορετικούς λόγους Σ/Υ αποδεικνύουν την διαφορετική συμπεριφορά κατά την εκχύλιση ενώ δεδομένα που εκφράζονται σε mg/kg δείχνουν σε κάθε περίπτωση ποιο είναι το διαθέσιμο προς απελευθέρωση (διαλυτοποίηση) κλάσμα (IAWG 1997, van der Sloot 1996).

Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι τα υλικά πρέπει να διαχωρισθούν ως προς το βαθμό ισορροπίας τους με άλλα υλικά του περιβάλλοντός τους. Τα εδάφη και τα ιζήματα τα οποία δειγματίζονται από το πεδίο χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα, ενώ απόβλητα που δειγματίζονται απευθείας από διεργασία υψηλών θερμοκρασιών είναι θερμοδυναμικά ασταθή και δεν βρίσκονται σε ισορροπία με το περιβάλλον τους. Η επαφή με τον αέρα ή το νερό μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα διαφόρων φάσεων των υλικών αυτών. Δοκιμές που εκτελούνται κατά το στάδιο της επίτευξης ισορροπίας με το περιβάλλον, μπορεί να δώσουν πολύ διαφορετικά αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπόψη τις συνεχιζόμενες διεργασίες οξείδωσης και εξουδετέρωσης. Συμπερασματικά αναφέρεται, ότι για την αξιολόγηση αυτών των υλικών θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλες οι προαναφερθείσες παράμετροι, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η εκχυλισσιμότητά τους μετά από μακροχρόνια έκθεση σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.



Σχήμα 2.10: Απεικόνιση της διαλυτότητας ως συνάρτηση της διαθεσιμότητας κατά την εκχύλιση. Αποτελέσματα σε mg/kg όταν συμπίπτουν για διαφορετικούς λόγους υγρού / στερεό αποδεικνύουν έλεγχο της διαθεσιμότητας (Cl). Δεδομένα σε mg/l όταν συμπίπτουν για διαφορετικούς λόγους υγρού / στερεό αποδεικνύουν έλεγχο της διαλυτότητας (Si) (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

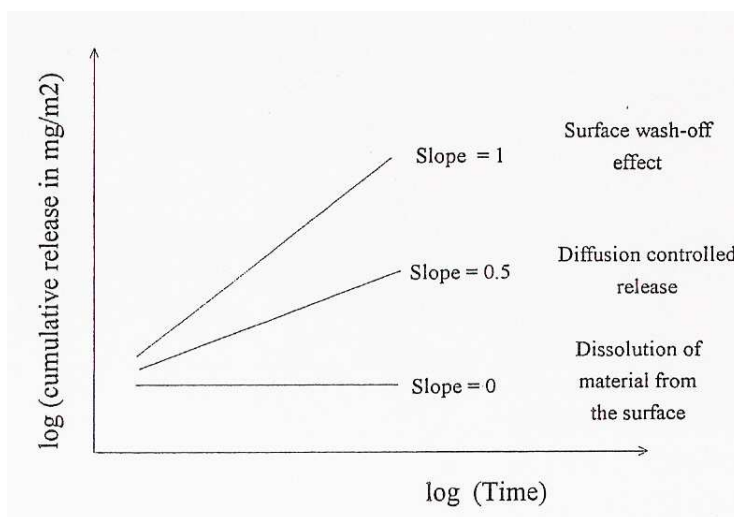
2.5.3. Προσδιορισμός των μηχανισμών εκχύλισης

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τους μηχανισμούς που ελέγχουν ή καθορίζουν την διαλυτοποίηση διαφόρων συστατικών.

2.5.3.1. Συστήματα που ελέγχονται από την κίνηση του εκχυλιστικού μέσου

Σε ένα σύστημα εκχύλισης η απελευθέρωση των διαφόρων συστατικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητά τους στο νερό των πόρων στις συγκεκριμένες χημικές συνθήκες. Μπορεί να γίνει διάκριση από την αρχή της διεργασίας όσον αφορά στην απελευθέρωση συστατικών που είναι πλήρως διαλυτά στο νερό των πόρων, όπως για παράδειγμα τα διαλυτά άλατα του νατρίου, του καλίου, τα νιτρικά και συστατικών τα οποία αντιδρούν σε διαφορετικό βαθμό με τη μήτρα, όπως για παράδειγμα αυτά που συγκρατούνται σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η συμπεριφορά κατά την εκχύλιση υλικών ως συνάρτηση του λόγου Υ/Σ όπως καθορίζεται από την απελευθέρωσή τους σε συνθήκες αραιού πολφού (ελαχιστοποιώντας τον έλεγχο της διαλυτότητας) και χαμηλού pH (pH 4 ως ακραία τιμή σε συνθήκες

πεδίου). Όταν η διαφορά μεταξύ της εν δυνάμει και της πραγματικής συμπεριφοράς κατά την εκχύλιση είναι μεγάλη, η κατακράτηση από τη μήτρα είναι υψηλή. Όταν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής δεν διαφέρουν σημαντικά και ο ρυθμός ροής είναι παράλληλα χαμηλός η απελευθέρωση των συστατικών καθορίζεται από την διαλυτότητά τους. Ως μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας αντιδραστήρας με συνεχή ανάδευση (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), η λειτουργία του οποίου υποδεικνύει ότι οι αλλαγές στη συμπεριφορά ενός υλικού κατά την εκχύλιση δεν σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την ροή του εκχυλιστικού μέσου αλλά με τις σημαντικές χημικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα. Εάν κάποια συστατικά βρίσκονται εν διαλύσει σε διαφορετικές χημικές μορφές μόνο αυτά που υπόκεινται σε περιορισμένη χημική μετατροπή θα είναι παρόντα ως διακριτά ιόντα στο σύστημα (π.χ Cr III, Cr IV, Cu II και Cu δεσμευμένος σε οργανικό άνθρακα). Στις περιπτώσεις αυτές οι περισσότερες κινητικές μορφές θα εξαλειφθούν πριν αρχίσει οποιαδήποτε σημαντική απελευθέρωση άλλων συστατικών.



Σχήμα 2.11: Απελευθέρωση σε στήλη ή σε συνεχείς δοκιμές ενός σταδίου ως συνάρτηση του λόγου υγρού σε στερεό δείχνοντας το βαθμό κατακράτησης στη μήτρα σε σχέση με το κλάσμα που είναι διαθέσιμο για εκχύλιση (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

Η απελευθέρωση $E_{LSField}$ σε ένα δεδομένο χρόνο έκθεσης ενός αποβλήτου στο πεδίο, σε mg/kg υλικού, δίνεται από τη σχέση:

$$E_{LSField} = \text{Availability} * (1 - e^{-LSField/K})$$

όπου

η διαθεσιμότητα καθορίζει την πιθανή εκχυλισσιμότητα (NEN 7341, NNI 1994) η οποία είναι η ασύμπτωτη την οποία προσεγγίζει μακροπρόθεσμα η εκχύλιση εκτός και αν προσδιορίζονται διακριτές χημικές φάσεις οι οποίες καθορίζουν αυτή την παράμετρο.

K είναι ο παράγοντας ο οποίος εκφράζει την συγκράτηση ενός στοιχείου στη μήτρα, σε σχέση με ένα κινητικό συστατικό όπως για παράδειγμα το νάτριο το οποίο προσδιορίζεται από την προσαρμογή της καμπύλης των πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με το NEN 7343 (NNT το 1995).

LS_{Field} είναι η πραγματική LS που επιτυγχάνεται μετά από τα t έτη έκθεσης σε συνθήκες πεδίου και προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$LS_{field} = N_{inf} * t / h * d \text{ (l.kg}^{-1}\text{)}$$

όπου

N_{inf} είναι η καθαρή διείσδυση του νερού στη δεδομένη περιοχή όπως προκύπτει από μετεωρολογικά δεδομένα σε $mm.y^{-1}$,

t, ο χρόνος έκθεσης στο πεδίο σε έτη,

h, το ύψος της εφαρμογής σε m και

d, το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού σε $kg.m^{-3}$.

Η απελευθέρωση προς το υποκείμενο έδαφος προκύπτει από τη σχέση:

$$I_{max} = d_b * h * E_{LSField} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$$

Η τιμή κατακράτησης K δεν είναι σταθερή όταν μεταβάλλονται οι συνθήκες pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής ή συμπλοκοποίησης. Μέσω της τιμής K μπορούν να γίνουν προσδιορισμοί των χημικών τύπων ενός υλικού ή των εξωτερικά επιβαλλόμενων αλλαγών. Το θέμα αυτό απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

2.5.3.2. Απελευθέρωση ελεγχόμενη από την εσωτερική διάχυση

Όταν η διαπερατότητα μεταξύ του προς αξιολόγηση υλικού και του περιβάλλοντός του είναι σχετικά μεγάλη, η μεταφορά μάζας εντός της μήτρας του υλικού καθορίζει το ρυθμό απελευθέρωσης των συστατικών προς το περιβάλλον. Αυτό μπορεί να περιγραφεί σε πολλές περιπτώσεις με μια διεργασία διάχυσης στην οποία ο φυσικός περιορισμός που προκαλείται από τη δομή πόρων του υλικού και η χημική αλληλεπίδραση των συστατικών με τη μήτρα είναι οι παράγοντες που ελέγχουν το φαινόμενο. Βάσει του

δεύτερου νόμου της διάχυσης του Fick, ($\frac{\partial C}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, dC/dt (cm^{-3}/s), χ (cm^2/s), $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ (cm^{-5})), μπορεί να προκύψει μια απλή σχέση (Crank 1975) ως προς τη ροή των ιόντων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου (J), λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο t(s) και τον ενεργό συντελεστή διάχυσης De (m^2/s):

$$J = S_a \sqrt{(D_e / \pi t)} \text{ mmol.s}^{-1}.m^{-2}$$

με την παράμετρο S_a να εκφράζει την ποσότητα του συστατικού στη μήτρα που μπορεί εν δυνάμει να εκχυλισθεί ή είναι διαθέσιμη για μεταφορά ($mmol/m^3$). Οι προϋποθέσεις για αυτήν την απλοποίηση προϋποθέτουν ότι οι χημικές συνθήκες παραμένουν οι ίδιες και ότι κατά τη διάρκεια της δοκιμής δεν εμφανίζεται σημαντική μείωση της

συγκέντρωσης κάποιου συστατικού. Αυτό μπορεί εν μέρει να καθορισθεί από το μέγεθος του υλικού που υποβάλλεται στη δοκιμή.

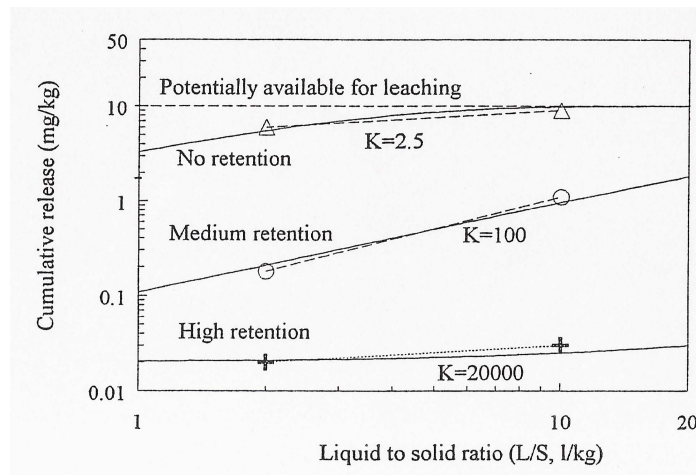
Όταν η ροή παρίσταται γραφικά σε σχέση με το χρόνο, η κλίση της ευθείας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τον επικρατούντα μηχανισμό της απελευθέρωσης ενός συστατικού (Σχήμα 2.12.). Κλίση 0 υποδηλώνει συνεχή διαλυτοποίηση υλικού από την επιφάνεια του δοκιμίου. Κλίση - 1 υποδηλώνει έκπλυση της επιφάνειας, ενώ κλίση - 0,5 είναι ενδεικτική της απελευθέρωσης όταν η διάχυση είναι το βραδύτερο στάδιο.

Για ένα συστατικό που μπορεί να θεωρηθεί ως αδρανές (μη αντιδρών με τη μήτρα) η πραγματική διάχυση προσδιορίζεται από τη μοριακή διάχυση (D_m) λαμβάνοντας υπόψη το πορώδες (ε) και τον παράγοντα (τ) ο οποίος καθορίζει την κίνηση που ακολουθεί το ιόν που διαχέεται εντός της μήτρας.

$$D_e = D_m \cdot \varepsilon / \tau$$

Για τον προσδιορισμό του παράγοντα τ μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα στοιχεία νάτριο και χλώριο.

Αλλαγές στη δομή των πόρων λόγω πλήρωσής τους, όπως στην περίπτωση της σταθεροποίησης αποβλήτων με χρήση τσιμέντου σε θαλάσσια περιβάλλοντα, ή χημικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των υλικών λόγω αλληλεπίδρασης / εξουδετέρωσης με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα προκαλούν ασυνέχειες στο διάγραμμα ροής / χρόνου οι οποίες μπορούν να εξηγηθούν στις περισσότερες περιπτώσεις αλλά δεν μπορούν πάντοτε να ποσοτικοποιηθούν. Για την επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος πρέπει να χρησιμοποιηθούν χημικά μοντέλα αλληλεπίδρασης και μεταφοράς.



Σχήμα 2.12. Μηχανισμοί απελευθέρωσης σε αναδευόμενο αντιδραστήρα με συνεχή ανανέωση διαλύματος (Harmonization of Leaching/Extraction tests.Paris, 1995).

2.5.3.3. Γεωχημική μοντελοποίηση

Όταν τα δεδομένα προκύπτουν από μια δοκιμή εκχύλισης δεν υπάρχει ακριβής προσδιορισμός της χημικής μορφής που καθορίζει την απελευθέρωση του συστατικού που μας ενδιαφέρει. Η χημική μορφή όπως επίσης και η παρουσία συγκεκριμένων συμπλοκοποιητών ή φάσεων που προκαλούν ρόφηση καθορίζουν όπως συζητήθηκε και

προηγούμενα την απελευθέρωση. Με βάση τους συντελεστές σταθερότητας που μπορούν να υπολογισθούν για μεγάλο αριθμό χημικών φάσεων, είναι δυνατόν να καθοριστούν με γεωχημική μοντελοποίηση σε ένα δεδομένο σύστημα οι πιθανές φάσεις που ελέγχουν τη διαλυτότητα (Felmy, 1984). Οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιούνται σε θέματα μοντελοποίησης περιέχουν πολλές πιθανές φάσεις. Τα πρότυπα έχουν βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια ώστε να περιλαμβάνουν διεργασίες ρόφησης και συμπλοκοποίησης με οργανικές ενώσεις. Οι απαραίτητες παράμετροι που χρησιμοποιούνται σε κάθε πιθανό συνδυασμό φάσεων περιορίζουν τη γενική χρήση αυτών των επιλογών.

2.5.3.4. Πρόβλεψη της απελευθέρωσης μέσω μοντελοποίησης

Ο τελικός στόχος για την επιλογή μιας κατάλληλης δοκιμής εκχύλισης ή για την αξιολόγηση των δεδομένων εκχύλισης πεδίου, είναι η ερμηνεία της συμπεριφοράς ενός συστατικού κατά την εκχύλιση. Με την κατανόηση της συμπεριφοράς αυτής, μπορούν να γίνουν προβλέψεις για την πρόοδο της εκχύλισης σε συνάρτηση με το χρόνο και την μοντελοποίησή της. Αυτό το γεγονός δίνει τη δυνατότητα στον ερευνητή να προεπιλέξει διάφορα πιθανά σενάρια διαχείρισης των αποβλήτων.

2.5.4. Παράμετροι των δοκιμών

Στις δοκιμές εκχύλισης χρησιμοποιείται ένα πλήθος αντιδραστήρων και λαμβάνονται υπόψη αρκετές παράμετροι για την σταθεροποίηση του pH, του pE (ή E_H) και της θερμοκρασίας. Οι δοκιμές διεξάγονται για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό διαλυμάτων εκχύλισης και πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε να περιγράφουν το προς μελέτη σύστημα και να μπορούν να μοντελοποιηθούν. Η κύρια συνιστώσα που καθορίζει την επιλογή των δοκιμών σε διαφορετικές επιστημονικές περιοχές σχετίζεται με την επιλογή των παραμέτρων ώστε να μπορούν να απαντηθούν συγκεκριμένες ερωτήσεις.

2.5.4.1. Πρακτικές τιμές λόγου Υ/Σ

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιημένοι λόγοι Υ/Σ είναι περίπου 10. Αυτή η επιλογή σχετίζεται με πρακτικά ζητήματα και δεν έχει βασικό στόχο την αξιολόγηση μιας δεδομένης κατάστασης. Τα πρακτικά αυτά ζητήματα περιλαμβάνουν τον ευκολότερο διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά (κυρίως με διήθηση) σε υψηλότερους λόγους Υ/Σ και την παραλαβή μεγαλύτερου όγκου εκχυλίσματος που θα χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις. Όταν στόχος είναι να προκύψουν δεδομένα για συμπυκνωμένα συστήματα (π.χ. προσομοίωση του νερού των πόρων) ο λόγος Υ/Σ πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να ανανεωθεί το στερεό αντί για το υγρό (Environment Canada 1990), αυτό προϋποθέτει όμως τη χρήση όλο και μικρότερων αθροιστικών λόγων Υ/Σ σε κάθε ανανέωση.

2.5.4.2. pH

Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης το pH δεν ελέγχεται και συνεπώς καθορίζεται από το υλικό που υποβάλλεται στη δοκιμή. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι το pH ενός διαλύματος μπορεί να επηρεαστεί κατά τρόπο ανεξέλεγκτο όταν το σύστημα εκτεθεί στην ατμόσφαιρα λόγω της επίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα η οποία ενισχύεται ακόμη περισσότερο με την ανάδευση. Τέτοιες αλλαγές δεν μπορούν εύκολα να αναπαραχθούν

σε ένα σύστημα, εκτός και αν η έκθεση ελέγχεται προσεκτικά. Υλικά με περιορισμένη ρυθμιστική ικανότητα είναι περισσότερο ευαίσθητα σε τέτοιες αλλαγές. Για το λόγο αυτό οι δοκιμές σε κλειστούς αντιδραστήρες παρουσιάζουν πολύ καλύτερη επαναληψιμότητα.

2.5.4.3. Θερμοκρασία

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Σε μερικές δοκιμές χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες που καθιστούν την πρόβλεψη σε συνθήκες περιβάλλοντος δυσκολότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέση θερμοκρασία σε συνθήκες πεδίου είναι συνήθως χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των εργαστηριακών δοκιμών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαλυτότητα και ειδικότερα η διάχυση είναι ευαίσθητες σε θερμοκρασιακές μεταβολές θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων όταν οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε ψυχρά ή θερμά κλίματα.

2.5.4.4. Εκχυλιστικό μέσο

Το απιονισμένο νερό είναι το πλέον διαδεδομένο εκχυλιστικό μέσο. Σε εδαφολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται ήπια διαλύματα αλάτων για την αξιολόγηση της κινητοποίησης των ασταθών φάσεων ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και περισσότερο ισχυρά εκχυλιστικά μέσα όπως το EDTA και το οξικό οξύ. Για ειδικές καταστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά εκχυλιστικά μέσα όπως για παράδειγμα θαλασσινό νερό ώστε να αξιολογηθεί η απελευθέρωση συστατικών από υλικά που εκτίθενται σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πρωτόκολλο προσδιορισμού δυναμικού παραγωγής οξύτητας μεταλλευτικών αποβλήτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθεται το Αυστραλιανό πρωτόκολλο AMIRA. Πρόκειται για ένα εγχειρίδιο το οποίο συγγράφηκε και εκδόθηκε από το Ian Wark Research Institute τον Μάιο του 2002. Το πρωτόκολλο αυτό αποτέλεσε την βάση της πειραματικής μεθοδολογίας πάνω στην οποία διεξήχθη η παρούσα διπλωματική εργασία.

3.1. Εισαγωγή

Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM, Acid Mine Drainage, AMD ή Acid Rock Drainage, ARD) παράγεται από την έκθεση θειούχων ορυκτών όπως για παράδειγμα ο σιδηροπυρίτης στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο και στο νερό. Η δυνατότητα να προσδιοριστούν εκ των προτέρων τα μεταλλευτικά υλικά / απόβλητα που ενδεχομένως θα μπορούσαν να προκαλέσουν την παραγωγή OAM είναι καθοριστική για την έγκαιρη εφαρμογή στρατηγικών διαχείρισής τους.

Για τον προσδιορισμό των παραγόντων που προκαλούν την παραγωγή OAM από μεταλλευτικά υλικά έχουν καθοριστεί διάφορες διαδικασίες. Οι περισσότερες διαδεδомένες είναι η δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας (Acid-Base Account, ABA) και η δοκιμή γένεσης καθαρής οξύτητας (ΓΚΟ, Net Acid Generation, NAG). Αυτές οι δοκιμές θεωρούνται ως στατικές επειδή το αποτέλεσμα τους είναι μια τελική μέτρηση.

Οι κινητικές δοκιμές αντίστοιχα περιλαμβάνουν ένα αριθμό μετρήσεων σε καθορισμένο χρονικό διάστημα και χρησιμοποιούνται για να αξιολογήσουν μια σειρά ζητημάτων που σχετίζονται με τη δημιουργία OAM όπως η ικανότητα αντίδρασης των θειούχων ενώσεων, η κινητική της οξείδωσης, η διαλυτότητα των μετάλλων και η συμπεριφορά των υλικών κατά τη διάρκεια δοκιμών εκχύλισης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κινητικών δοκιμών είναι οι κινητικές δοκιμές NAG και οι δοκιμές σε στήλες.

Για ένα δεδομένο αριθμό υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας αριθμός δοκιμών προσδιορισμού της ικανότητας παραγωγής OAM. Ο αριθμός αυτός εξαρτάται από τη φύση των υλικών, τις πληροφορίες που απαιτείται να αντληθούν, το πόσο επείγουσα είναι η άντλησή τους και τον διαθέσιμο προϋπολογισμό. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι μια προτεινόμενη προσέγγιση η οποία θεωρείται κατάλληλη για τις περισσότερες περιπτώσεις:

Στάδιο 1:	Ταξινόμηση - τα δείγματα ταξινομούνται και κατηγοριοποιούνται χρησιμοποιώντας γρήγορες και φθηνές στατικές δοκιμές
Στάδιο 2:	Περισσότερες δοκιμές - με σκοπό να αποκτηθούν περισσότερες πληροφορίες για την ικανότητα δημιουργίας οξύτητας και να μελετηθούν δείγματα με δύσκολα χαρακτηριστικά. Κατά το στάδιο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες στατικές και κινητικές δοκιμές
Στάδιο 3:	Εκχύλιση σε στήλες - είναι κινητικές δοκιμές μεγαλύτερης διάρκειας και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με ταχύτητες αντίδρασης και ποιότητες εκχυλισμάτων

3.2. Αρχικές δοκιμές ταξινόμησης υλικών με δυναμικό γένεσης OAM

Οι δοκιμές ταξινόμησης χρησιμοποιούνται για να κατατάξουν τα υλικά ως προς το δυναμικό γένεσης OAM. Οι προτεινόμενες βασικές δοκιμές είναι οι παρακάτω:

- Δοκιμή προσδιορισμού $pH_{1:2}$ και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)_{1:2}
- Δοκιμή προσδιορισμού ολικού S (Leco)
- Δοκιμή προσδιορισμού δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας (ΔΕΟ, Acid Neutralising Capacity, ANC)
- Δοκιμή προσδιορισμού καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας (ΚΔΠΑ, Net Acid Producing Potential, NAPP) (με βάση το περιεχόμενο S και τη δοκιμή ΔΕΟ), και
- Δοκιμή καθαρής παραγωγής οξύτητας (ΚΠΟ, NAG) ενός σταδίου

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από το προς εξέταση υλικό πρέπει να διαχωριστεί και να λειοτριβηθεί σε $-75\mu m$. Οι δοκιμές $pH_{1:2}$ / (EC)_{1:2}, ΚΠΟ (συμπεριλαμβανομένων της κινητικής δοκιμής ΚΠΟ και της δοκιμής διαδοχικών σταδίων ΚΠΟ) και η δοκιμή προσδιορισμού ικανότητας εξουδετέρωσης οξύτητας (ΔΕΟ) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν παρουσιάζονται στα Παραρτήματα Β, Γ και Δ αντίστοιχα.

Ο τρόπος με τον οποίο κάθε δοκιμή χρησιμοποιείται ώστε να ταξινομηθεί ένα δείγμα παρουσιάζεται ως διάγραμμα ροής στο σχήμα 3.3. Να σημειωθεί ότι κάθε δοκιμή υπόκειται σε περιορισμούς ως προς το βαθμό αξιοπιστίας με βάση τον οποίο μπορεί να προβλέψει το δυναμικό παραγωγής οξύτητας. Εάν συνδυαστούν αυτές οι δοκιμές τότε μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη αξιοπιστία το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και επιπλέον να προσδιορισθούν τα δείγματα που απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση. Ο κίνδυνος να ταξινομηθεί λανθασμένα ένα υλικό που δεν παράγει οξύτητα (Non Acid Forming, NAF) ως υλικό που έχει τάση παραγωγής οξύτητας (Potentially Acid Forming, PAF) (Σφάλμα Τύπου 1) ή ένα υλικό που παράγει οξύτητα (PAF) ως NAF (Σφάλμα Τύπου 2) μειώνεται σημαντικά με τη διεξαγωγή και των δύο δοκιμών, δηλαδή της δοκιμής προσδιορισμού καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας (NAPP) και της δοκιμής NAG.

Κάθε μια από τις βασικές δοκιμές ταξινόμησης υλικών που παρουσιάζουν τάση γένεσης OAM περιγράφονται με λεπτομέρεια στις ακόλουθες υποενότητες.

3.3. Δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας και καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας (NAPP)

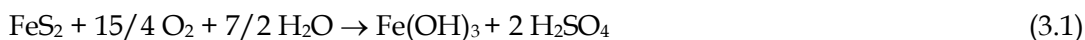
Η δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας περιλαμβάνει στατικές εργαστηριακές δοκιμές οι οποίες προσδιορίζουν το ισοζύγιο μεταξύ των διεργασιών παραγωγής οξύτητας (οξείδωση των θειούχων ορυκτών) και των διεργασιών εξουδετέρωσης της οξύτητας / παραγωγής αλκαλικότητας (διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων, διάβρωση των πυριτικών κ.α).

Οι τιμές που προκύπτουν από την δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας αναφέρονται ως μέγιστο δυναμικό οξύτητας (ΜΔΟ, Maximum Potential Acidity, MPA) και δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ΔΕΟ, Acid Neutralising Capacity, ANC). Η διαφορά μεταξύ του MPA και του ANC αναφέρεται ως Καθαρό Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας.

Το χημικό και θεωρητικό υπόβαθρο για τον προσδιορισμό οξύτητας - αλκαλικότητας συζητείται στη συνέχεια.

3.3.1. Μέγιστο δυναμικό οξύτητας (ΜΔΟ, Maximum Potential Acidity, MPA)

Το μέγιστο δυναμικό οξύτητας που μπορεί να παραχθεί από ένα δείγμα καθορίζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο. Ο υπολογισμός υποθέτει ότι όλο το θείο προέρχεται από τον σιδηροπυρίτη (FeS_2) και ότι ο σιδηροπυρίτης αντιδρά σε οξειδωτικές συνθήκες για να παραχθεί οξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με αυτήν αντίδραση (3.1), το μέγιστο δυναμικό οξύτητας, MPA, ενός δείγματος που περιέχει 1 %S ως σιδηροπυρίτη είναι 30.6 kg H_2SO_4 ανά τόνο.

Υπολογισμός

Από την αντίδραση 1 προκύπτει ότι εάν αντιδράσει 1 g θείου από τον σιδηροπυρίτη θα παραχθούν 3,0625 g H_2SO_4 ($2 \times 98 / 2 \times 32$). 1 t υλικού (μεταλλεύματος ή αποβλήτου) που περιέχει 1% S περιέχει 10 kg S. Συνεπώς εάν αντιδράσουν 10 kg θείου θα παραχθούν 30,625 kg H_2SO_4 (δηλαδή 30,625 kg H_2SO_4 / t υλικού).

Συνεπώς το μέγιστο δυναμικό οξύτητας, MPA, ενός δείγματος υπολογίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση:

$$\text{MPA (kg H}_2\text{SO}_4 / \text{t)} = (\text{Total \%S}) * 30,6 \quad (3.2)$$

Εάν χρησιμοποιηθούν ισοδύναμες μονάδες CaCO_3 /t υλικού τότε το μέγιστο δυναμικό οξύτητας μπορεί να εκφραστεί με βάση την αντίδραση



από τη σχέση

$$\text{MPA (kg CaCO}_3 / \text{t)} = (\text{Total \%S}) * 31.25 \quad (3.4)$$

Η χρήση της συνολικής περιεκτικότητας θείου για τον υπολογισμό του μέγιστου δυναμικού οξύτητας θεωρείται ως συντηρητική προσέγγιση επειδή ένα ποσοστό του θείου μπορεί να υπάρχει και σε άλλες μορφές εκτός του σιδηροπυρίτη. Το θείο σε μορφή

θεικών ή το φυσικό θείο είναι μορφές που δεν παράγουν οξύτητα. Επιπλέον, ένα ποσοστό του θείου μπορεί να βρίσκεται ως κοβελίτης, χαλκοσίνης, σφαλερίτης ή γαληνίτης με αποτέλεσμα η συνολική οξύτητα που παράγεται να είναι μικρότερη από αυτή που προκύπτει από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη.

Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο χρησιμοποιείται συνήθως για τον υπολογισμό του μέγιστου δυναμικού οξύτητας, MPA, λόγω των δυσκολιών και του κόστους των μετρήσεων προσδιορισμού των διαφόρων μορφών θείου σε διάφορα δείγματα. Σε περίπτωση πάντως που οι μορφές του S είναι γνωστές τότε μπορεί να γίνει καλύτερη εκτίμηση του MPA.

3.3.2. Δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ΔΕΟ, Acid Neutralising Capacity, ANC)

Η οξύτητα που παράγεται από την οξείδωση σιδηροπυρίτη θα αντιδράσει σε ένα βαθμό με τα ορυκτά που περιέχονται στο δείγμα και παράγουν αλκαλικότητα. Αυτή η έμφυτη τάση εξουδετέρωσης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί στα πλαίσια της δοκιμής προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC).

Το δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC) προσδιορίζεται με βάση την τροποποιημένη μέθοδο Sobek, 1978. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει α) προσθήκη υδροχλωρικού οξέος γνωστής κανονικότητας σε μια ζυγισμένη με ακρίβεια ποσότητα δείγματος, β) θέρμανση για κάποιο χρόνο ώστε να προκληθεί αντίδραση και γ) τιτλοδότηση με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) γνωστής συγκέντρωσης ώστε να προσδιορισθεί η ποσότητα του HCl που δεν αντέδρασε. Η ποσότητα του οξέος που καταναλώθηκε από την αντίδραση υπολογίζεται και εκφράζεται σε ίδιες μονάδες με το MPA, δηλαδή σε kg H₂SO₄/t υλικού.

3.3.3. Καθαρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας (ΚΔΠΑ, Net Acid Producing Potential, NAPP)

Αυτός είναι ένας θεωρητικός υπολογισμός που χρησιμοποιείται συνήθως για να δείξει εάν ένα υλικό έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει ΟΑΜ. Αντιπροσωπεύει το ισοζύγιο μεταξύ του δυναμικού ενός δείγματος να παράγει οξύτητα (MPA) και του δυναμικού του να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα (ANC). Το NAPP εκφράζεται επίσης σε μονάδες kg H₂SO₄/t και υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{NAPP} = \text{MPA} - \text{ANC} \quad (5)$$

Εάν το μέγιστο δυναμικό παραγωγής οξύτητας, MPA, είναι μικρότερο από το δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας, ANC, τότε το καθαρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας, NAPP, είναι αρνητικό και συμπεραίνεται ότι το δείγμα μπορεί να έχει επαρκή ικανότητα εξουδετέρωσης της οξύτητας, ANC, ώστε να αποτραπεί η δημιουργία όξινης απορροής. Αντιθέτως, εάν το MPA είναι μεγαλύτερο του ANC, τότε το NAPP είναι θετικό, με αποτέλεσμα να αναμένεται η παραγωγή οξύτητας σε κάποια μελλοντική χρονική στιγμή.

3.3.4. Λόγος ANC/MPA

Ο λόγος ANC / MPA χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης προσδιορισμού του κινδύνου παραγωγής οξύτητας από μεταλλευτικά απόβλητα και θεωρείται ως ένας άλλος τρόπος εκτίμησης της συνολικής ικανότητας παραγωγής οξύτητας - αλκαλικότητας. Θετικές τιμές NAPP είναι ισοδύναμες με τιμές ANC / MPA μικρότερες του 1, ενώ αρνητικές τιμές NAPP είναι ισοδύναμες με τιμές ANC / MPA μεγαλύτερες του 1. Μηδενικές τιμές NAPP είναι ισοδύναμες με τιμές ANC / MPA ίσες με 1.

Ο σκοπός που προσδιορίζεται ο λόγος ANC / MPA είναι να υπάρξει ένδειξη του σχετικού περιθωρίου ασφάλειας (ή της έλλειψής του) για ένα υλικό. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες ενδεικτικές τιμές ANC / MPA για την πρόληψη της δημιουργίας οξύτητας που κυμαίνονται από 1 έως 3. Κατά κανόνα, τιμές ANC / MPA ίσες με 2 ή μεγαλύτερες δηλώνουν ότι υπάρχει υψηλή πιθανότητα το εκχύλισμα που παράγεται κατά την εκχύλιση (οξείδωση) του υλικού να έχει περίπου ουδέτερες τιμές pH. Αυτός ο κανόνας δεν ισχύει για μικτά ή αναμιγμένα υλικά (όπως όταν προστίθεται ασβεστόλιθος σε απόβλητα), τα οποία πρέπει να αξιολογηθούν ανεξάρτητα.

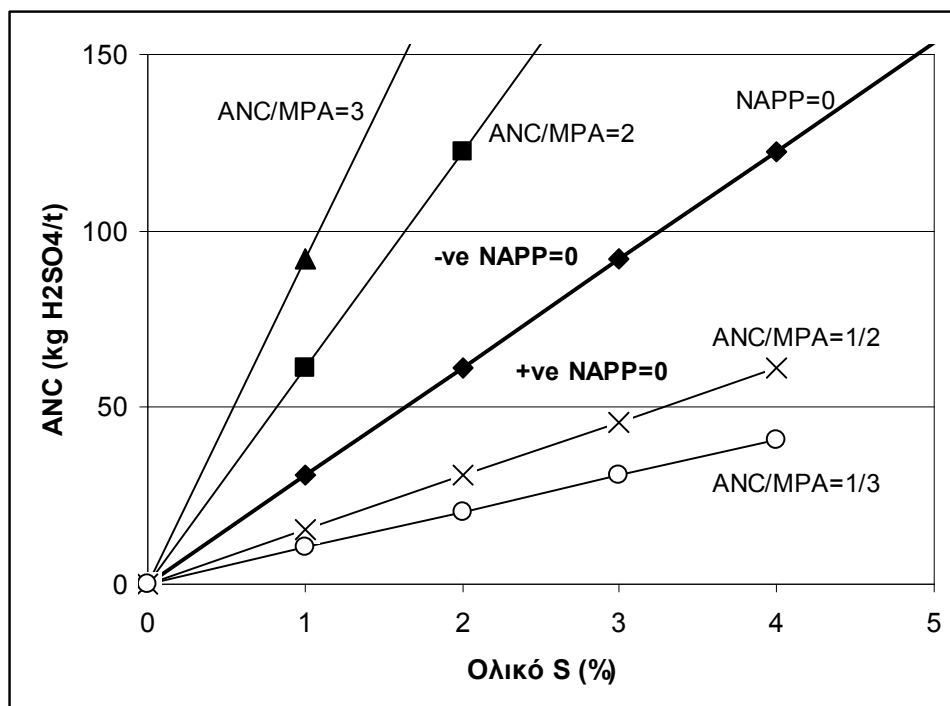
3.3.5. Διάγραμμα προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας

Η περιεκτικότητα σε S και η δοκιμή προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας, ANC, μπορούν να παρασταθούν γραφικά όπως στο Σχήμα 3.1. Το Σχήμα αυτό περιλαμβάνει μια ευθεία γραμμή η οποία διαχωρίζει τα δείγματα με θετικές τιμές καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας από αυτά με αρνητικές. Επίσης παρουσιάζονται ευθείες που αντιστοιχούν στους λόγους ANC/MPA 2, 3, 1/2 και 1/3.

Η ευθεία για NAPP=0 αντιστοιχεί στην ευθεία ANC/MPA=1.

Εάν ένα δείγμα έχει 1% S τότε $MPA=30,625 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. Εάν $ANC/MPA=2$ τότε $ANC=61,25 \text{ (}30,625 \times 2\text{) kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. Εάν $ANC/MPA=3$ τότε $ANC=91,875 \text{ (}30,625 \times 3\text{) kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$.

Εάν ένα δείγμα έχει 3% S τότε $MPA=3 \times 30,625 = 91,875 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. Εάν $ANC = 50 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, τότε $NAPP = 90-50 = 40 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, θετική τιμή, με αποτέλεσμα το υλικό να θεωρείται ότι παράγει όξινη απορροή.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα προσδιορισμού καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας / αλκαλικότητας (ARD Test Handbook, 2002).

3.3.6. Δοκιμή καθαρής παραγωγής οξύτητας, NAG

Η δοκιμή καθαρής παραγωγής οξύτητας, NAG, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την δοκιμή προσδιορισμού καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας, NAPP, για να προσδιορίσει το καθαρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας ενός υλικού. Η δοκιμή NAG περιλαμβάνει αντίδραση ενός δείγματος με υπεροξείδιο του υδρογόνου ώστε να οξειδωθούν γρήγορα τα περιεχόμενα θειούχα ορυκτά. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής αυτής, οι αντιδράσεις παραγωγής οξύτητας και αλκαλικότητας λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Επομένως, το τελικό αποτέλεσμα αντιπροσωπεύει την πιθανή καθαρή ποσότητα οξέος που θα παραχθεί από το δείγμα. Αυτή η τιμή αναφέρεται συνήθως ως δυναμικό NAG και εκφράζεται στις ίδιες μονάδες με το NAPP, δηλαδή σε kg H₂SO₄/t.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες παραλλαγές της δοκιμής NAG ώστε να λαμβάνεται υπόψη η ευρεία γεωχημική διαφοροποίηση των μεταλλευτικών αποβλήτων. Οι τρεις κύριες παραλλαγές είναι η δοκιμή ενός σταδίου, η δοκιμή διαδοχικών σταδίων και η κινητική δοκιμή.

Η δοκιμή NAG ενός σταδίου περιλαμβάνει προσθήκη 250 mL υπεροξειδίου υδρογόνου (H₂O₂) 15% κ.ο. σε 2.5 g δείγματος. Το υπεροξείδιο αφήνεται να αντιδράσει με το δείγμα κατά τη διάρκεια της νύχτας και την επόμενη ημέρα το δείγμα θερμαίνεται ήπια ώστε να επιταχυνθεί η οξείδωση των θειούχων ορυκτών που δεν έχουν αντιδράσει. Τέλος, το δείγμα υπόκειται σε έντονο βρασμό για αρκετά λεπτά ώστε να διασπαστεί το παραμένον υπεροξείδιο του υδρογόνου. Όταν κρυώσει, μετρώνται το pH και η οξύτητα του διαλύματος NAG. Η οξύτητα του διαλύματος χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τον

υπολογισμό της καθαρής ποσότητας οξέος που παράγεται ανά μονάδα βάρους του υλικού.

Μια ένδειξη της προέλευσης της παραγόμενης οξύτητας παρέχεται αρχικά με τιτλοδότηση του διαλύματος NAG μέχρι pH 4.5 και στη συνέχεια μέχρι pH 7. Η αρχική μέτρηση προσδιορίζει την οξύτητα λόγω ελεύθερου οξέος (δηλ. H_2SO_4) όπως επίσης και την οξύτητα που οφείλεται στο διαλυμένο σίδηρο και αργίλιο. Η τελική μέτρηση στο pH 7 περιλαμβάνει μεταλλικά ιόντα που καταβυθίζονται ως υδροξείδια στην περιοχή pH μεταξύ 4.5 και 7.

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι υλικά με περιεχόμενο S σε σιδηροπυρίτη < 1% οξειδώθηκαν εντελώς με την δοκιμή NAG ενός σταδίου, αλλά υλικά με >1% S δεν οξειδώθηκαν.

Το γεγονός αυτό μπορεί να προκαλέσει κάποια υποεκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας για υλικά με υψηλό S, και χαμηλούς λόγους $NAG_{4.5}/NAPP$ (< 0.5). Αυτό οφείλεται στην καταλυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου λόγω αντιδράσεων με την επιφάνεια των σουλφιδίων και των προϊόντων οξείδωσης πριν οξειδωθούν όλες οι θειούχες ενώσεις του υλικού. Για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός, πραγματοποιείται συνήθως η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων.

Η δοκιμή NAG ενός σταδίου είναι δυνατόν να μην μπορεί να προσδιορίσει με αξιοπιστία το δυναμικό παραγωγής οξύτητας θειούχων δειγμάτων (> 1% S) όταν αυτά περιέχουν ορυκτά τα οποία διαλυτοποιούνται εύκολα και παράγουν αλκαλικότητα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η οξείδωση των θειούχων ενώσεων ενός υλικού μπορεί να είναι μόνο μερική, οποιαδήποτε οξύτητα παραχθεί μπορεί να αντιδράσει γρήγορα με την παραγόμενη αλκαλικότητα και να παραχθούν διαλύματα NAG με ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να απαιτηθούν διάφορα στάδια NAG μέχρι να καταναλωθούν τα υλικά που παράγουν αλκαλικότητα (δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων).

Υλικά με υψηλό οργανικό φορτίο (> 5-7% Total Organic Carbon, TOC) μπορούν επίσης να επηρεάσουν την αξιοπιστία της δοκιμής NAG, λόγω της αντίδρασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου με την οργανική ύλη και της δημιουργίας οργανικών οξέων. Σε δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα S υπό μορφή θειούχων ενώσεων (< 1% S), η οξύτητα λόγω του οργανικού φορτίου μπορεί να προκαλέσει λανθασμένο υπολογισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας. Σε πυριτικά υλικά με υψηλό οργανικό φορτίο, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη προηγείται της οξείδωσης του οργανικού φορτίου, και η οξύτητα που παράγεται συμβάλει ακριβέστερα στον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι η οργανική οξύτητα όπως προσδιορίζεται κατά τη δοκιμή NAG δεν παράγεται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής οξείδωσης. Προσδιορισμός και σύγκριση των περιεχομένων SO_4 και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο διάλυμα NAG μπορεί να συμβάλει στην σωστή εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς της οξύτητας που παράγεται τόσο από το οργανικό φορτίο όσο και από τις θειούχες ενώσεις.

3.4. $pH_{1:2}$ και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)_{1:2}

Το $pH_{1:2}$ και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)_{1:2} ενός υλικού προσδιορίζονται με ανάμιξη του στερεού με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:2 κ.β. Η μέτρηση γίνεται μετά την επίτευξη ισορροπίας, η οποία επέρχεται σε 12 -16 ώρες (συνήθως αφήνεται ο πολφός να ηρεμήσει όλη τη νύχτα και η μέτρηση γίνεται το άλλο πρωί). Αυτή η μέτρηση δίνει μια ένδειξη της προϋπάρχουσας οξύτητας και αλατότητας των αποβλήτων όταν αρχικά εκτεθούν σε συνθήκες οξείδωσης.

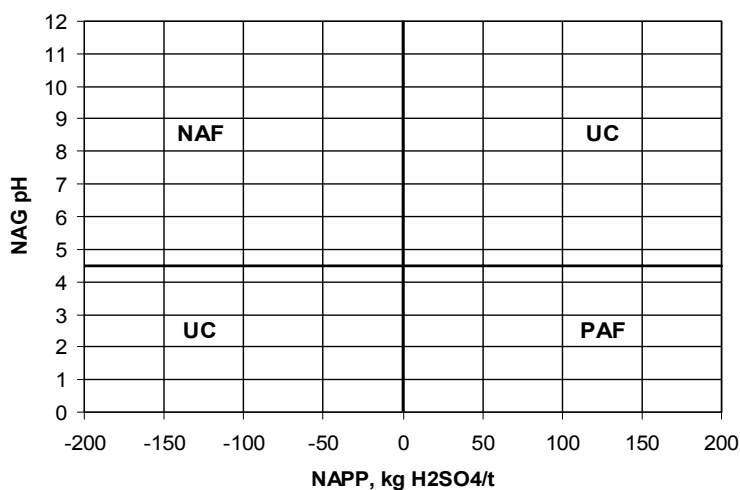
Σημειώνεται ότι ένα υλικό που έχει χαρακτηριστεί ως αδύνατο να παράγει οξύτητα (NAF) μπορεί να θεωρηθεί ως εν δυνάμει υλικό (με κάποιο βαθμό επικινδυνότητας) για παραγωγή οξύτητας και αλατότητας στο μέλλον με συνέπεια να καθίσταται ακατάλληλο για επιφανειακή διάθεση ή διάθεση σε ακατάλληλα σχεδιασμένες περιοχές λόγω πιθανών επιπτώσεων στη βλάστηση και λόγω παραγωγής μη αποδεκτών εκχυλισμάτων.

3.5. Ταξινόμηση δειγμάτων

Το Σχήμα 3.3 δείχνει ότι ένα δείγμα μπορεί να ταξινομηθεί με βάση την περιεκτικότητα σε S, και τα αποτελέσματα των δοκιμών προσδιορισμού δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC), καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας (NAPP) και της καθαρής παραγωγής οξύτητας (NAG) σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες:

1. δεν παράγει οξύτητα (Non Acid Forming, NAF),
2. είναι πιθανόν να παράγει οξύτητα (Potentially Acid Forming, PAF), και
3. αβέβαιο (Uncertain, UC).

Το Σχήμα 3.2 είναι το κλασσικό διάγραμμα ταξινόμησης με βάση γεωχημικά δεδομένα με προσδιορισμένα τα τεταρτημόρια που αντιπροσωπεύουν τις περιοχές NAF, PAF και UC.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα γεωχημικής ταξινόμησης (ARD Test Handbook, 2002).

3.5.1. Υλικά που δεν παράγουν οξύτητα (NAF)

Ένα υλικό που ταξινομείται ως NAF μπορεί, ή όχι, να έχει σημαντική περιεκτικότητα σε θείο αλλά το δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC) είναι περισσότερο από επαρκές ώστε να εξουδετερωθεί όλη η οξύτητα που θεωρητικά θα μπορούσε να παραχθεί από όλα τα περιεχόμενα θειούχα ορυκτά. Έτσι, το υλικό που ταξινομείται ως NAF θεωρείται ελάχιστα πιθανό να είναι πηγή δημιουργίας όξινης απορροής. Ένα υλικό θεωρείται συνήθως ως NAF όταν έχει αρνητικό καθαρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας (NAPP) και το τελικό NAG pH είναι ≥ 4.5 . Όταν η περιεκτικότητα σε S είναι υψηλή ($>1\%$), τότε απαιτείται λεπτομερέστερη μελέτη ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η εξουδετέρωση της οξύτητας λαμβάνει χώρα με τουλάχιστον τον ίδιο ρυθμό όπως η παραγωγή της.

3.5.2. Υλικά που είναι δυνατόν να παράγουν οξύτητα (PAF)

Ένα υλικό που ταξινομείται ως PAF έχει πάντοτε σημαντική περιεκτικότητα σε θείο, ενώ το δυναμικό παραγωγής οξύτητας είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό εξουδετέρωσής της. Από αυτό συμπεραίνεται ότι υπάρχει υψηλός κίνδυνος ένα τέτοιο υλικό, ακόμα κι αν το pH είναι ουδέτερο τη στιγμή της εξόρυξης ή μετά από επεξεργασία του, να οξειδωθεί και να παραχθεί όξινη απορροή όταν εκτεθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ένα υλικό συνήθως θεωρείται ως PAF όταν έχει θετικό καθαρό δυναμικό καθαράς παραγωγής οξύτητας (NAPP) και το τελικό NAG pH είναι < 4.5 .

3.5.3. Αβέβαια υλικά (UC)

Ένα υλικό θεωρείται αβέβαιο ως προς την παραγωγή οξύτητας όταν υπάρχει προφανής διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των δοκιμών NAPP και NAG (δηλ. όταν το NAPP είναι θετικό και το NAG pH > 4.5 , ή όταν το NAPP είναι αρνητικό και το NAG pH ≤ 4.5). Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, με τη χρησιμοποίηση και των δύο δοκιμών NAPP και NAG μειώνεται σημαντικά ο κίνδυνος λανθασμένης ταξινόμησης. Στα αβέβαια υλικά αποδίδεται προσωρινά μια δοκιμαστική ταξινόμηση που παρουσιάζεται σε παρένθεση π.χ. UC (NAF). Υλικά με υψηλό οργανικό υλικό χαρακτηρίζονται επίσης ως αβέβαια επειδή η οξύτητα του διαλύματος NAG μπορεί να οφείλεται περισσότερο σε οργανική οξύτητα παρά σε οξύτητα προερχόμενη από οξείδωση σουλφιδίων. Τα αβέβαια υλικά απαιτούν λεπτομερέστερη έρευνα ώστε να καθορισθεί το πραγματικό τους δυναμικό παραγωγής οξύτητας.

3.6. Λεπτομερείς στατικές και κινητικές δοκιμές

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των παραγόντων δημιουργίας OAM όπως επίσης και των αβέβαιων υλικών απαιτούνται λεπτομερείς εργαστηριακές γεωχημικές δοκιμές. Οι δοκιμές που συνήθως χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι οι ακόλουθες:

- δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων
- κινητική δοκιμή NAG
- δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας (Acid Buffering Characteristic Curve, ABCC)

- ορυκτολογικές αναλύσεις
- δοκιμή εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης ροής

Οι δοκιμές αυτές μπορούν να διεξαχθούν σε διάφορους συνδυασμούς ανάλογα με τη φύση του υλικού και τις απαιτούμενες πληροφορίες. Κάθε μια από αυτές τις δοκιμές περιγράφεται στη συνέχεια και παράλληλα αναλύεται η εφαρμογή τους. Οι δοκιμές NAG διαδοχικών σταδίων, κινητική NAG, χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας (ABCC) και η δοκιμή εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης ροής παρουσιάζονται στα Παραρτήματα Γ, ΣΤ και Ε αντίστοιχα.

3.6.1. Δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων

Κατά την εργαστηριακή ανάλυση υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις, είναι σύνηθες το γεγονός να μην ολοκληρώνεται η οξείδωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής ενός σταδίου NAG. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην καταλυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου πριν αυτό μπορέσει να οξειδώσει όλα τα σουλφίδια του δείγματος. Για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός, συχνά εκτελείται η δοκιμή NAG σε διαδοχικά στάδια. Αυτή η δοκιμή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την γεωχημική αξιολόγηση υλικών που έχουν υψηλή ANC και ταξινομούνται ως PAF.

Η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων είναι διεργασία που περιλαμβάνει μια σειρά δοκιμών NAG ενός σταδίου σε ένα δείγμα (δηλ. 2.5 g δείγματος αντιδρούν δύο ή περισσότερες φορές με 250 mL διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 15% κ.ο.). Στο τέλος κάθε σταδίου, το δείγμα διηθείται και το διάλυμα χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του NAG pH και της ικανότητας NAG. Η δοκιμή NAG επαναλαμβάνεται στη συνέχεια για το στερεό υπόλειμμα. Ο κύκλος επαναλαμβάνεται μέχρι τη στιγμή που δεν λαμβάνει χώρα καταλυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, ή μέχρι το NAG pH να είναι μεγαλύτερο από 4.5. Το συνολικό δυναμικό παραγωγής καθαρής οξύτητας NAG του δείγματος προσδιορίζεται από το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών όπως προκύπτουν από κάθε στάδιο. Ο αριθμός των σταδίων που απαιτούνται μέχρι τη στιγμή που το δείγμα αρχίσει να παράγει οξύτητα καθορίζει την γεωχημική καθυστέρηση που παρατηρείται.

Αυτή η δοκιμή θεωρείται απαραίτητη στις περιπτώσεις όπου ο λόγος NAG/NAPP για τις αντίστοιχες δοκιμές είναι χαμηλός (<0.5), και σκοπός είναι να προσδιορισθεί η συνολική οξύτητα τη στιγμή που θα έχουν οξειδωθεί τα περισσότερα σουλφίδια. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των θειικών στα διαλύματα NAG είναι ένας χρήσιμος τρόπος για να διαπιστωθεί εάν όλο το περιεχόμενο S έχει οξειδωθεί και μεταφερθεί στο διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή, εάν ο λόγος NAG/NAPP όπως προκύπτει από τις διαδοχικές εκχύλισεις είναι ακόμη χαμηλός, και όλο το S έχει συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς, συμπεραίνεται ότι είτε υπάρχει παρουσία μορφών του θείου που δεν προκαλούν σχηματισμό οξύτητας (όπως θειικά άλατα, οργανικό S, στοιχειακό S και άλλες θειϊκές ενώσεις) είτε ότι λαμβάνουν χώρα διαφορετικοί μηχανισμοί αντιδράσεων. Η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων χρησιμοποιείται επίσης όταν απαιτείται ακριβέστερος προσδιορισμός του συνολικού δυναμικού παραγωγής οξύτητας.

Το περιεχόμενο οργανικό υλικό μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στη δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων με τον ίδιο τρόπο όπως και στη δοκιμή NAG ενός σταδίου. Η συνολική οξύτητα ενός υλικού με υψηλό οργανικό φορτίο κατά τη διαδοχική δοκιμή

NAG συνήθως περιλαμβάνει εκτός από την οξύτητα που παράγεται από την οξείδωση των θειούχων ενώσεων και την οξύτητα λόγω των οργανικών οξέων. Μετρήσεις και συγκρίσεις των συγκεντρώσεων SO_4 και ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) μπορούν να προσδιορίσουν με ικανοποιητική ακρίβεια τη συνεισφορά των δύο αυτών τύπων οξύτητας.

3.6.2. Κινητική δοκιμή NAG

Η κινητική δοκιμή NAG είναι ίδια με την δοκιμή NAG ενός σταδίου με τη διαφορά ότι η θερμοκρασία, το pH και μερικές φορές η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) του διαλύματος καταγράφονται σε συνάρτηση με το χρόνο. Διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις αυτές κατά τη διάρκεια της δοκιμής παρέχουν ενδείξεις για την κινητική της οξείδωσης των θειούχων ενώσεων και το ρυθμό δημιουργίας όξινης απορροής. Αυτό στη συνέχεια δίνει σημαντικές ενδείξεις για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του υλικού σε συνθήκες πεδίου. Για παράδειγμα, η τάση μεταβολής του pH δίνει μια εκτίμηση της σχετικής ικανότητας αντίδρασης των διαφόρων φάσεων και μπορεί να συσχετισθεί με την πρόβλεψη του χρόνου υστέρησης και των ρυθμών οξείδωσης στις δοκιμές εκχύλισης σε στήλες. Επιπλέον, τα θειούχα υλικά εκλύουν συνήθως θερμότητα κατά τη διάρκεια της δοκιμής NAG λόγω της διάσπασης του διαλύματος του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία καταλύεται από τις επιφάνειες των σουλφιδίων ή/και από τα προϊόντα οξείδωσης.

Προσοχή πρέπει επίσης να δίδεται σε υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο, με βάση αυτά που προαναφέρθηκαν σε προηγούμενες παραγράφους.

3.6.3. Δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας

Η δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας (ABCC) περιλαμβάνει αργή τιτλοδότηση ενός δείγματος με οξύ και συνεχή παρακολούθηση της διακύμανσης του pH. Η δοκιμή αυτή δίνει πληροφορίες για το ποσοστό του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC) του υλικού το οποίο είναι άμεσα διαθέσιμο. Αυτή η δοκιμή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον χαρακτηρισμό ενός θειούχου υλικού με $\text{NAPP} < 0$ και $\text{NAG pH} = 4.5$, εάν δηλαδή αυτό περιέχει διαθέσιμες ανθρακικές ενώσεις που μπορούν άμεσα να διαλυτοποιηθούν ώστε τελικά να μην παραχθεί οξύτητα.

3.6.4. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τις κρυσταλλικές ενώσεις που περιέχουν S όπως επίσης και για τις ποσότητες των ορυκτών που εξουδετερώνουν την παραγόμενη οξύτητα και έχουν προσδιορισθεί με άλλες μεθόδους. Για παράδειγμα, η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων λεπτομερούς σιδηροπυρίτη σε ένα υλικό μπορεί να αποτελεί ένδειξη ταχείας οξείδωσης και παραγωγής οξύτητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν παράγεται οξύτητα από όλες τις ενώσεις του S (π.χ. γαληνίτης, σφαλερίτης, κοβελίτης, βορνίτης και χαλκοσίνης δεν απελευθερώνουν άμεσα οξύτητα όταν οξειδώνονται), συνεπώς ο προσδιορισμός της σχετικής περιεκτικότητας αυτών των θειούχων ορυκτών σε ένα υλικό παρέχει περισσότερες πληροφορίες για το δυναμικό παραγωγής οξύτητας. Ο προσδιορισμός των ενώσεων που προκαλούν εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας συμβάλλει σημαντικά στην εκτίμηση του διαθέσιμου ANC. Οι

ορυκτολογικές αναλύσεις συμβάλλουν επίσης στον προσδιορισμό θειούχων ενώσεων οι οποίες είναι εγκλωβισμένες και δεν μπορούν εύκολα να οξειδωθούν.

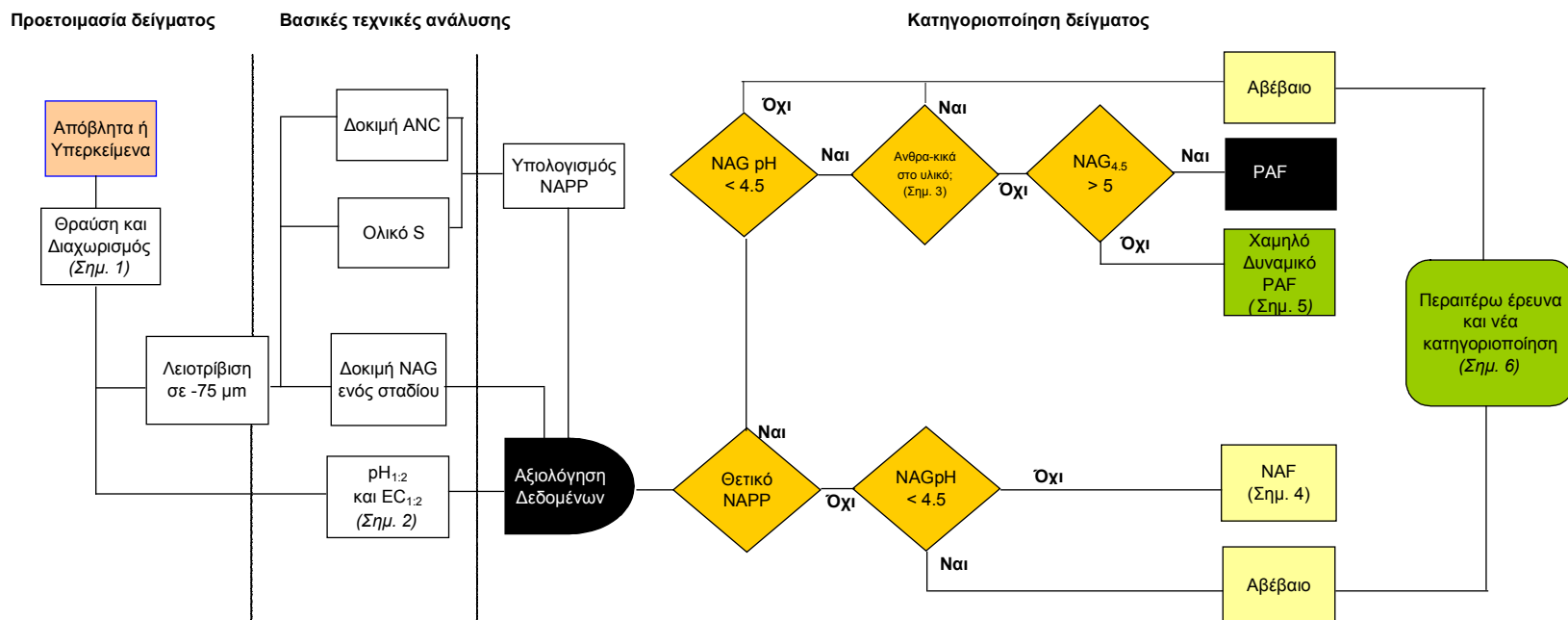
Οι κυριότερες τεχνικές ορυκτολογικής ανάλυσης περιλαμβάνουν χρήση οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), μικροαναλυτή, XRD και XRF.

3.6.5. Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες

Οι δοκιμές σε στήλες εκχύλισης, που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιούνται ώστε να συμπληρώσουν τις υπόλοιπες γεωχημικές δοκιμές. Οι στήλες εκχύλισης πληρώνονται συνήθως με 2-3 kg θραυσμένων (μη λειοτριβημένων) υπερκειμένων ή αποβλήτων και υποβάλλονται σε κύκλους υγρασίας - ξηρασίας ώστε να προκληθεί οξείδωση των περιεχόμενων θειούχων ενώσεων και απομάκρυνση των προϊόντων οξείδωσης. Το εκχύλισμα που προκύπτει από κάθε στήλη συλλέγεται και αναλύεται ώστε να προσδιορισθούν σημαντικές παράμετροι και να συλλεχθούν πληροφορίες σχετικά με την αντιδραστικότητα των θειούχων ενώσεων, την κινητική της οξείδωσης, τη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων και την εν γένει συμπεριφορά του υλικού κατά την εκχύλιση. Δείγματα του εκχυλισθέντος υλικού μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω γεωχημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

Η διάρκεια εκχύλισης των δοκιμών σε στήλες εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του υλικού και τις ερευνητικές ανάγκες, συνήθως όμως τα αποτελέσματα αξιολογούνται κάθε έξι μήνες. Οι στήλες ελεύθερης ροής είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη δοκιμή, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και άλλες παραλλαγές. Επειδή η διάρκεια της δοκιμής αυτής απαιτεί σημαντικό χρόνο και θεωρείται ακριβή αν ληφθεί υπόψη ότι εφαρμόζεται σε ένα σημαντικό αριθμό δειγμάτων προηγείται συνήθως η εκτέλεση των γεωχημικών δοκιμών που αναφέρθηκαν προηγούμενα.

Οι δοκιμές εκχύλισης σε στήλες εκτελούνται με την προϋπόθεση ότι το οξυγόνο είναι ελεύθερα διαθέσιμο σε όλη τη μάζα του δείγματος. Οι αναλύσεις των εκχυλισμάτων παρέχουν συνεπώς ένα μέτρο της σχετικής αντιδραστικότητας ενός δεδομένου δείγματος σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Εάν οι στήλες είναι κορεσμένες σε νερό ή πολύ υγρές τότε η υπόθεση ότι το οξυγόνο είναι ελεύθερα διαθέσιμο προφανώς δεν ισχύει. Εάν οι στήλες είναι εξαιρετικά ξηρές μπορεί να λάβει χώρα διαλυτοποίηση δευτερογενών φάσεων, συνεπώς το εκχύλισμα που συλλέγεται αναμένεται να υπερεκτιμήσει το ρυθμό οξείδωσης των θειούχων ενώσεων. Η λειτουργία των στηλών εκχύλισης σχεδιάζεται έτσι ώστε να περιλαμβάνει ένα εβδομαδιαίο κύκλο υγρασίας-ξηρασίας και ένα μηνιαίο κύκλο έκπλυσης. Το κάθε δείγμα καταβρέχεται με προσθήκη νερού στην επιφάνεια της στήλης και το εκχύλισμα συλλέγεται σε δοχείο στη βάση της. Χρησιμοποιούνται λαμπτήρες θέρμανσης ώστε να εξασφαλίσουν ξήρανση του δείγματος μεταξύ των περιόδων διαβροχής. Το νερό προστίθεται κάθε εβδομάδα σε 4 κύκλους. Τις 3 πρώτες εβδομάδες προστίθενται 100 ml νερού / kg δείγματος ενώ την 4^η και τελευταία εβδομάδα προστίθενται 400 ml / kg ώστε όλα τα προϊόντα οξείδωσης να μεταφερθούν στο δοχείο συλλογής του εκχυλισματος.



Σημ. 1: Η προετοιμασία του δείγματος μπορεί να περιλαμβάνει θραύση σε - 4mm και διαχωρισμό για την παραλαβή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Τα απόβλητα εμπλουτισμού συνήθως δεν απαιτούν θραύση.

Σημ. 2: Οι μετρήσεις pH και EC δίνουν μια εκτίμηση της άμεσης διαθεσίμης οξύτητας και αλατότητας. Η πληροφορία αυτή μπορεί να επηρεάσει την τελική κατηγοριοποίηση του δείγματος λαμβάνοντας υπόψη πιθανές βραχυπρόθεσμες δράσεις αποκατάστασης, απορροής κ.λπ. Οι μετρήσεις είναι καλύτερα να πραγματοποιούνται στο θραυσμένο δείγμα παρά στο λειοτριβημένο, όπου αυτό είναι δυνατόν.

Σημ. 3: Η παρουσία οργανικού υλικού μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα της δοκιμής NAG, ιδιαίτερα για δείγματα άνθρακα με περισσότερο από 5% ολικό οργανικό άνθρακα.

Σημ. 4: Εκτενέστερη έρευνα απαιτείται για να επιβεβαιωθεί η κατηγοριοποίηση δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα S και υψηλό ANC. Δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα S μπορεί να μην οξειδωθούν πλήρως κατά τη διάρκεια της δοκιμής NAG. Σε τέτοια δείγματα (υψηλό S και υψηλό ANC) θα πρέπει να εκτελούνται οι δοκιμές NAG διαδοχικών σταδίων και ABCC. Υλικά με >2% S και λόγο ANC/MPA < 1.5 θα πρέπει να αξιολογούνται.

Σημ. 5: Εκτενέστερη έρευνα απαιτείται για να προσδιορισθεί το δυναμικό παραγωγής οξύτητας δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε S (>1% S) και χαμηλό λόγο NAG/NAPP (<0.5). Χαμηλοί λόγοι NAG/NAPP υποδεικνύουν ότι είτε οι ενώσεις του S δεν παράγουν όξινη απορροή είτε ότι η οξείδωση μέσω της δοκιμής NAG είναι ατελής, με αποτέλεσμα να απαιτούνται επιπρόσθετες δοκιμές ανά περίπτωση.

Σημ. 6: Εκτενέστερη έρευνα απαιτείται ώστε να προσδιορισθεί

- Η κατηγοριοποίηση υλικών με αντίθετα αποτελέσματα δοκιμών NAPP και NAG
- Το μέγεθος του δυναμικού παραγωγής οξύτητας για υλικά PAF με χαμηλούς λόγους NAG/NAPP
- Η διαθεσιμότητα ANC για την εξουδετέρωση της οξύτητας που παράγεται από υλικά με μέση έως υψηλή περιεκτικότητα σε S.
- Το δυναμικό παραγωγής οξύτητας υλικών με υψηλό οργανικό φορτίο

Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής δοκιμών ARD, με κόμβους αποφάσεων και κατηγορίες υλικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική μεθοδολογία

4.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

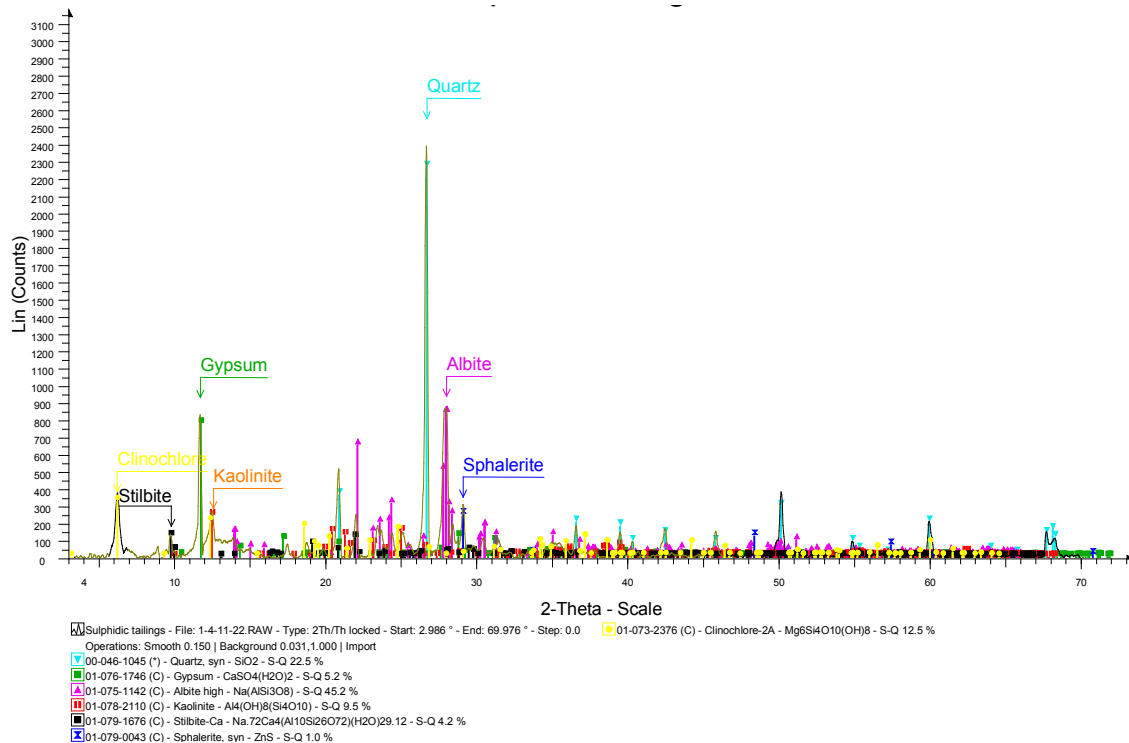
1. Μικτά θειούχα απόβλητα από φράγμα απόθεσης αποβλήτων εμπλουτισμού (Veliki Krivelji No 3) της περιοχής Bor της Σερβίας
2. Ιλύες από υδατικά ρεύματα τα οποία συλλέγουν τα εκχυλίσματα που παράγονται από το προηγούμενο φράγμα απόθεσης στην περιοχή Bor
3. Μικτά θειούχα απόβλητα από φράγμα απόθεσης αποβλήτων εμπλουτισμού της περιοχής Gai της Ρωσίας
4. Απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών από σωρό απόθεσης στην περιοχή Tula της Ρωσίας
5. Ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδος

Η χημική σύσταση των μικτών θειούχων αποβλήτων εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη της περιοχής Bor (όπως παραλήφθηκε από τη Σερβία) παρουσιάζεται στον κατωτέρω Πίνακα 4.1, ενώ η ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο Σχήμα 4.1.

Πίνακας 4.1. Χημική σύσταση μικτών θειούχων αποβλήτων περιοχής Bor

Συστατικό	% κ.β	Συστατικό	% κ.β
SiO ₂	58,64	K ₂ O	2,39
Fe	5,75	TiO ₂	0,025
Al ₂ O ₃	17,01	V ₂ O ₅	0,023
Cu	0,03	Pb	0,0017
S	0,3	Zn	0,009
Cu ox	0,016	Se	< 0,004
Cu sulf	0,014	Mo	0,001
CaO	4,84	Te	1,4
MgO	2,49	As	< 0,003
Na ₂ O	2,96	Fe ₃ O ₄	1,62

Η περιεκτικότητα σε S τόσο των μικτών θειούχων αποβλήτων όσο και των ιλύων της περιοχής Bor παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε S αναλύθηκαν 25 δείγματα από το φράγμα απόθεσης Veliki Krivelj No 3 των αποβλήτων εμπλουτισμού (1-25) και 4 δείγματα από ιλύες παρακείμενου υδατικού ρεύματος (26-29) που συλλέγει τα παραγόμενα όξινα εκχυλίσματα από το φράγμα απόθεσης. Τα δείγματα των ιλύων συλλέχθηκαν σε απόσταση που κυμαίνεται από 0-1000 m από τη βάση του φράγματος. Το δείγμα No 30 αφορά την περιεκτικότητα σε S ιπτάμενης τέφρας από θερμικό σταθμό της ίδιας περιοχής.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ακτίνων Χ μικτών θειούχων αποβλήτων περιοχής Bor

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.2 η περιεκτικότητα σε S των μικτών θειούχων αποβλήτων κυμαίνεται από 0.7 έως 2.3% S με μέση τιμή 1.3 % S, ενώ των ιλύων από υδατικά ρεύματα μεταξύ 2.6 και 4.0 % S με μέση τιμή 3.3 % S. Η περιεκτικότητα σε S της ιπτάμενης τέφρας είναι 1.4 % S.

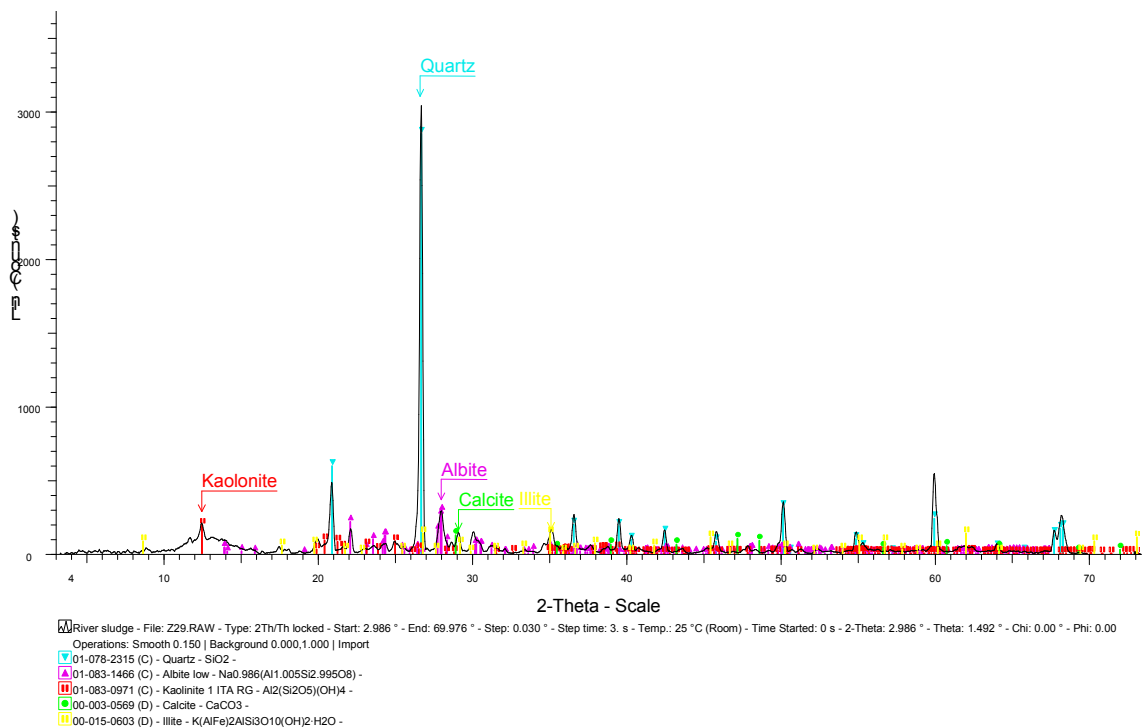
Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των ιλύων.

Πίνακας 4.2. % περιεκτικότητα S μικτών θειούχων αποβλήτων της περιοχής Bor

a/a	% S	a/a	% S
1	1.7	16	0.8
2	1.3	17	1.4
3	1.3	18	1.4
4	1.7	19	1.4
5	1.0	20	1.0
6	1.4	21	1.2
7	0.7	22	2.0
8	1.3	23	0.9
9	0.9	24	1.4
10	1.9	25	1.5
11	2.3	26	4.0
12	0.9	27	2.6
13	1.1	28	3.1
14	1.6	29	3.6
15	1.3	30	1.4

Οι διαφορές στην περιεκτικότητα του S που παρατηρούνται στους Πίνακες 4.1 και 4.2 οφείλονται στο γεγονός ότι ο Πίνακας 4.1 εμφανίζει αναλύσεις της εταιρείας οι οποίες είναι αρκετά παλιές και δεν θεωρούνται σε γενικές γραμμές αξιόπιστες με βάση τη σημερινή κατάσταση των αποβλήτων.

Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις προκύπτει ότι οι κύριες φάσεις των αποβλήτων είναι χαλαζίας (SiO_2), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), αλβίτης ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), καολινίτης ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) και σφαλερίτης (δεν παρατηρείται με XRD παρουσία χαλκοπυρίτη λόγω μικρής περιεκτικότητας) ενώ των ιλύων χαλαζίας, ασβεστίτης (CaCO_3), καολινίτης, γύψος, αλβίτης και ιλλίτης ($\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$).



Σχήμα 4.2. Διάγραμμα ακτίνων Χ ιλύων υδατικών ρευμάτων περιοχής Bor

Στα επόμενα Σχήματα 4.3-4.6 παρουσιάζεται το φράγμα διάθεσης αποβλήτων στην περιοχή Bor και χαρακτηριστικό υδατικό ρεύμα το οποίο συλλέγει τα όξινα εκχυλίσματα από το φράγμα. Από το υδατικό αυτό ρεύμα συλλέχθηκαν τα δείγματα της ιλύος σε απόσταση μέχρι 1000 μέτρα από τη βάση του φράγματος.



Σχήμα 4.3. Ενεργό φράγμα απόθεσης τελμάτων Veliki Krivelji 3, Bor, Σερβία



Σχήμα 4.4. Διάβρωση και επιφανειακή οξείδωση αποβλήτων στο φράγμα απόθεσης τελμάτων



Σχήμα 4.5. Άποψη πλευρικού τοιχώματος του φράγματος απόθεσης τελμάτων



Σχήμα 4.6. Υδατικό ρεύμα συλλογής όξινων εκχυλισμάτων (pH 1.5) από το φράγμα απόθεσης τελμάτων

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται χάρτης της Ρωσίας με τις περιοχές Tula και Gai από όπου προέρχονται τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές δοκιμές. Από την περιοχή Gai προέρχονται τα μικτά θειούχα απόβλητα από εμπλουτισμό χαλκοπυρίτη, ενώ από την περιοχή Tula τα απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε S των μικτών θειούχων αποβλήτων της περιοχής Gai, στον Πίνακα 4.4 η ειδική τους ενεργότητα σε Bq/kg, ενώ στον Πίνακα 4.5 η χημική σύσταση των ιχνοστοιχείων που περιέχονται στα απόβλητα αυτά. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα σε 10 σημεία του φράγματος απόθεσης από τα οποία συλλέχθηκαν δείγματα επιφανειακά και από βάθος 30 cm.

Από τους πίνακες αυτούς προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε S των αποβλήτων είναι εξαιρετικά υψηλή, η ειδική ενεργότητα για τα ραδιενεργά στοιχεία Th-232, Ra-226, K-40 και Cs-137 είναι πολύ χαμηλή, ενώ η περιεκτικότητα κάποιων ιχνοστοιχείων (Cu, Mn, As, Zn) θεωρείται σημαντική. Αξιοσημείωτη είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε Ca με αποτέλεσμα τα απόβλητα αυτά αναμένεται να παράγουν σημαντική όξινη απορροή σε περίπτωση που οξειδωθούν.



Σχήμα 4.7. Χάρτης της Ρωσίας με τις περιοχές Tula και Gai

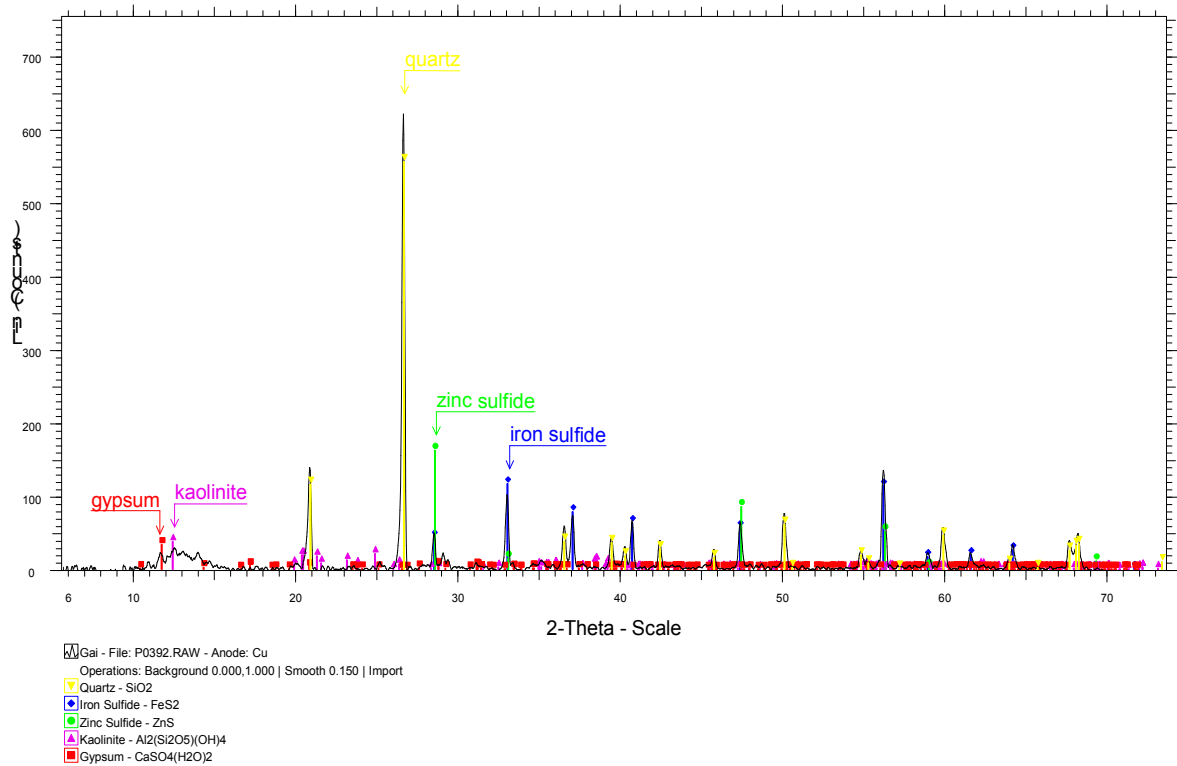
Πίνακας 4.3. Περιεκτικότητα σε S % των μικτών θειούχων αποβλήτων Gai.

Θέση δειγματοληψίας	S, %	
	Επιφάνεια	Βάθος 30 cm
1	24.2	24.8
2	21.0	21.2
3	25.7	24.6
4	25.9	24.2
5	23.6	25.5
6	22.8	23.5
7	29.3	28.9
8	23.0	23.1
9	25.1	24.5
10	23.0	24.6

Πίνακας 4.4. Ειδική ενεργότητα φυσικών ραδιονουκλιδίων των αποβλήτων Gai.

Δείγμα	Ενεργότητα, Bq/kg			
	Th-232	Ra-226	K-40	Cs-137
1	6	30	215	2

Gai



Σχήμα 4.8. Διάγραμμα ακτίνων Χ μικτών θειούχων αποβλήτων περιοχής Gai

Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις προκύπτει ότι οι κύριες φάσεις των αποβλήτων είναι χαλαζίας (SiO_2), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), καολινίτης ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), σιδηροπυρίτης (FeS_2) και σφαλερίτης (ZnS) (Σχήμα 4.8).

Στο σημείο αυτό παρατηρείται πως η υψηλή περιεκτικότητα σε S που υποδεικνύεται από τις χημικές αναλύσεις (Πίνακας 4.3) δεν συμβαδίζει με τις κύριες φάσεις που προκύπτουν από τις ορυκτολογικές αναλύσεις. Συνεπώς, πιθανόν η περιεκτικότητα των αποβλήτων σε S να έχει υπερεκτιμηθεί λόγω σφάλματος κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Πίνακας 4.5. Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μικτών θειούχων αποβλήτων

Δείγμα	Συστατικό																	
	As g/t	Mn g/t	Pb g/t	Bi g/t	Mo g/t	V g/t	Cu %	Cd g/t	Ag g/t	Zn %	Ti %	Co g/t	Ni g/t	Cr g/t	Ca %	Sr g/t	Ba %	B g/t
1 επιφ.	700	500	70	7	20	30	0.5	<10	3	0.5	0.1	200	20	-	0.7	70	0.3	-
1 βάθος	700	500	50	7	30	50	0.2	-	2	0.3	0.1	100	20	30	1.0	100	0.2	-
2 επιφ.	700	300	300	10	50	30	0.3	<10	5	0.5	0.1	300	20	-	0.7	-	0.2	-
2 βάθος	500	500	200	10	20	50	0.2	<10	5	0.7	0.1	70	20	-	1.0	-	0.5	10
3 επιφ.	500	500	100	7	30	50	0.3	-	2	0.3	0.1	200	20	-	0.7	-	0.5	-
3 βάθος	500	700	100	7	20	50	0.2	<10	5	0.7	0.1	70	20	-	1.0	70	0.3	10
4 επιφ.	1000	500	100	7	50	20	0.3	<10	5	0.7	0.07	100	30	-	0.7	-	0.5	-
4 βάθος	1000	300	200	10	30	20	0.3	<10	3	1-2	0.07	100	30	-	0.5	-	0.3	-
5 επιφ.	700	300	100	10	50	30	0.3	-	5	0.5	0.2	300	30	20	1.0	-	0.2	-
5 βάθος	500	300	100	7	30	30	0.2	<10	3	0.7	0.07	250	50	30	0.7	-	0.2	-
6 επιφ.	500	500	20	7	50	50	0.1	-	<1	0.2	0.1	200	20	-	0.7	-	0.3	-
6 βάθος	500	500	30	7	30	30	0.3	-	<1	0.3	0.07	50	20	-	0.7	-	0.2	-
7 επιφ.	500	500	20	10	50	50	0.3	-	1	0.3	0.07	~300	20	-	0.7	-	0.3	-
7 βάθος	300	700	70	7	50	30	0.5	-	2	0.5	0.07	200	30	-	0.7	-	0.3	-
8 επιφ.	500	700	~100	7	50	50	0.3	-	3	0.7	0.1	200	20	-	1	-	0.1	-
8 βάθος	700	700	200	7	50	50	0.2	-	5	0.3	0.1	200	20	-	1	-	0.2	-
9 επιφ.	500	700	100	7	50	30	0.5	-	1	0.7	0.1	200	20	-	1	-	~0.3	-
9 βάθος	500	500	200	7	30	20	0.3	<10	7	2-3	0.07	70	20	-	0.7	-	0.2	-
10 επιφ.	700	500	100	7	30	20	0.7	20	5	2-	0.05	100	20	-	0.5	-	0.2	-
10 βάθος	500	500	300	7	30	20	0.3	20	5	2-3	0.05	200	20	-	0.7	-	~0.3	-

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η % περιεκτικότητα των αποβλήτων υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών της περιοχής Tula και ειδικότερα της περιοχής διάθεσης Kimonskaya όσον αφορά την τέφρα, την υγρασία, τα πτητικά συστατικά, τον C και το S. Αναφέρεται ότι στη συγκεκριμένη περιοχή υπάρχουν αρκετές περιοχές διάθεσης τελμάτων.

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των αποβλήτων αυτών σε ιχνοστοιχεία ενώ στον Πίνακα 4.8 οι ορυκτολογικές τους αναλύσεις.

Πίνακας 4.6. Ανάλυση αποβλήτων υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών περιοχής διάθεσης Kimonskaya (Tula)

α/α δείγματος	Τέφρα %	Υγρασία %	Πτητικά %	C %	S %
1	85,78	3,00	9,01	2,15	0,36
2	82,32	2,35	11,58	4,98	0,41
3	68,22	3,86	19,12	13,51	2,38
4	31,80	6,40	31,18	44,72	2,61
5	29,00	6,60	32,54	46,00	2,35
6	53,00	5,21	23,03	25,33	2,41
7	27,73	7,02	31,84	47,84	2,77
8	68,88	4,09	18,90	15,73	0,94
9	69,52	4,52	16,88	15,11	0,90
10	72,15	3,56	15,41	10,92	0,81

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι τα απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή περιεκτικότητα S (0.36-2.77%), υψηλή περιεκτικότητα C και σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα κάποιων ιχνοστοιχείων. Οι κύριες φάσεις τους είναι SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃ και Al₂O₃.

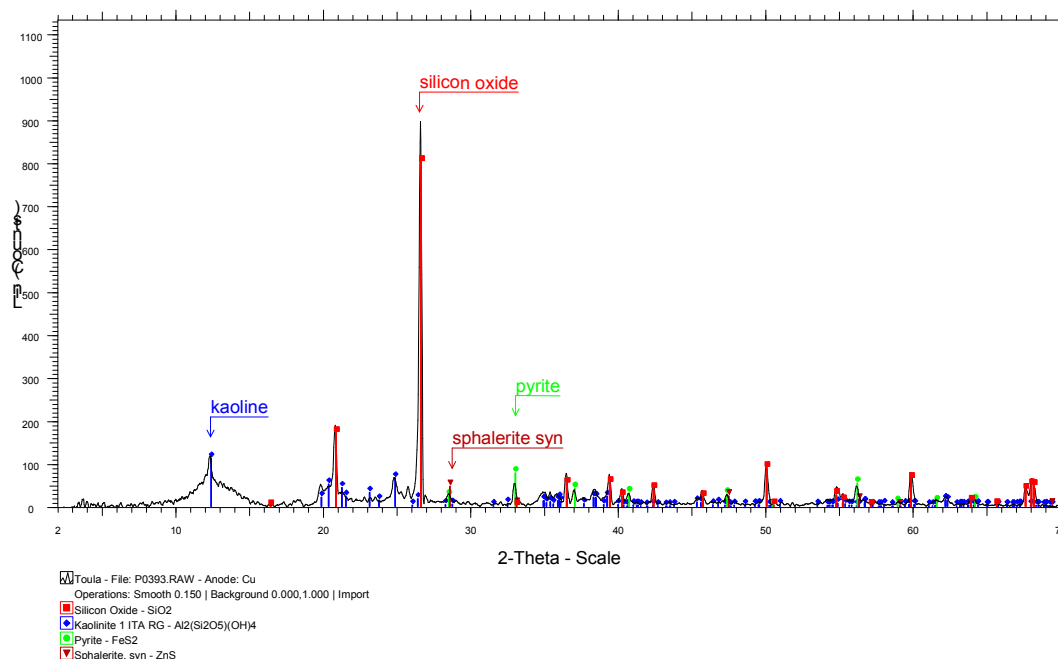
Πίνακας 4.7. Περιεκτικότητα των αποβλήτων Kimonskaya (περιοχή Tula) σε ιχνοστοιχεία

No	ppm (P, Mn, Na, Ti %)																								
	Be	Sc	P	Mn	Pb	Sn	Nb	Ga	Ge	Mo	V	Cu	Na	Zn	Ti	Co	Ni	Zr	Cr	Sr	Ba	La	Y	Yb	B
1	2	20	0,1	0,03	20	-	<10	10	-	2	10	50	0,7	70	0,5	20	50	300	70	100	500	50	20	-	70
2	1	20	0,1	0,02	10	-	<10	10	-	1	200	50	0,5	70	0,5	20	50	300	100	100	300	0	20	-	100
3	2	10	0,1	0,02	200	-	<10	20	-	5	100	70	0,5	70	0,5	20	70	300	100	100	300	50	20	-	200
4	~10	10	0,07	0,05	20	-	<10	20	-	7	100	50	0,5	70	0,5	30	70	300	100	100	300	-	70	5	500
5	~10	10	0,1	0,03	50	7	<10	20	~10	10	100	200	0,5	300	0,5	30	100	300	70	100	300	50	70	5	500
6	7	10	0,1	0,03	70	7	<10	20	~10	20	100	200	0,5	300	0,5	50	200	300	100	100	500	50	50	-	300
7	7	20	0,1	0,05	50	-	<10	20	-	20	100	70	0,5	70	0,5	30	70	300	100	100	300	50	70	5	500
8	2	10	0,1	0,05	30	-	<10	10	-	5	70	70	0,7	100	0,5	20	50	300	70	200	300	-	-	-	70
9	1	10	0,1	0,03	50	-	<10	20	-	7	100	100	0,7	100	0,5	20	50	200	70	100	300	-	-	-	100
10	2	10	0,1	0,03	70	-	<10	20	-	7	70	50	0,5	70	0,5	20	50	300	50	70	200	-	-	-	70

Πίνακας 4.8. Χημική ανάλυση αποβλήτων Kimonskaya (περιοχή Tula)

Δείγμα	%				
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	71,4	1,87	0,57	7,60	13,92
2	70,60	1,73	0,51	7,90	14,21
3	64,70	2,12	0,63	11,42	17,90
4	50,78	4,04	0,11	12,47	26,40
5	49,81	3,83	0,21	13,12	26,81
6	54,88	2,60	0,11	13,20	24,98
7	48,11	2,83	0,63	14,10	29,53
8	62,32	1,93	0,31	9,11	24,62
9	61,91	1,72	0,42	8,82	24,10
10	72,93	1,93	0,41	7,73	14,12

Toula



Σχήμα 4.9. Διάγραμμα ακτίνων Χ αποβλήτων υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών της περιοχής Tula

Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις προκύπτει ότι οι κύριες φάσεις των αποβλήτων είναι χαλαζίας (SiO_2), καολινίτης ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), σιδηροπυρίτης (FeS_2) και σφαλερίτης (ZnS) (Σχήμα 4.9)

Η χημική σύσταση της υπάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα σταθεροποίησης παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.9 (Xenidis et al., 2002)

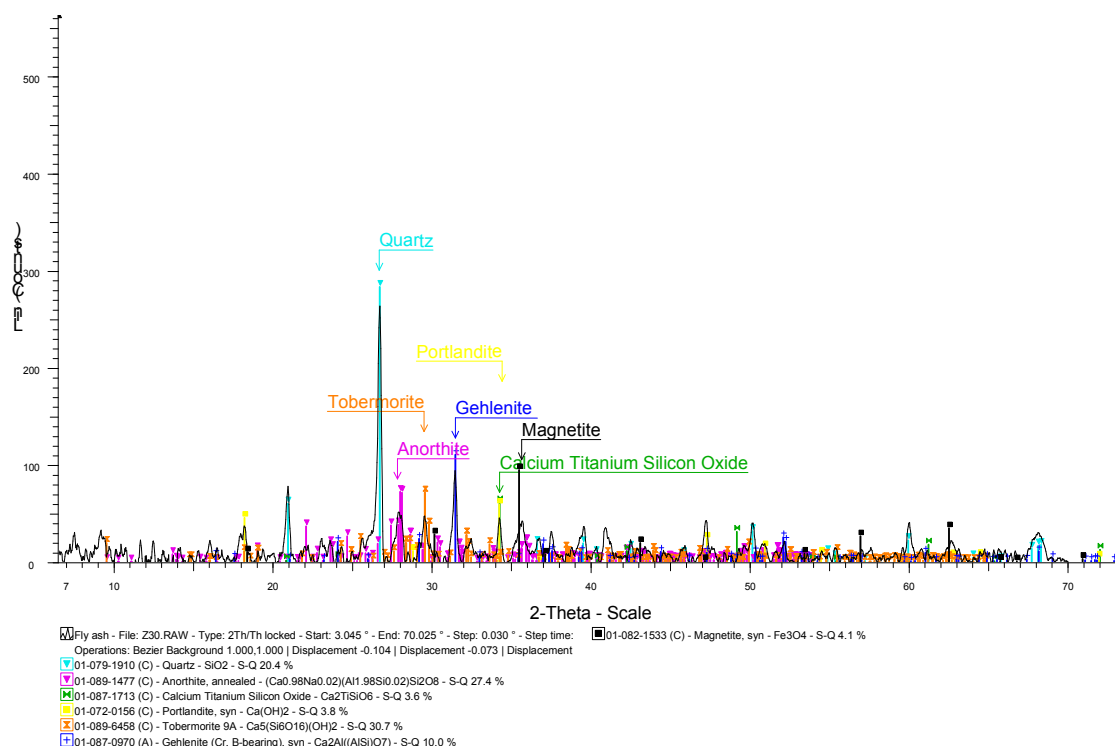
Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η ανάλυση ακτίνων Χ της υπάμενης τέφρας.

Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα η υπάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται ως κατηγορίας C (πρότυπο ASTM C618) επειδή η περιεκτικότητα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ είναι μεγαλύτερη από 50%.

Από το Σχήμα 4.10 προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις της υπάμενης τέφρας είναι χαλαζίας, ανορθίτης, πορτλανδίτης, τομπερμονίτης, γελενίτης, μαγνητίτης και μικτά οξείδια πυριτίου - ασβεστίου - τιτανίου.

Πίνακας 4.9. Χημική ανάλυση της υπάμενης τέφρας

Κύριο συστατικό	(%)	Ιχνοστοιχείο	(mg/kg)
Fe ₂ O ₃	5,56	Ni	461
Al ₂ O ₃	13,04	Cr	425
CaO	33,89	Pb	138
MgO	4,48	Zn	87
K ₂ O	0,76	Cd	14
Na ₂ O	0,29	Mn	339
TiO ₂	0,71	Co	68
SiO ₂	31,85	Se	3
SO ₃	6,83	As	25
LoI	2,67		



Σχήμα 4.10. Διάγραμμα ακτίνων Χ υπάμενης τέφρας

4.2. Πειραματικός σχεδιασμός

4.2.1. Εκχυλισιμότητα αποβλήτων – πρωτόκολλο AMIRA

Για τη μελέτη προσδιορισμού της εκχυλισιμότητας και κατ' επέκταση της επικινδυνότητας των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε το τροποποιημένο Αυστραλιανό πρωτόκολλο AMIRA. Μικτά θειούχα απόβλητα (A1 και A2) και ιλύες (B1 και B2) από υδατικά ρεύματα από την περιοχή Bor της Σερβίας όπως επίσης μικτά θειούχα απόβλητα από την περιοχή Gai της Ρωσίας (G1 και G2) και απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών από την περιοχή Tula (T1 και T2) της Ρωσίας υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους υγρασίας – ξηρασίας με παράλληλη θέρμανση με λαμπτήρες κατά τη διάρκεια της ημέρας. Τα μικτά θειούχα απόβλητα της περιοχής Bor της Σερβίας που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές προέκυψαν από ομογενοποίηση των δειγμάτων Νο 1, 4, 11 και 22 του Πίνακα 4.2. Η περιεκτικότητα S του ομογενοποιημένου δείγματος ήταν 1.9 %. Η % περιεκτικότητα S των ιλύων ήταν 3.3 %. Ως εκχυλιστικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν απεσταγμένο νερό και όξινη βροχή. Η όξινη βροχή προσομοιάζει πραγματικές συνθήκες περιοχών διάθεσης αποβλήτων σε μεταλλουργικές περιοχές.

Όλα τα απόβλητα αναμίχθηκαν σε αναλογία 50% κ.β με πυριτική άμμο ώστε να διευκολυνθεί η εφαρμογή της πρότυπης αυτής δοκιμής. Το στοιχείο αυτό χαρακτηρίζει την πρωτοτυπία της διπλωματικής εργασίας. Το πρωτόκολλο AMIRA όπως αρχικά αναπτύχθηκε εφαρμόζεται κυρίως για περισσότερο χονδρόκοκκα απόβλητα και αναφέρεται ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απόβλητα εμπλουτισμού και ιλύες, παρά μόνο μετά από σχετικές τροποποιήσεις. Στον επόμενο πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες εκτέλεσης των δοκιμών εκχύλισης

Πίνακας 4.10. Πειραματικές συνθήκες δοκιμών εκχύλισης με βάση το τροποποιημένο πρωτόκολλο AMIRA

Δοκιμή	Κωδικός	Βάρος αποβλήτων (g)	Βάρος ιλύος (g)	Βάρος χαλαζ. άμμου (g)	Εβδομ. προσθήκη απιονισμένου νερού (ml)	Εβδομ. προσθήκη όξινης βροχής (ml)
Ανάμιξη θειούχων αποβλήτων Bor με χαλαζιακή άμμο (1:1)	A1	500	-	500	250	-
	A2	500	-	500	-	250
Ανάμιξη ιλύος υδατικών ρευμάτων με χαλαζιακή άμμο (1:1)	B1	-	500	500	250	-
	B2	-	500	500	-	250
Ανάμιξη θειούχων αποβλήτων Gai με χαλαζιακή άμμο (1:1)	G1	500	-	500	250	-
	G2	500	-	500	-	250
Ανάμιξη αποβλήτων λιγνιτών Tula με χαλαζιακή άμμο (1:1)	T1	500	-	500	250	-
	T1	500	-	500	-	250

Οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε πορσελάνινα χωνιά Buchner διαμέτρου 13,5cm και ύψους 6cm. Τα χωνιά A1, B1, T1, G1 διαβρέχονται επιφανειακά και σε εβδομαδιαία βάση με απιονισμένο νερό ενώ τα A2, B2, T2, G2 με όξινη βροχή (60% H_2SO_4 και 40% HNO_3 , pH=3).

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο AMIRA η χρήση του συγκεκριμένου πειραματικού σχεδιασμού γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο συνεχώς σε όλη τη μάζα του δείγματος και να διευκολύνεται η οξείδωση των τυχόν υπάρχοντων θειούχων φάσεων. Εάν ένα δείγμα είναι πολύ υγρό τότε δεν ισχύει η υπόθεση της συνεχούς διαθεσιμότητας οξυγόνου. Εάν το δείγμα είναι πολύ ξηρό, δεν αναμένεται διαλυτοποίηση δευτερογενών ορυκτών με αποτέλεσμα να μην μπορούν να προσδιορισθούν με ακρίβεια οι ρυθμοί οξείδωσης των θειούχων φάσεων.

Η διάρκεια των δοκιμών εκχύλισης ποικίλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη υλικών και τις πειραματικές απαιτήσεις αλλά σε γενικές γραμμές δεν μπορεί να είναι μικρότερη από 6 μήνες.

Η προσθήκη απιονισμένου νερού και όξινης βροχής αντιστοιχεί σε 1000 mm ετήσιας βροχόπτωσης. Οι λαμπτήρες θερμότητας των 150W χρησιμοποιήθηκαν ώστε να διασφαλιστεί η ξήρανση των δειγμάτων μεταξύ των σταδίων διαβροχής. Η χρήση των λαμπτήρων θέρμανσης κατά τη διάρκεια της ημέρας προκαλεί επιταχυνόμενη οξείδωση

των αποβλήτων και προσομοιάζει έντονες κλιματικές συνθήκες με μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Το εκχύλισμα συλλέγονταν κάθε εβδομάδα σε πλαστικές φιάλες στη βάση των χωνιών ούτως ώστε να καταγράφεται ο όγκος του και να γίνονται μετρήσεις pH, δυναμικού (Hanna 211 Ph/Eh), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Hanna EC215) και συγκέντρωσης των στοιχείων Cu, Mn, Fe, Pb, Zn, Ni και Al. Η συγκέντρωση των στοιχείων στα εκχυλίσματα μετρήθηκε σε συσκευή ατομικής απορρόφησης. Στις περιπτώσεις που η μέτρηση της συγκέντρωσης δεν ήταν άμεση τα δείγματα διατηρήθηκαν στο ψυγείο αφού είχε προστεθεί HCl ώστε να αποφευχθεί πιθανή καταβύθιση διαφόρων φάσεων.

Στο Σχήμα 4.11 φαίνεται μέρος της πειραματικής διάταξης με βάση το πρωτόκολλο AMIRA.



Σχήμα 4.11. Πειραματική διάταξη με βάση το πρωτόκολλο AMIRA

4.2.2. Δοκιμές σταθεροποίησης

Για την μελέτη της σταθεροποίησης των μικτών θειούχων αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη 5 εργαστηριακών στηλών από plexiglas, διαμέτρου 5cm και ύψους 40 cm, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12.



Σχήμα 4.12. Πειραματική διάταξη σταθεροποίησης αποβλήτων σε εργαστηριακές στήλες (C0, CF5, CF5A, CF10, CF10A) με παράλληλη συλλογή εκχυλισμάτων

Μικτά θειούχα απόβλητα από την περιοχή Bor της Σερβίας αναμιχθηκαν με 5% και 10% κ.β υπάμενη τέφρα σε όλη τη μάζα τους ή στο ανώτερο τμήμα τους και μελετήθηκε η σταθεροποίησή τους με βάση την ποιότητα των παραγόμενων εκχυλισμάτων, μετά από εβδομαδιαίους κύκλους υγρασίας - ξηρασίας που αντιστοιχούν σε ύψος ετήσιας βροχοπτώσης 1000 mm. Η εβδομαδιαία προσθήκη αποιονισμένου νερού ήταν 30ml σε κάθε στήλη. Μια στήλη χρησιμοποιήθηκε ως control.

Η απορροή της κάθε στήλης συγκεντρωνόταν σε πλαστικές φιάλες που ήταν τοποθετημένες στην βάση της. Οι αναλύσεις ήταν ίδιες με αυτές της προηγούμενης περίπτωσης (πρωτόκολλο AMIRA). Σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση τους όπως επίσης και ένα στρώμα (2cm) χαλαζιακής άμμου (SiO_2) ούτως ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Επίσης, μετά την πλήρωση και την πάκτωση των στηλών, τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου στο ανώτερο τμήμα τους το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο και αποτρέπει πιθανή εξάτμιση του εκχυλιστικού διαλύματος λόγω εξάτμισης.

Ως υλικό σταθεροποίησης χρησιμοποιήθηκε υπάμενη τέφρα λόγω των ποζολανικών της ιδιοτήτων και της δυνατότητας σταθεροποίησης διαφόρων τύπων αποβλήτων που έχει με βάση προηγούμενες πειραματικές εργασίες. Πρέπει να τονισθεί όμως ότι απαιτείται μέριμνα ώστε να μην εκχυλίζονται διάφορα επικίνδυνα συστατικά της τέφρας (π.χ Mn, Cr, Ni, Al) τα οποία θα μπορούσαν να χειροτερεύσουν την ποιότητα των παραγόμενων εκχυλισμάτων και να οδηγήσουν σε αποτυχία της τεχνικής. Η υπάμενη τέφρα λόγω της

υψηλής περιεκτικότητάς της σε ασβέστιο μπορεί είτε να μην επιτρέψει την οξείδωση των αποβλήτων και τη δημιουργία όξινης απορροής είτε να εξουδετερώσει την παραγόμενη όξινη απορροή. Στην τελευταία περίπτωση λαμβάνει χώρα επικάλυψη των κόκκων των αποβλήτων με διάφορες φάσεις που καταβυθίζονται κατά την εξουδετέρωση των όξινων διαλυμάτων και προκαλείται αρχικά επιβράδυνση και στη συνέχεια αναστολή της οξείδωσης. Ο πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11. Συνθήκες δοκιμών σταθεροποίησης σε εργαστηριακές στήλες

Δοκιμή	Κωδικός	Βάρος αποβλήτου T (g)	Βάρος υπτ. τέφρας F (g)	Ποσοστό υπτ. τέφρας F/T (%)
Θειούχα απόβλητα	C0, Control	800	-	-
Ανάμιξη	CF5	700	35	5
αποβλήτων με	CF5A	700	35	5
υπτ. τέφρα	CF10	700	70	10
	CF10A	700	70	10

A: υποδηλώνει ανάμιξη αποβλήτων / τέφρας στο ανώτερο 30% της εργαστηριακής στήλης

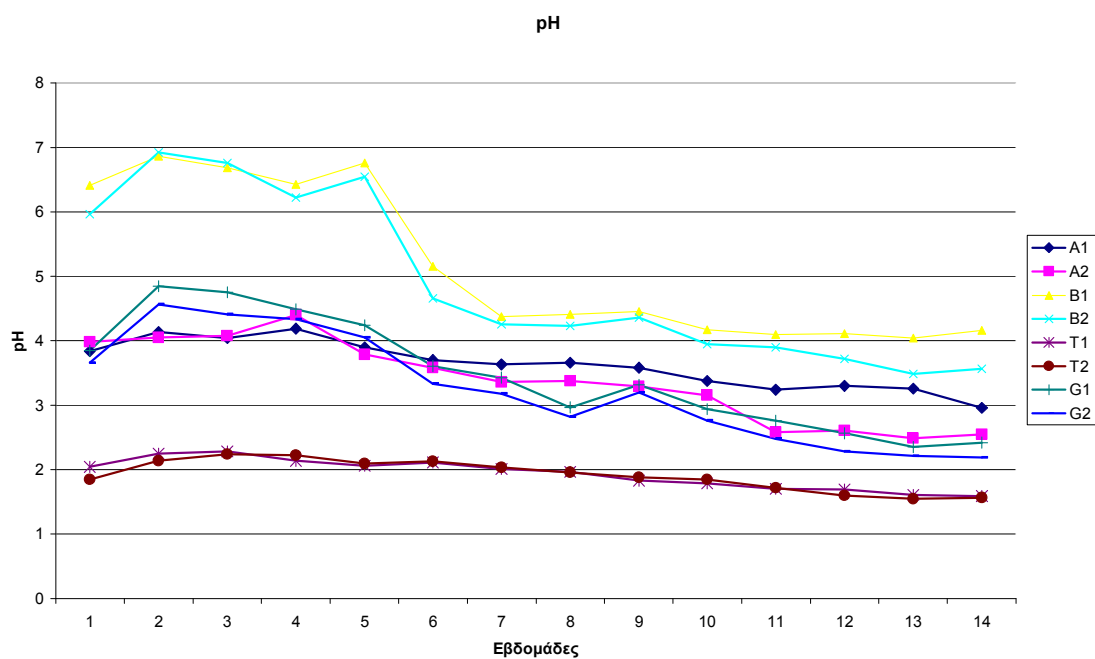
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα - Συζήτηση

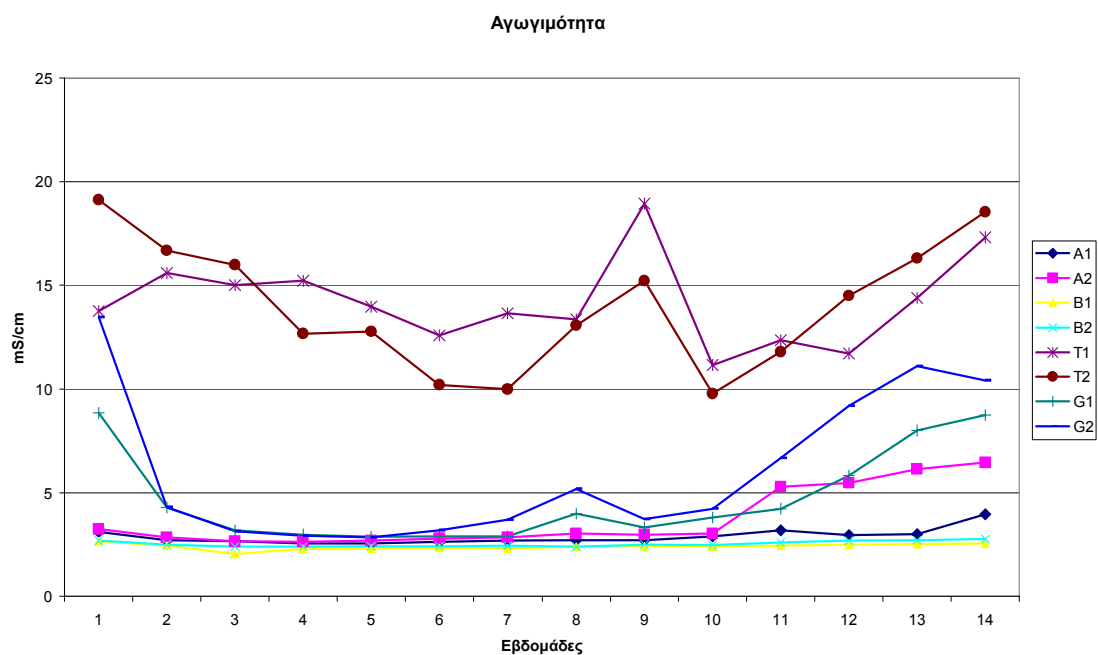
5.1 Επικινδυνότητα αποβλήτων

Τα σχήματα 5.1-5.3 παρουσιάζουν την διακύμανση του pH, της αγωγιμότητας και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στις δοκιμές που έγιναν με βάση το πρωτόκολλο AMIRA για τον προσδιορισμό της επικινδυνότητας των αποβλήτων για περίοδο 14 εβδομάδων.

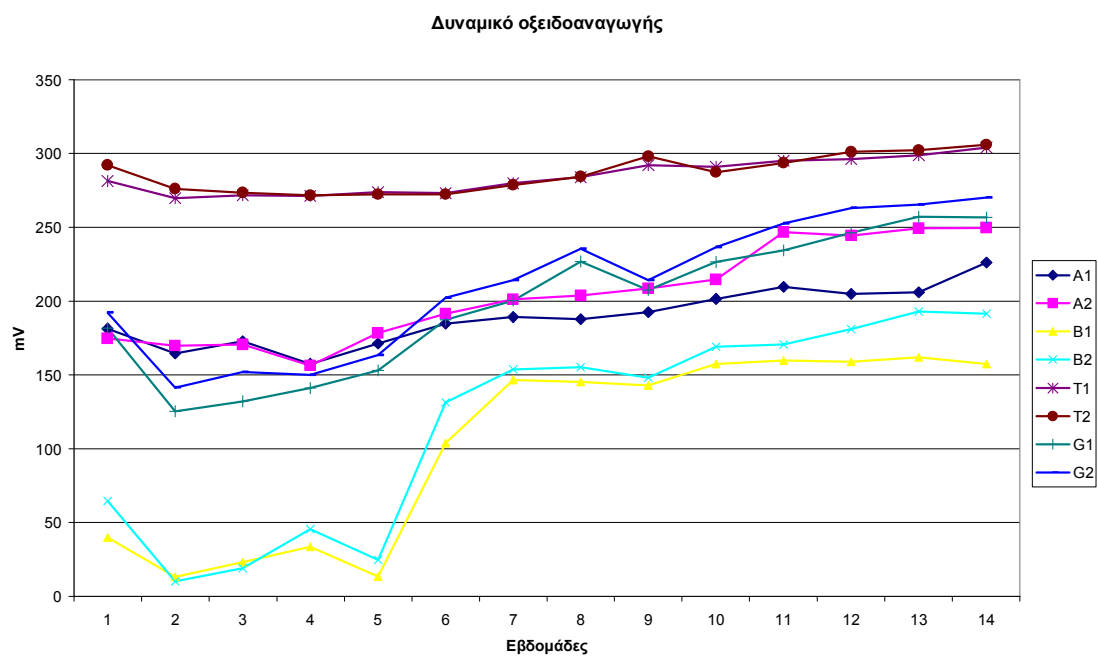
Τα σχήματα 4.4-5.10 παρουσιάζουν την αθροιστική διαλυτοποίηση (μg/g αποβλήτου) για τα στοιχεία Cu, Mn, Fe, Pb, Zn, Ni και Al συναρτήσει του χρόνου.



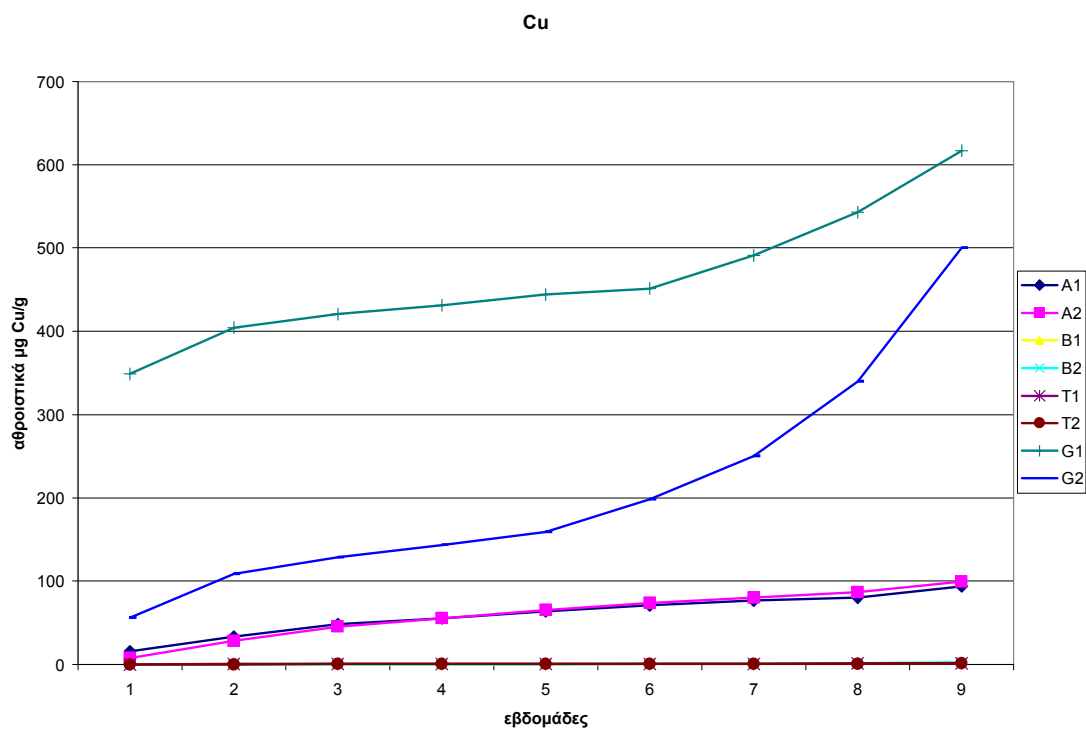
Σχήμα 5.1. Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



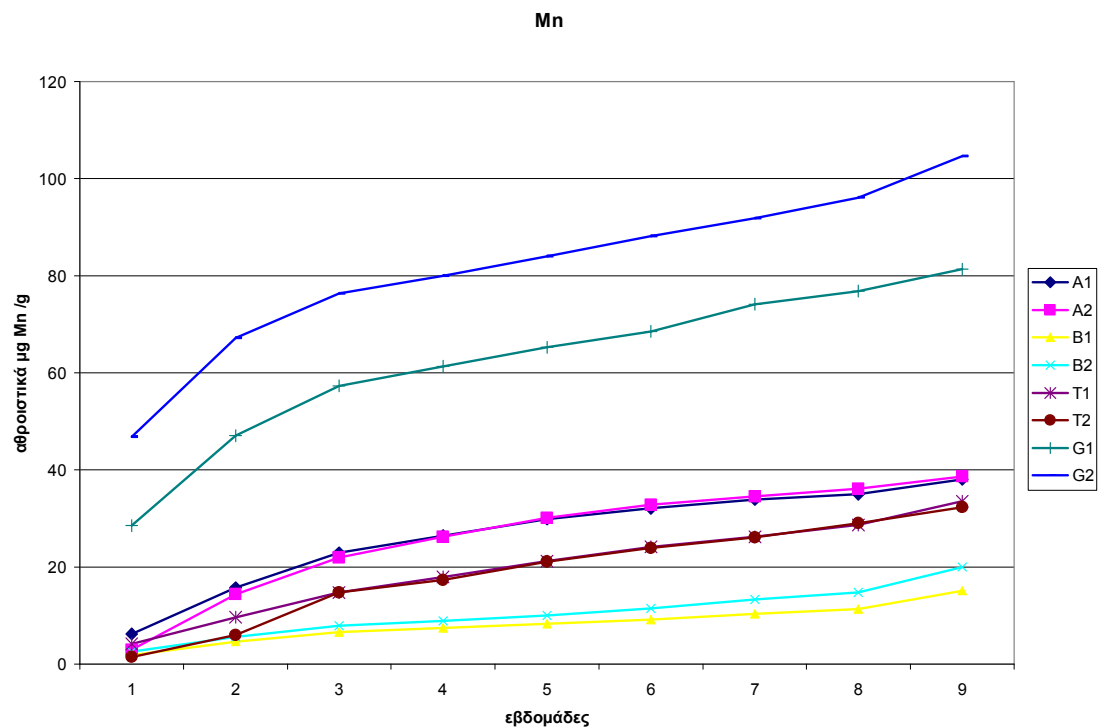
Σχήμα 5.2. Διακύμανση αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



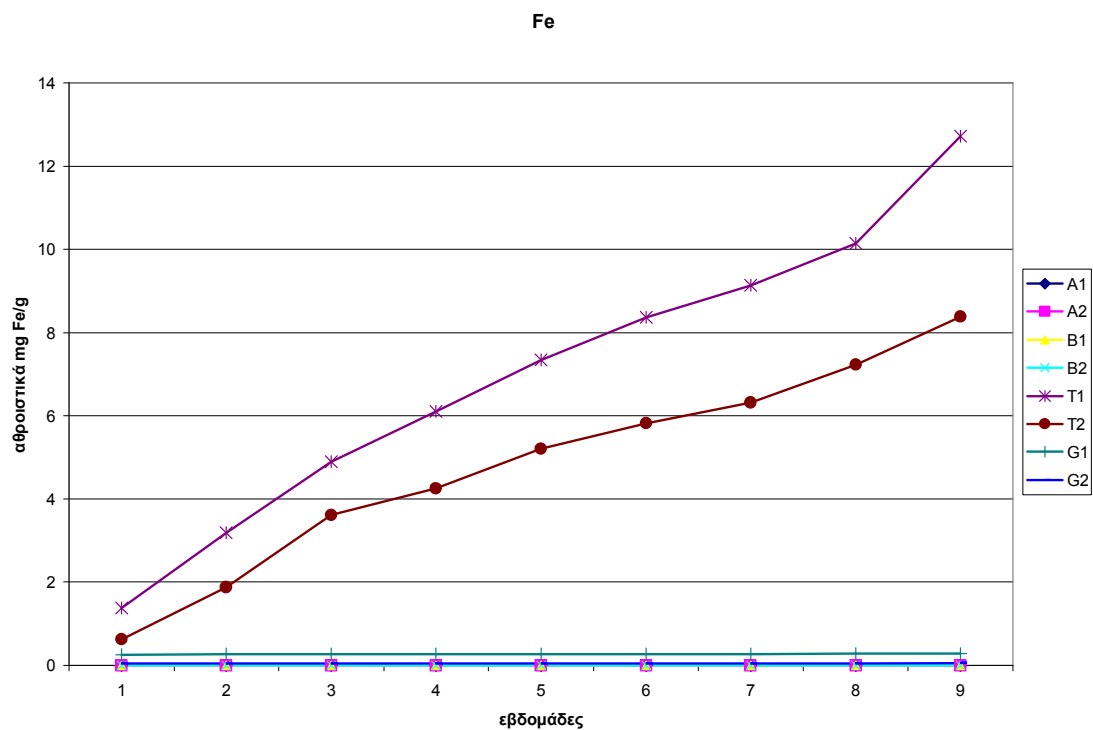
Σχήμα 5.3. Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (πρωτόκολλο AMIRA)



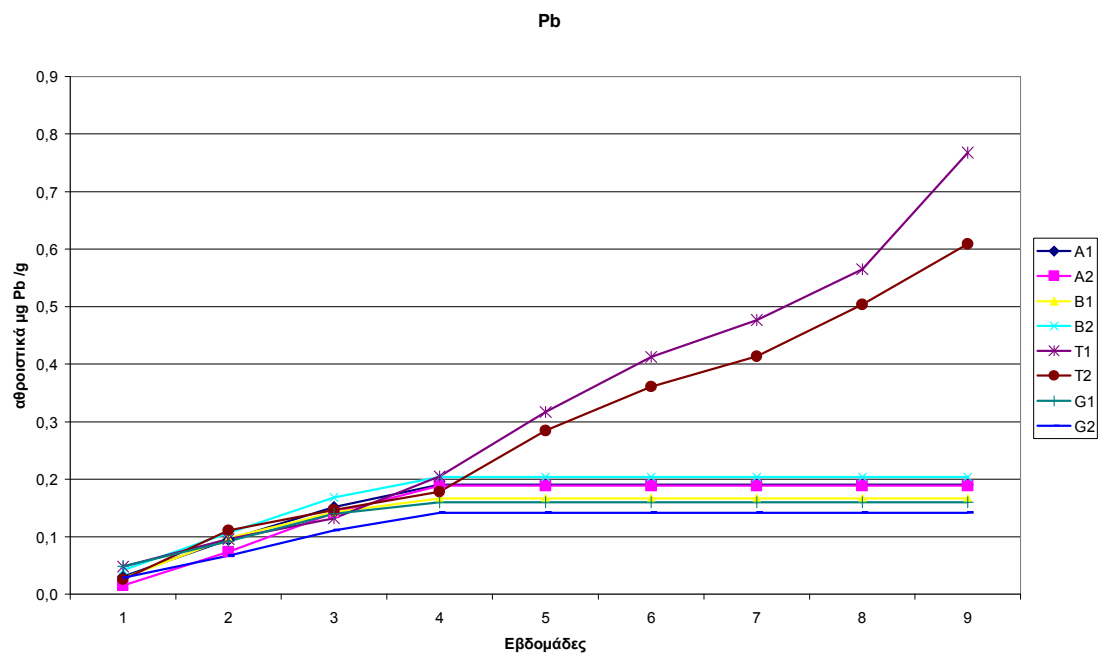
Σχήμα 5.4. Αθροιστική διαλυτοποίηση Cu (πρωτόκολλο AMIRA)



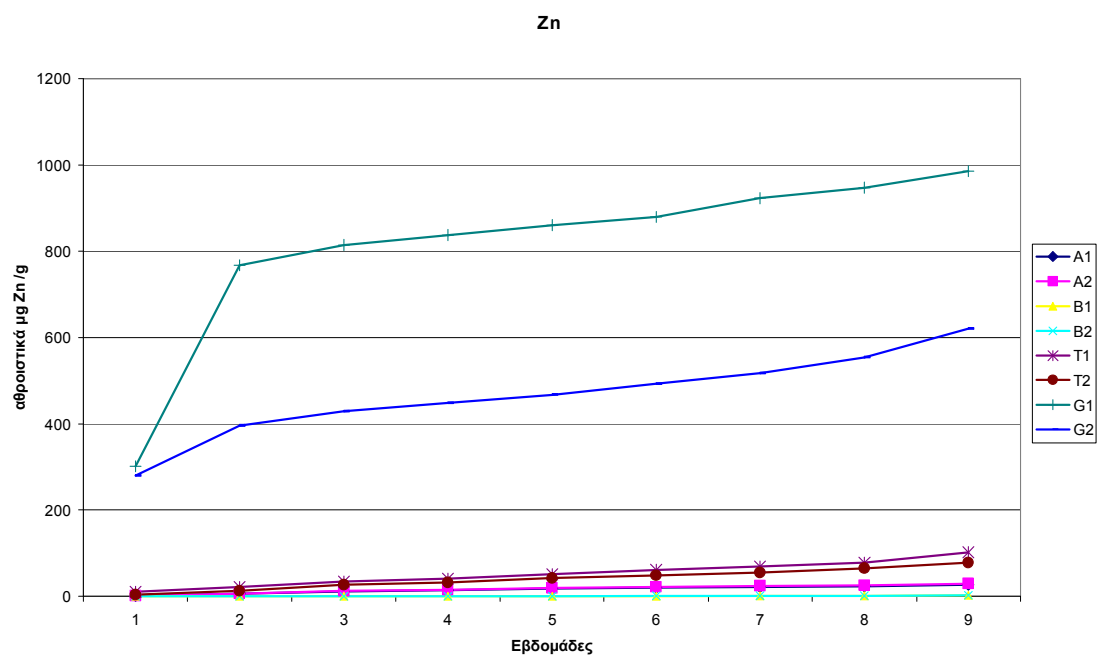
Σχήμα 5.5. Αθροιστική διαλυτοποίηση Mn συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



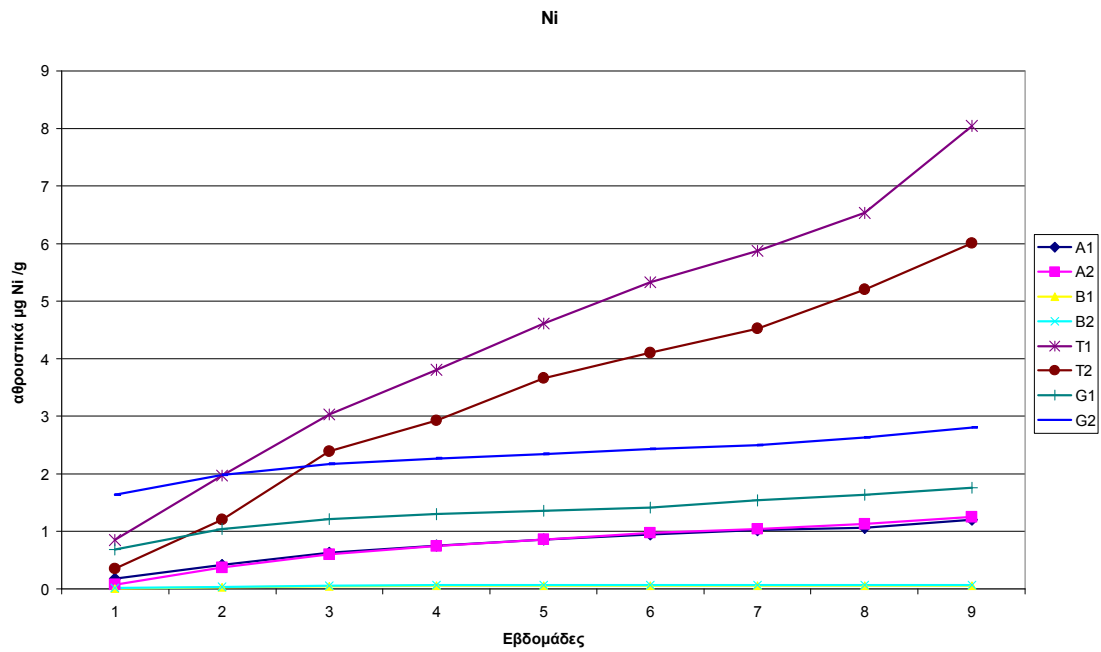
Σχήμα 5.6. Αθροιστική διαλυτοποίηση Fe συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



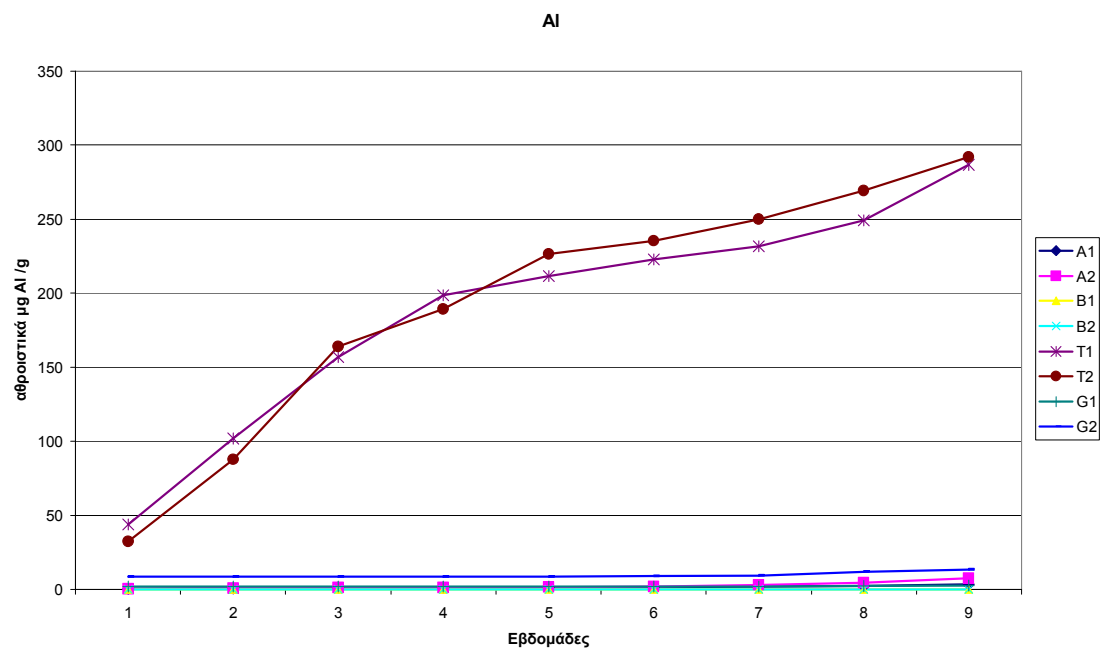
Σχήμα 5.7. Αθροιστική διαλυτοποίηση Pb συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



Σχήμα 5.8. Αθροιστική διαλυτοποίηση Zn συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



Σχήμα 5.9. Αθροιστική διαλυτοποίηση Ni συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)



Σχήμα 5.10. Αθροιστική διαλυτοποίηση Al συναρτήσει του χρόνου (πρωτόκολλο AMIRA)

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Το pH των εκχυλισμάτων μετά από μια αρχική περίοδο όπου παρουσίαζε ελαφρές διακυμάνσεις παρουσιάζει συνεχή πτωτική τάση και για όλους τους τύπους αποβλήτων μετά από περίοδο 14 εβδομάδων βρίσκεται σε τιμές που κυμαίνονται από 1.5-4.1. Οι χαμηλότερες τιμές pH παρουσιάζονται για τα απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών (περιοχή Tula) ενώ οι υψηλότερες για τις ιλύες των υδατικών ρευμάτων. Οι τελευταίες παρά το γεγονός ότι εκχυλίζονται συνεχώς από ρέον νερό παρουσιάζουν αρκετά χαμηλές τιμές pH γεγονός που υποδεικνύει ότι η κοίτη των υδατικών ρευμάτων δεν μπορεί ουσιαστικά να υποστηρίξει την ύπαρξη ζωής. Οι χαμηλές τιμές pH αποδεικνύουν την συνεχιζόμενη παραγωγή όξινων εκχυλισμάτων παρά το γεγονός ότι όλα τα απόβλητα έχουν αποτεθεί πριν από σημαντικό μεγάλο χρονικό διάστημα το οποίο σε γενικές γραμμές υπερβαίνει τα 10 έτη. Αναφορικά με τις ιλύες αναφέρεται ότι η παραγωγή τους είναι συνεχής λόγω καταβύθισης φάσεων από τα εκχυλίσματα που παράγονται από την παρακείμενη περιοχή διάθεσης των αποβλήτων εμπλουτισμού και απορρέουν στην κοίτη των ρευμάτων.
2. Οι τιμές της αγωγιμότητας είναι σε αντιστοιχία με τις τιμές του pH. Συνεπώς η μεγαλύτερη αγωγιμότητα ($> 15 \text{ mS/cm}$) παρατηρείται για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Tula και η μικρότερη για τα εκχυλίσματα των ιλύων των υδατικών ρευμάτων ($\sim 3 \text{ mS/cm}$).
3. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι σε πλήρη συμφωνία με τις τιμές του pH. Τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Tula παρουσιάζουν δυναμικό της τάξης των 300 mV, το οποίο θεωρείται ήπια οξειδωτικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετά από μια αρχική περίοδο στασιμότητας παρουσίασε σαφώς αυξητική τάση για όλες τις κατηγορίες των αποβλήτων. Το αυξανόμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής υποδηλώνει συνεχή οξείδωση των αποβλήτων με τη δράση του οξυγόνου και πιθανώς των βακτηρίων και παραγωγή όξινων εκχυλισμάτων με υψηλή συγκέντρωση βαρέων ιόντων.
4. Η αθροιστική διαλυτοποίηση Cu ξεπερνά τα $500 \text{ } \mu\text{g/g}$ για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Gai (μικτά θειούχα με κύριο συστατικό τον χαλκοπυρίτη) και παρουσιάζει αυξητική τάση. Η αθροιστική διαλυτοποίηση Cu για τα εκχυλίσματα των μικτών θειούχων αποβλήτων της περιοχής Bor στη Σερβία θεωρείται επίσης σημαντική, πλησιάζει τα $100 \text{ } \mu\text{g/g}$ και παρουσιάζει αυξητική τάση.
5. Η αθροιστική διαλυτοποίηση Mn θεωρείται σημαντική για όλους τους τύπους αποβλήτων. Το γεγονός αυτό αναμένεται λόγω της υψηλής κινητικότητας του συγκεκριμένου στοιχείου σε μεγάλο εύρος pH. Οι υψηλότερες τιμές ($> 80 \text{ } \mu\text{g/g}$) καταγράφονται για τα απόβλητα της περιοχής Gai, ενώ οι χαμηλότερες ($15\text{-}20 \text{ } \mu\text{g/g}$) για τις ιλύες των υδατικών ρευμάτων.
6. Ο Fe παρουσιάζει σε γενικές γραμμές υψηλή διαλυτότητα. Οι υψηλότερες τιμές καταγράφονται για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Tula ($8\text{-}12 \text{ mg/g}$), ενώ για τα υπόλοιπα οι τιμές είναι κοντά στο όριο ανίχνευσης. Το γεγονός αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται στην αρχική διαλυτοποίηση του Fe ο οποίος στη συνέχεια καταβυθίζεται υπό μορφή σταθερών ενώσεων (γιαροσίτες, γκαιτίτες)

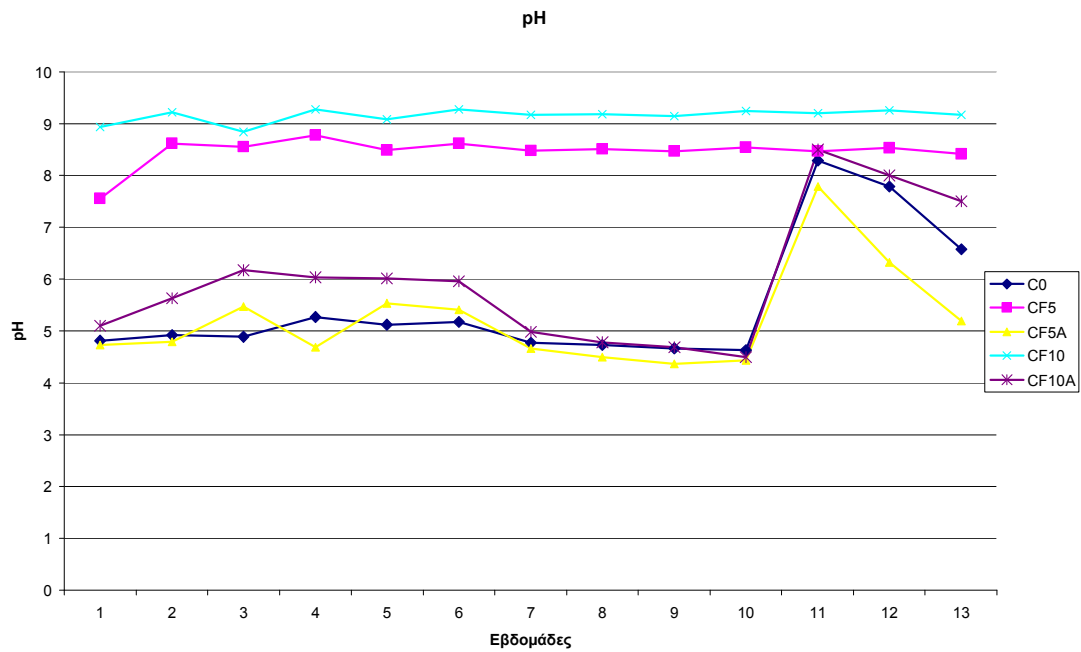
7. Η διαλυτοποίηση του Pb, όπως αναμένεται λόγω της μικρής κινητικότητας του συγκεκριμένου στοιχείου, είναι σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα για όλους τους τύπους αποβλήτων. Οι υψηλότερες τιμές που καταγράφονται για τα απόβλητα της περιοχής Tula δεν ξεπερνούν μετά από 9 εβδομάδες τα 0.8 $\mu\text{g/g}$.
8. Η διαλυτοποίηση Zn είναι εξαιρετικά υψηλή (0.6-1 mg/g) για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Gai, ενώ θεωρείται σημαντική και με ελαφρά αυξητική τάση για όλους σχεδόν τους άλλους τύπους αποβλήτων.
9. Η διαλυτοποίηση Ni όπως αναμένεται λόγω της χαμηλής του περιεκτικότητας στα απόβλητα θεωρείται σε γενικές γραμμές χαμηλή και υπερβαίνει τα 5 $\mu\text{g/g}$ μόνο για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Tula.
10. Η διαλυτοποίηση του Al είναι εξαιρετικά σημαντική για τα εκχυλίσματα των αποβλήτων της περιοχής Tula και μετά από περίοδο 9 εβδομάδων ξεπερνά τα 250 $\mu\text{g/g}$. Για όλους τους άλλους τύπους αποβλήτων η διαλυτοποίηση είναι χαμηλή, πιθανώς όμως να αυξηθεί τις επόμενες εβδομάδες.
11. Η χρήση όξινης βροχής ως εκχυλιστικού μέσου δεν φαίνεται να επιδρά ιδιαίτερα θετικά στη διαλυτοποίηση των βαρέων μετάλλων αυτή την αρχική περίοδο των 9 εβδομάδων. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην εξουδετέρωση μέρους της οξύτητας από την αλκαλικότητα που προϋπάρχει σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό σε όλους τους τύπους των αποβλήτων. Η τάση αυτή πάντως αναμένεται όμως να διαφοροποιηθεί τους επόμενους μήνες με την κατανάλωση της αλκαλικότητας.
12. Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι η διαλυτοποίηση μεγάλου αριθμού ιόντων βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα απόβλητα και η οποία προκαλείται μόνο με χρήση απιονισμένου νερού θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική.

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η αντιδραστικότητα όλων των τύπων αποβλήτων, όπως προκύπτει από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου AMIRA το οποίο προσομοιάζει επιταχυνόμενες συνθήκες οξείδωσης των αποβλήτων, είναι εξαιρετικά σημαντική και συνεπώς υπάρχει υψηλός κίνδυνος ρύπανσης των υδατικών πόρων και γενικά των οικοσυστημάτων στις περιοχές διάθεσης. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η άμεση εφαρμογή τεχνικών περιβαλλοντικής προστασίας.

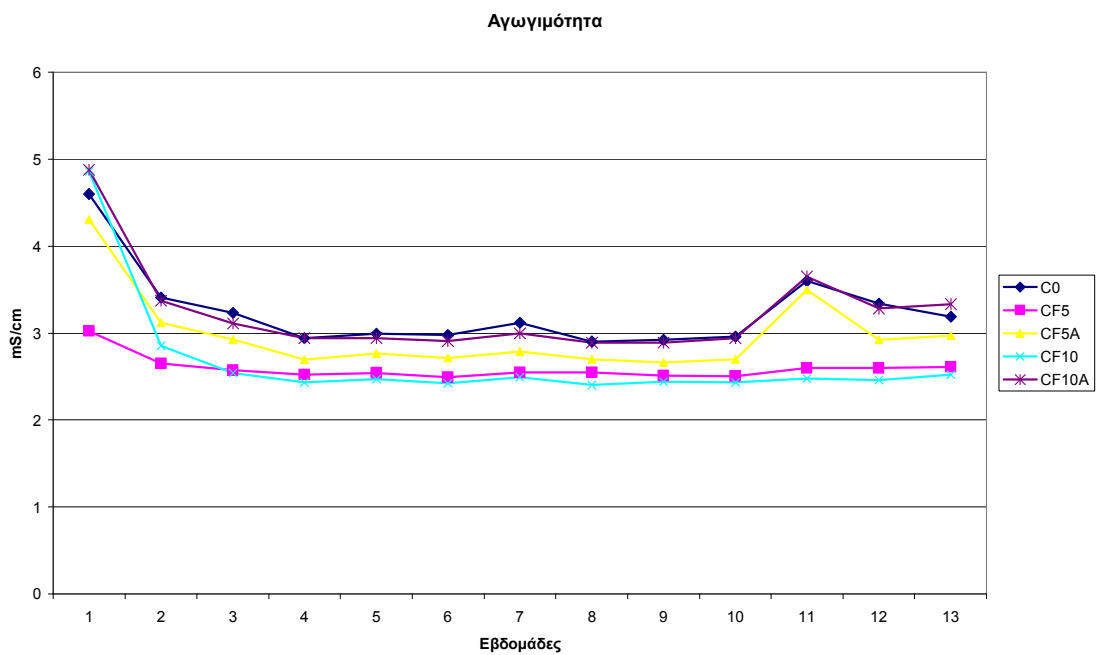
5.2 Σταθεροποίηση αποβλήτων

Τα σχήματα 5.11-5.13 παρουσιάζουν την διακύμανση του pH, της αγωγιμότητας και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στις δοκιμές σταθεροποίησης των αποβλήτων για περίοδο 14 εβδομάδων.

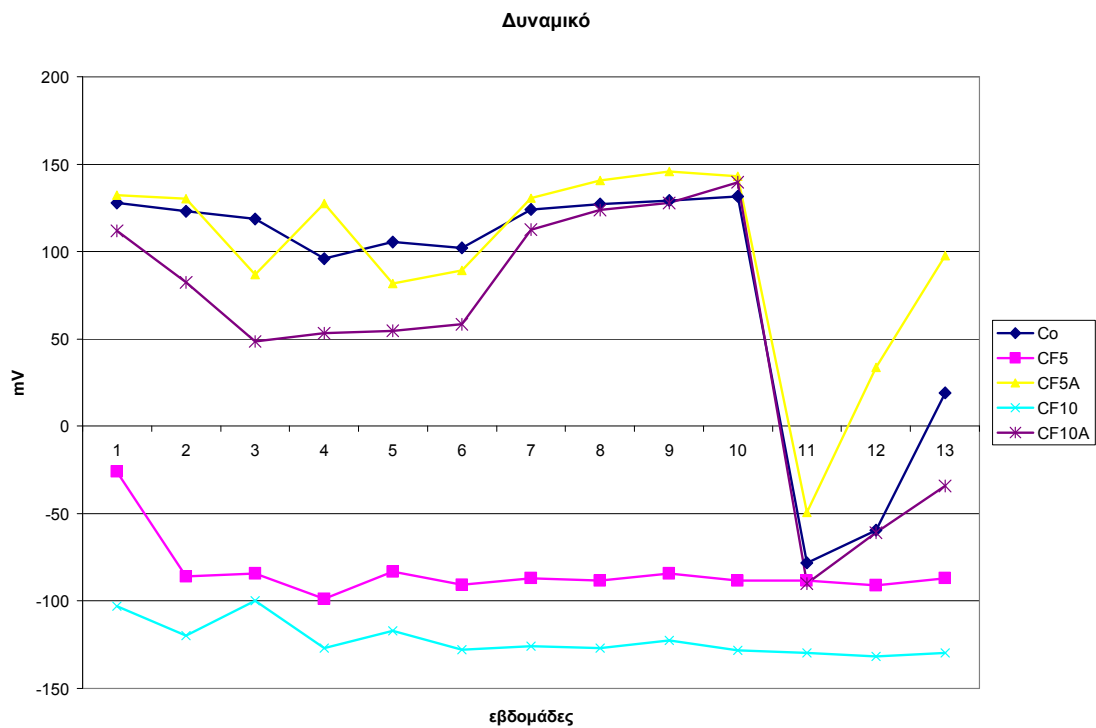
Τα σχήματα 5.14-5.20 παρουσιάζουν την αθροιστική διαλυτοποίηση (μg/g αποβλήτου) για τα στοιχεία Cu, Mn, Fe, Pb, Zn, Ni και Al συναρτήσει του χρόνου.



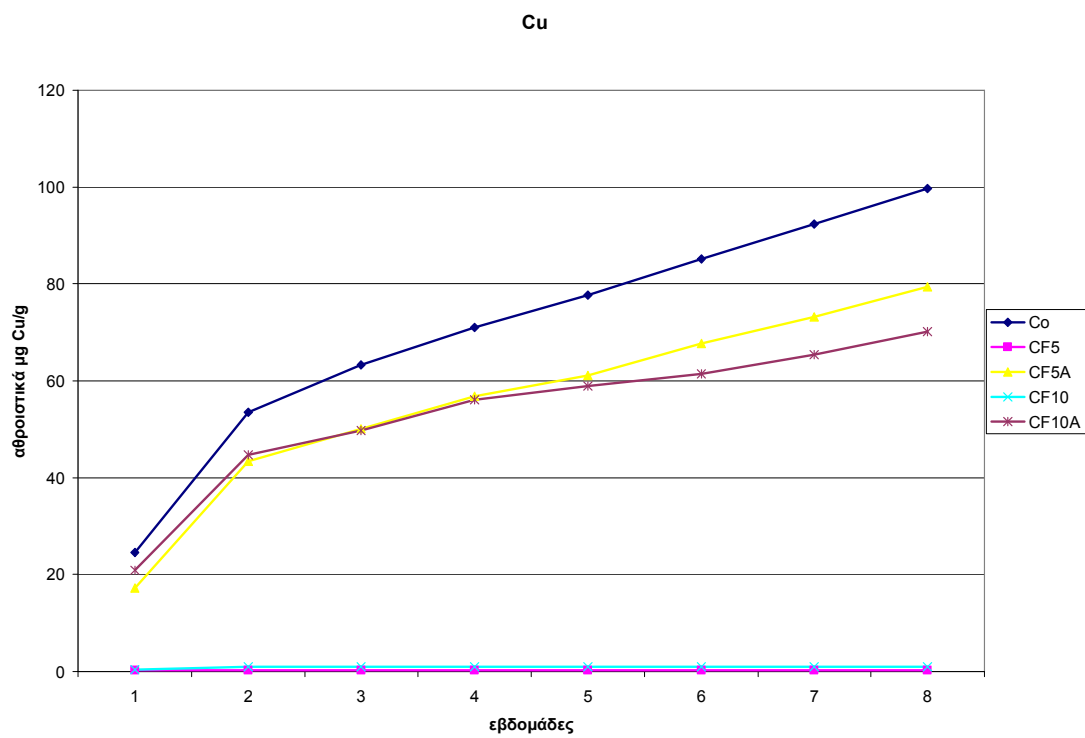
5.11. Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου



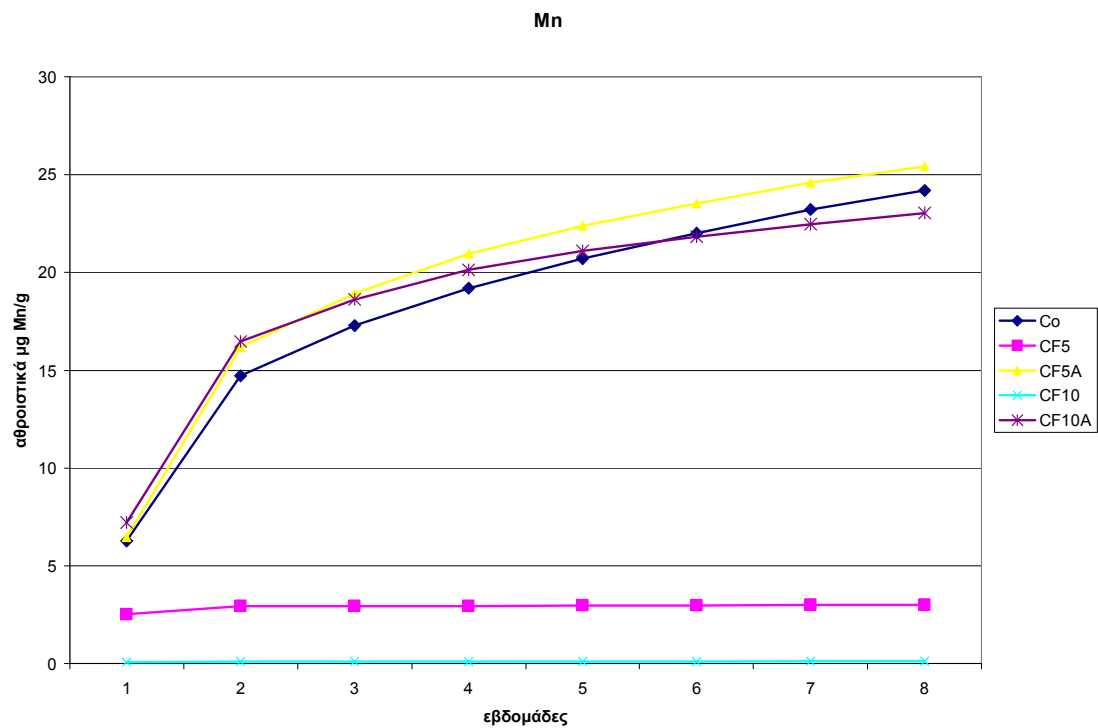
5.12. Διακύμανση της αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου



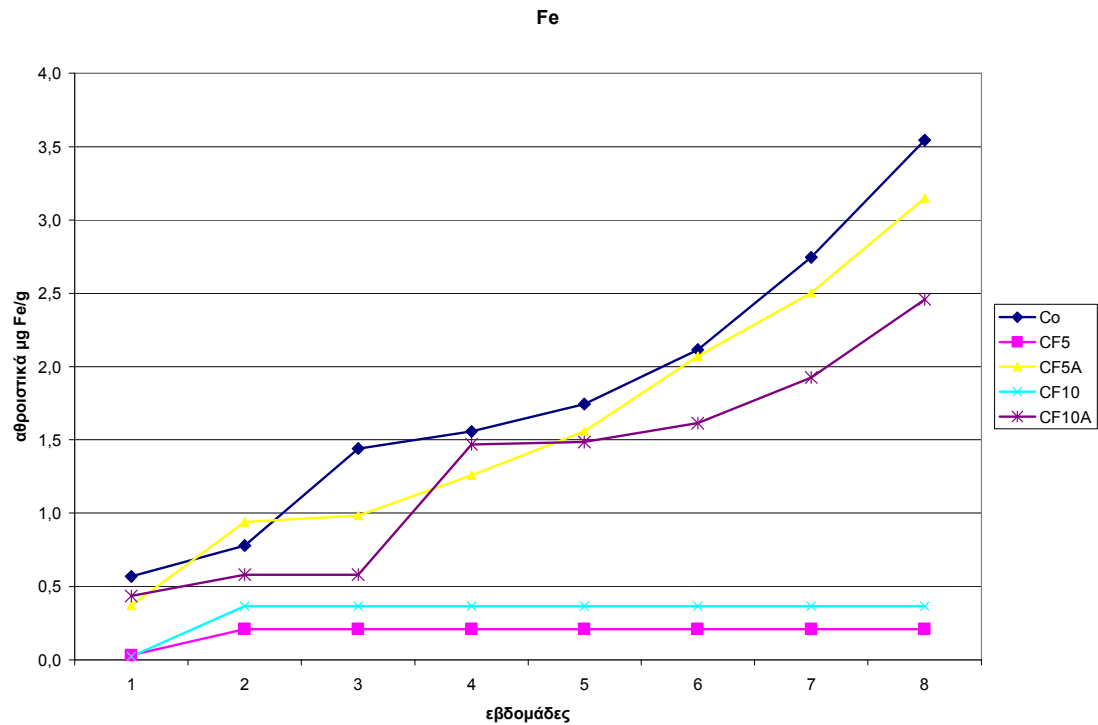
5.13. Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει του χρόνου



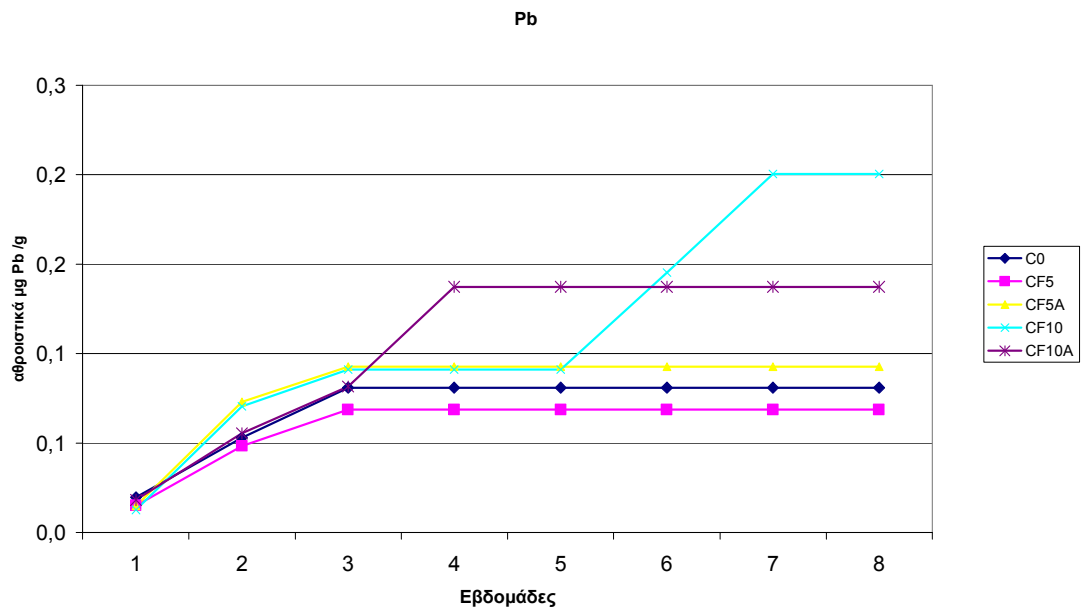
Σχήμα 5.14. Αθροιστική διαλυτοποίηση Cu συναρτήσει του χρόνου



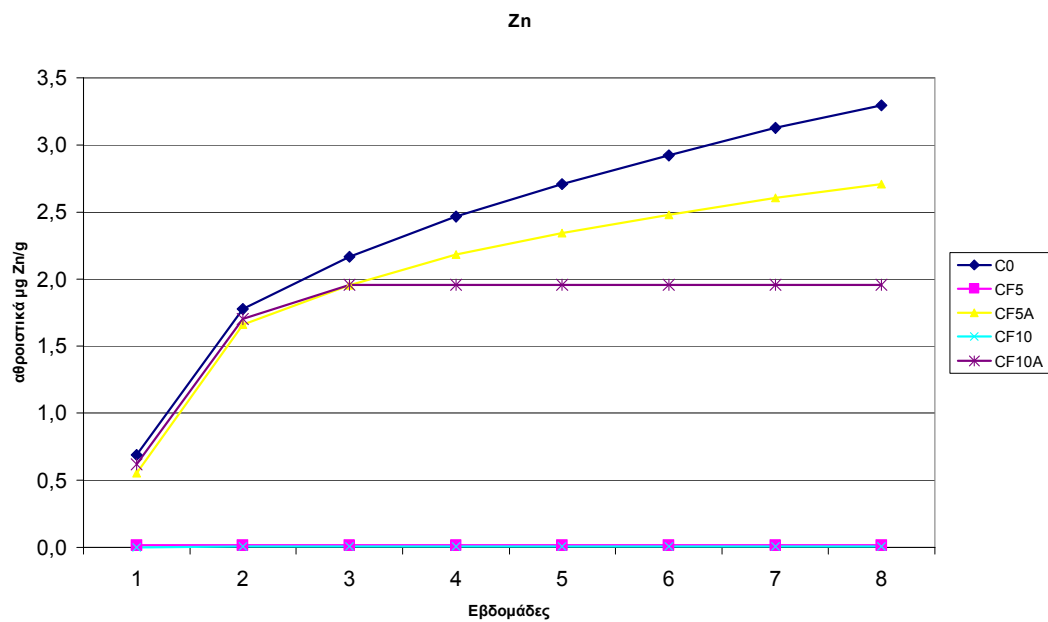
Σχήμα 5.15. Αθροιστική διαλυτοποίηση Mn συναρτήσει του χρόνου



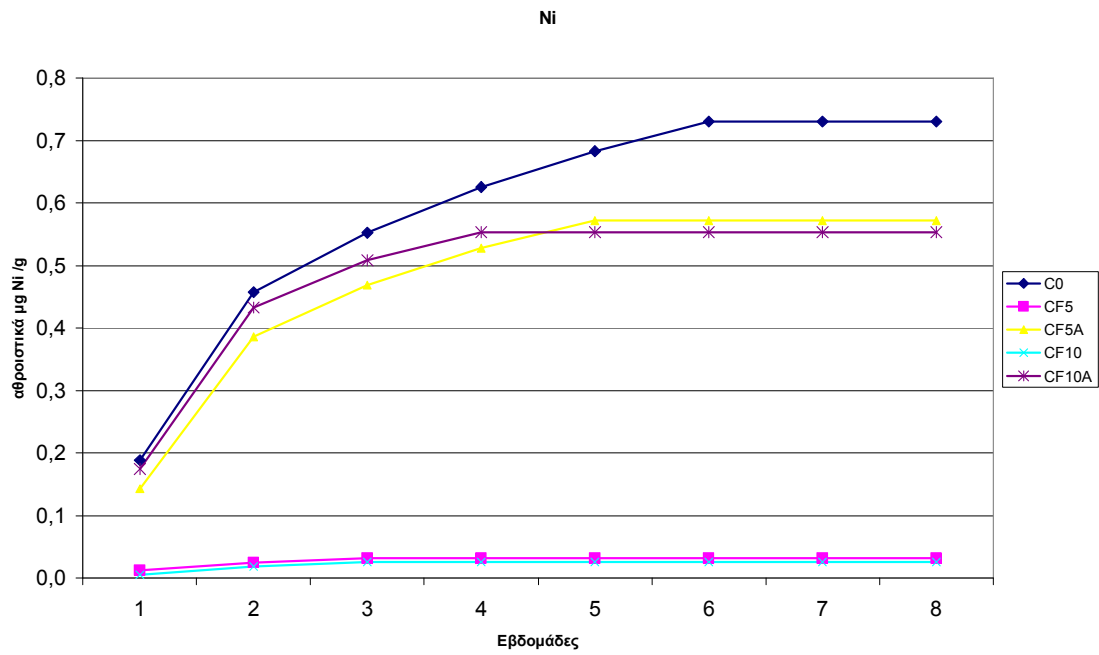
Σχήμα 5.16. Αθροιστική διαλυτοποίηση Fe συναρτήσει του χρόνου



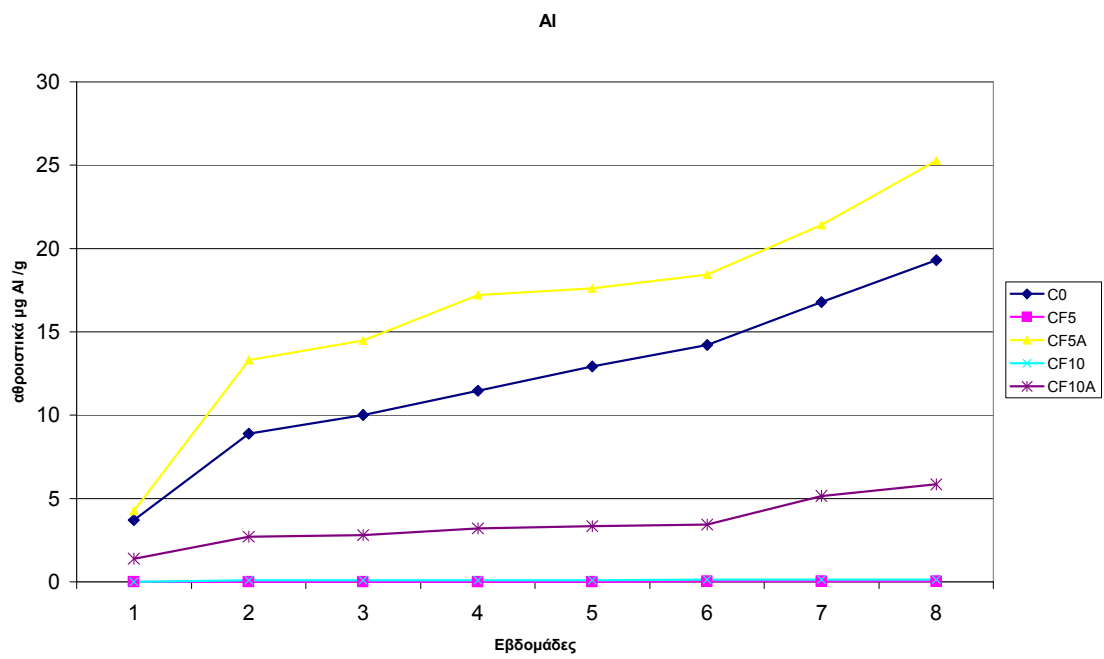
Σχήμα 5.17. Αθροιστική διαλυτοποίηση Pb συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 5.18. Αθροιστική διαλυτοποίηση Zn συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 5.19. Αθροιστική διαλυτοποίηση Ni συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 5.20. Αθροιστική διαλυτοποίηση Al συναρτήσει του χρόνου

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Το pH των εκχυλισμάτων που παράγονται από απόβλητα εμπλουτισμού μικτών θειούχων που έχουν αναμιχθεί στο σύνολό τους με ποσοστό 5 ή 10% κ.β. υπάμενης τέφρας παραμένει μετά την πάροδο 13 εβδομάδων σε αλκαλικές περιοχές ($\text{pH} > 8$) λόγω του γεγονότος ότι η τέφρα προσθέτει αρκετή αλκαλικότητα στο σύστημα.
2. Ελάχιστη επίδραση στο pH των παραγόμενων εκχυλισμάτων έχει η ανάμιξη της ίδιας ποσότητας υπάμενης τέφρας μόνο στο ανώτερο στρώμα των αποβλήτων (οι τιμές είναι παραπλήσιες με αυτές του control). Αυτό οφείλεται στο γεγονός της τάχιστα διόδου του νερού από το στρώμα αυτό με αποτέλεσμα ο μικρός χρόνος αντίδρασης να μην ευνοεί την διαλυτοποίηση των αλκαλικών συστατικών της τέφρας και την παραγωγή αλκαλικότητας. Είναι πιθανόν με την πάροδο του χρόνου, εάν μειωθεί η διαπερατότητα των ανώτερων στρωμάτων και συνεπώς αυξηθεί ο χρόνος παραμονής του διεισδύοντος νερού να αυξηθεί και η αλκαλικότητα του συστήματος.
3. Οι τιμές της αγωγιμότητας είναι σε αντιστοιχία με τις τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής και κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα ($\sim 3\text{-}4 \text{ mS/cm}$)
4. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τις τιμές του pH. Στις περιπτώσεις της πλήρους ανάμιξης των αποβλήτων με υπάμενη τέφρα οι τιμές είναι αρνητικές ($\sim -100 \text{ mV}$) ενώ στις άλλες περιπτώσεις θεωρούνται ως ελάχιστα οξειδωτικές.
5. Η αθροιστική διαλυτοποίηση του Cu μετά από περίοδο 2 μηνών είναι σχετικά σημαντική ($80 \text{ }\mu\text{g/g}$) και παρουσιάζει αυξητική τάση στις περιπτώσεις όπου η ανάμιξη των αποβλήτων με υπάμενη τέφρα λαμβάνει χώρα μόνο στο ανώτερο τμήμα των αποβλήτων. Αντίθετα στις περιπτώσεις της πλήρους ανάμιξης (είτε με 5% είτε με 10% κ.β. υπάμενη τέφρα) δεν παρατηρείται παρουσία Cu στο παραγόμενο εκχύλισμα.
6. Παρόμοια με τον Cu συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα στοιχεία. Η διαλυτοποίηση Ni και Pb είναι μέχρι στιγμής αμελητέα.
7. Το Mn παρουσιάζει σχετικά υψηλή ($\sim 25 \text{ }\mu\text{g/g}$) και με αυξητική τάση αθροιστική διαλυτοποίηση στις περιπτώσεις που η ανάμιξη γίνεται στο ανώτερο τμήμα των αποβλήτων. Όπως έχει προαναφερθεί το Mn χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα με αποτέλεσμα η σταθεροποίησή του να είναι εξαιρετικά δύσκολη σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
8. Το Al, ο Zn και ο Fe παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την διαφορά ότι η διαλυτοποίηση του Al είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτήν του Fe και του Zn. Και των τριών στοιχείων η αθροιστική διαλυτότητα παρουσιάζει σε γενικές γραμμές ισχυρή αυξητική τάση.
9. Σε σχέση με το πρωτόκολλο AMIRA η διαλυτοποίηση όλων των στοιχείων κατά τη δοκιμή control των δοκιμών σταθεροποίησης κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χρήση του πρωτοκόλλου AMIRA επιβάλλει περισσότερο έντονες και επιταχυνόμενες συνθήκες (ταχεία ξήρανση της επιφάνειας των αποβλήτων με χρήση λαμπτήρων θέρμανσης) με αποτέλεσμα να ευνοείται η οξείδωση των θειούχων φάσεων και η παραγωγή εκχυλισμάτων με σαφώς χειρότερη ποιότητα. Επιπλέον, λόγω της μεγαλύτερης διαδρομής των εκχυλισμάτων εντός των στηλών σε αντίθεση με τα χωνιά Buchner, εκτιμάται ότι

λαμβάνει χώρα μερική εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από την προϋπάρχουσα αλκαλικότητα. Συνεπώς αναμένεται με μεγάλο ενδιαφέρον η συμπεριφορά των αποβλήτων τους επόμενους μήνες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα- Προτάσεις

Συμπερασματικά προκύπτει, με βάση τα μέχρι στιγμής πειραματικά αποτελέσματα, ότι

- Το πρωτόκολλο AMIRA, το οποίο προσομοιάζει επιταχυνόμενες συνθήκες οξείδωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της επικινδυνότητας μικτών θειούχων αποβλήτων, ιδιαίτερα όταν αυτά εκτίθενται σε περιοχές με σημαντική διαφοροποίηση των κλιματολογικών συνθηκών κατά τη διάρκεια του έτους.
- Η αντιδραστικότητα όλων των κατηγοριών αποβλήτων, ήτοι απόβλητα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη από περιοχές διάθεσης της Σερβίας και της Ρωσίας και απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού λιγνιτών από περιοχή διάθεσης της Ρωσίας, όπως προέκυψε από την εφαρμογή του πρωτόκολλου AMIRA είναι σημαντική.
- Ανάμιξη ενός μικρού επιφανειακού στρώματος των μικτών θειούχων αποβλήτων με ιπτάμενη τέφρα δεν επιτυγχάνει ικανή παραγωγή αλκαλικότητας λόγω της ταχείας διείσδυσης του νερού με συνέπεια η ποιότητα των εκχυλισμάτων να είναι χαμηλή.
- Για την σταθεροποίηση των αποβλήτων απαιτείται ανάμιξη ενός μεγαλύτερου στρώματος των αποβλήτων με ιπτάμενη τέφρα σε σχετικά μικρό ποσοστό (5% ή 10% κ.β.) ώστε να υπάρχει ικανός χρόνος παραμονής του διεισδύοντος νερού, παραγωγή επαρκούς αλκαλικότητας και μεταφορά της σε βαθύτερα στρώματα.
- Απαιτείται συνέχιση των δοκιμών για περίοδο 6 τουλάχιστον ακόμη μηνών ώστε να εκτιμηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η δυνατότητα σταθεροποίησης των αποβλήτων και ο βαθμός της περιβαλλοντικής αποκατάστασης στις περιοχές διάθεσης.
- Απαιτούνται δοκιμές πεδίου μεγαλύτερης κλίμακας (σε κελιά που περιέχουν τουλάχιστον 2-3 m³ αποβλήτων) ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα σταθεροποίησης των μικτών θειούχων αποβλήτων σε πραγματικές συνθήκες.
- Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι ανάμιξη του επιφανειακού στρώματος των αποβλήτων με αλκαλικά υλικά, όπως η ιπτάμενη τέφρα, προσφέρει ένα επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα στην πράξη το οποίο αφορά στη μείωση της αιολικής διάβρωσης και την προστασία των γειτονικών περιοχών από μεταφορά σκόνης η οποία με τη βροχή μπορεί να προκαλέσει σε μικροκλίμακα την παραγωγή οξέων και την καταστροφή φυτών και εδαφών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κορνίτσας, Κ. (2002). *Θέματα Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα ΜΗΧΟΠ, Πολ. Κρήτης, Χανιά.
2. Belevi, H., N. Agustoni, and P. Baccini, Influence of organic carbon on the long term behaviour of bottom ash monofills. Proceedings Fourth International Landfill Symposium, ed. S. Marguarita di Pula, Cagliari, Italy, 11-15 October 1993, 2165-2173.
3. del Castilho, P. *Chemisch Weekblad*, **41**, 2, 1996.
4. McCarty, J.F.M. and J. Zachara, (1989). *Environ. Sci & Technol.*, **23**(5), 496-502.
5. Chandler, A.J., T.T. Eighmy, J. Hartlen, O. Hjelm, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow. International Ash Working Group: Treatise on Municipal Solid Waste Incinerator Residues, 1989-1994.
6. Characterization of Wastes in Europe. State of the art report for CEN TC 292.STB/94/28, 1994.
7. Comans, R.N.J., H.A. van der Sloot, P. Bonouvrie. Geochemical Reactions Controlling the Solubility of Major and Trace Elements During Leaching of Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Proceedings Municipal Waste Combustion, VIP 32, Air and Waste Management Association Pittsburg, Pennsylvania, 1993, 667-679.
8. Compliance test for leaching of granular materials, CEN TC 292, Characterization of Waste, Working Group 2 Draft European Standard PrEN12457, June 1994.
9. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford U.K., 1975.
10. CROW, Handboek Uitloog Karakterisering, CROW, Ede, the Netherlands, 1996.
11. Environment Canada, 1990. Compendium of waste leaching tests, Environmental Protection Series, Report EPS 3/HA/7.
12. Felmy, A. R., D.C. Girvin, and E.A. Jenne, MINTEQA – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria, EPA-600/3-84-032. U.S. Environmental Protection Agency, Athens 1984.
13. Gomez, A. and C. Lejeune. Comparison of the physical and chemical properties of humic acids extracted from a podzolic soil and a mature city refuse compost. In Compost: Production, Quality and Use, edited by M. de Bertoldi, P. Feranti. P. L'Hermite and F. Zucconi, 1986.
14. Hockley, D. and H.A. van der Sloot, (1991). Long-term processes in a stabilized waste block exposed to seawater, *Environ. Sci. & Technol.*, **25**, 1408 – 1414.
15. Hockley, D.E. and H.A. van der Sloot and J. Wijkstra. Waste-Soil Interfaces. ECN-R-92-003, 1992.
16. IAWG, A.J. Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartlen, O. Hjelm, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow. International Ash Working Group: Treatise on Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Elsevier, Studies in Environmental Science 67, Amsterdam, 1997.
17. Ian Wark Research Institute, Environmental Geochemistry International Pty Ltd (2002). *ARD Test Handbook. Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage*, Australia.
18. Integrated treatment of industrial wastes towards prevention of regional water resources contamination (INTREAT), Annual report (ed. K. Komnitsas), Sep. 05, Technical University Crete, INCO WBC STREP, Contract No INCO-CT-2003-509167.
19. Japenga, J., J. Doling, P.F.A.M. Romkens, Annual report 1994, Research Institute for Agrobiolgy and Soil Fertility (AB-DLO), 1995.

20. Kersten, M., (1996). Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems. 1. The C-S-H solid solution system, *Env. Sci. Techn.*, **30**(7), 2286-2293.
21. Kersten, M., C. Moor and C.A. Johnson, (1995). Emissions potential einer Mullverbrennungsschlacken Monodeponie fur Schwermetalle, *Mull und Abfall*, **11** , 748-758.
22. Minutes of meetings on Harmonization of leaching/extraction tests at BCR in Brussels, January, 14, 1994.
23. Minutes of Workshop on Leaching organized by CNT TC 292 in London, February, 4th 1994.
24. Moscow State Mining University, (2001). *Environmental Management of Hazardous Mining Wastes and Effluents (ENVIMAN)*, INCO Copernicus Project, Contract No ICA2-CT-2000-10010, Russia.
25. M&T-DGXII Project on Developement of Leaching Standard for the Determination of the Environmental Quality of Concrete (Final report in 1997).
26. NEN 7341, Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching, First edition, March 1995, Netherlands Normalization Institute, Delft.
27. NEN 7373, Leaching characteristics of solid (earth and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic constituents from granular materials with the column test, First edition, February 1995, Netherlands Normalization Institute.
28. Newsletter Network of Harmonization of Leaching/Extraction Tests No 1 and 2. 1995.
29. Newsletter Network of Harmonization of Leaching/ Extraction Tests No 3. 1995.
30. Quevauiller, Ph. and E. Maier. Research trends in the field of environmental analysis, EU Environment and quality of life, EU report 16000 EN, 1994
31. Quevauiller, Ph., G. Rauret, A. Ure, R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez, H.Fiedler and H. Muntau, (1995). M&T-DGXII Project on Extractable Race Metals in Sediment and Soil: "Preparation of candidate certified reference materials for the quality control EDTA- and acetic acid-extractable trace metal determinations in sewage sludge-amended soil and Terra Rossa soil", *Mikrochim. Acta*, **120**, 289-300.
32. Quevauiller, Ph., M. Laachica, E. Barahona, G. Rauret, A. Ure, A. Gomez, H. Muntau, (1996). Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil, *The Science of the Total Environment*, **178**, 127-132.
33. Schaeffer, C.E., R. R. Arands, H. A. van der Sloot and D. S. Kosson, (1995). Prediction and experimental validaton of liquid phase diffuduin resistance in unsaturated soils, *J. Contaminant Hydrology*, **20**, 145-166.
34. Schreurs, J.P.G. M., H. A. van der Sloot, L.G. Wesselink. Relatie uitlooggedrag laboratorium – praktijk bij wegenbouwkundige projecten. Intron rapport nr. 95146, 1995.
35. van der Sloot, H. A., (1990). Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes. *Waste Management and Research*, **8**, 215-228.
36. van der Sloot, H.A., D. Hoede and P.Bonouvrie, 1991. Comparison of different regulatory leaching test procedures foe waste materials and construction materials, ECN-C-91-082.
37. van der Sloot, H. A., D. Hoede, and R.N.J. Comans. The influence of reducing properties on leaching of elements from waste materials. In: WASCON 1994: Environmental aspects of construction with waste materilas Eds. J.J.J.M. Goumans, H.A. van der Sloot and Th. G. Aalbers, Elsevier, Amsterdam, 1994, 483-490.

38. van der Sloot, H.A., G.J.L. van der Wegen, D. Hoede and G.J. de Groot, Ph. Quevauiller, M&T-DGXII Project on Intercomparison of Leaching Tests for Stabilized Waste.: Intercomparison of leaching tests for stabilized waste, Commission of the European Communities, EUR 16133 EN, 1995.
39. van der Sloot, H. A., (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. International Symposium on Bulk "Inert" Wastes. An Opportunity for Use, September 1995, Leeds, U.K. *Special Issue Waste Management*, **16**(1-3), 65-81.
40. van der Sloot, H. A., R.N.J. Comans and O. Hjelm, (1996). Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soil. *The Science of the Total Environment*, **178**, 111-126.
41. van der Sloot, H.A. (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. International Symposium on Bulk "Inert" Wastes: An Opportunity For Use, September 1995, Leeds, UK, *Waste Management*, **16**, 65-81.
42. van der Sloot, H.A., L. Heasman, Ph. Quevauiller. Harmonization of Leaching/Extraction tests. Elsevier, Studies in Environmental Science 70, Paris, 1995.
43. Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils*, EPA-600/2-78-054, 47-50.
44. *The Science of the Total Environment*, **178**, 1996, special volume, Special issue leaching/extraction tests for environmental risk assessment.
45. Ure, A., Ph. Quevauiller, H. Muntau and B. Griepink, Report EUR 14763 EN, CEC, Brussels (1993).
46. Ure, A., Ph. Quevauiller, H. Muntau and B. Griepink, (1993). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135.
47. WASCON 1991: Waste materials in construction. Eds. J. J. M. Goumans, H. A. van der Sloot and Th. G. Albers. Elsevier, Amsterdam, 1991.
48. WASCON 1994: Environmental aspects of construction with waste materials. Eds. J. J. M. Goumans, H. A. van der Sloot and Th. G. Albers, Elsevier, Amsterdam, 1994.
49. Wallis, S.M., P.E. Scott and S. Waring. Review of leaching test protocols with a view to developing an accelerated anaerobic leaching test, AEA-EE-0392, Environment Safety Center, 1992.
50. Xenidis, A., Mylona, E., Paspaliaris, I. (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes, *Waste Management*, **22**, 631-641.
51. Zevenbergen, C., H.A. van der Sloot, J.P. Bradley, P.F.C.W. van der Broeck, A.J. Orbons, and L.P. van Reeuwijk, (1994). Morphological and chemical properties of MSWI bottom ash with respect to the glassy constituents. *Hazard. Waste Mater.*, **11**, 371-383.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Γεωχημική ταξινόμηση αβέβαιων υλικών – Μελέτη περίπτωσης

Αυτό το παράρτημα περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο οι διαδικασίες που περιγράφονται σε αυτή τη διπλωματική εργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καλύτερη γεωχημική ταξινόμηση υλικών στην περίπτωση κατά την οποία οι βασικές αρχικές δοκιμές ταξινόμησης υποδηλώνουν αβεβαιότητα ως προς την ικανότητα παραγωγής οξύτητας. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια 3 μελετών περιπτώσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν κινητικές και διαδοχικές δοκιμές NAG, δοκιμές εκχύλισης σε στήλες, κινητική μοντελοποίηση και αναλυτικές ορυκτολογικές αναλύσεις ώστε να προσδιορισθεί με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια η συμπεριφορά ενός δείγματος σε οξειδωτικές συνθήκες.

Τα 3 δείγματα που χρησιμοποιούνται στα παραδείγματα που ακολουθούν είναι είτε δείγματα από πυρήνες γεωτρήσεων είτε από επιφανειακές εξορύξεις. Τα αποτελέσματα από τις βασικές δοκιμές ταξινόμησης (Σχήμα 3.3) για τα 3 δείγματα παρουσιάζονται στους πίνακες A1 και A2. Τα υλικά Α και Β έχουν υψηλό περιεχόμενο S και παρουσιάζουν θετικές τιμές NAPP. Εντούτοις, και τα δύο δείγματα έχουν NAG pH με βάση τη δοκιμή NAG ενός σταδίου σημαντικά μεγαλύτερο από 4.5 (βλ. Σχήμα 3.2). Επειδή αυτά τα αποτελέσματα θεωρούνται αντικρουόμενα, τα δείγματα αξιολογούνται ως αβέβαια και απαιτείται λεπτομερέστερη έρευνα.

Πίνακας A1. Αποτελέσματα βασικών δοκιμών ταξινόμησης των δειγμάτων
Α και Β (ARD Test Handbook, 2002)

Δείγμα	Συνολικό S (%)	MPA (kg/t H ₂ SO ₄)	ANC (kg/t H ₂ SO ₄)	NAPP (kg/t H ₂ SO ₄)	NAGpH	Γεωχημική κατάταξη
A	14.7	450	205	243	7.3	UC
B	6.6	202	124	78	6.3	UC

Από τα αποτελέσματα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε S και τις τιμές ANC (σχετικά χαμηλές) και MPA (υψηλές) (Πίνακας A1) προκύπτει ότι το υλικό έχει σημαντική τάση παραγωγής οξύτητας. Αν ληφθούν υπόψη οι τιμές NAPP (σχετικά έως πολύ υψηλές) και NAGpH που είναι >4.5 (Σχήμα 3.2) προκύπτει ότι το υλικό χαρακτηρίζεται ως αβέβαιο.

Το δείγμα C είναι ένα υλικό που έχει θετικό NAPP και NAG pH μικρότερο από 4.5. Εντούτοις, η τιμή του NAG_{4.5} δεν είναι μεγαλύτερη από 5 kg H₂SO₄/t με αποτέλεσμα το

δείγμα να ταξινομείται ως υλικό που έχει τάση παραγωγής οξύτητας (PAF). Ο λόγος NAG/ NAPP για το δείγμα αυτό είναι 0.4 συνεπώς απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση ώστε να επιβεβαιωθεί η τάση παραγωγής οξύτητας.

Πίνακας Α2. Αποτελέσματα βασικών δοκιμών ταξινόμησης του δείγματος C
(ARD Test Handbook, 2002)

Δείγμα	Συνολικό S (%)	MPA (kg/t H ₂ SO ₄)	ANC (kg/t H ₂ SO ₄)	NAPP (kg/t H ₂ SO ₄)	NAGpH	NAG _{4.5} (kg/t H ₂ SO ₄)	NAG/NAPP	Γεωχημική κατάταξη
C	0.8	24	11	13	4.0	0.4	0.03	PAF-LC απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση

Από τα αποτελέσματα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε S και τις τιμές ANC και MPA (χαμηλή) (Σχήμα 3.1) προκύπτει ότι το υλικό έχει μικρή τάση παραγωγής οξύτητας. Αν ληφθούν υπόψη οι τιμές NAPP (χαμηλή) και NAGpH που είναι χαμηλή και <4.5 (Σχήμα 3.2) προκύπτει ότι το υλικό έχει χαμηλή τάση παραγωγής οξύτητας.

Δείγμα Α

Περαιτέρω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα Α λόγω των αντίθετων αποτελεσμάτων NAG και NAPP. Στις δοκιμές αυτές συμπεριλήφθηκαν η κινητική και η δοκιμή διαδοχικών σταδίων NAG, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα Α3 και στο σχήμα Α1.

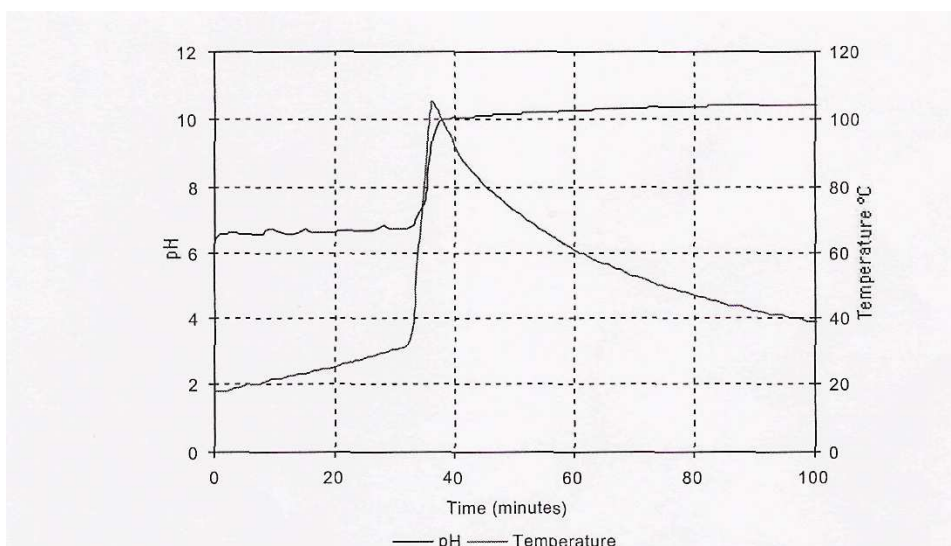
Η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων δείχνει ότι και για τα 5 στάδια προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου το NAG pH είναι αρκετά μεγαλύτερο από 4.5. Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης τωνθειικών στα διαλύματα NAG δείχνει ότι πολύ λίγο από το συνολικό θείο του δείγματος έχει οξειδωθεί στις συνθήκες επιταχυνόμενης οξείδωσης της δοκιμής NAG.

Η κινητική δοκιμή NAG δείχνει ότι λαμβάνει χώρα μερική οξείδωση με συνέπεια να προκαλείται διαλυτοποίηση μετάλλων και διάσπαση του υπεροξειδίου όπως αποδεικνύεται από τη μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η αύξηση συνοδεύεται από σημαντική άνοδο στο pH, η οποία είναι ενδεικτική της επιταχυνόμενης διαλυτοποίησης ορυκτών που εξουδετερώνουν την οξύτητα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το δείγμα Α περιέχει ενώσεις που παράγουν αλκαλικότητα με ρυθμό συγκρίσιμο με το ρυθμό παραγωγής οξύτητας (λόγω οξείδωσης των σουλφιδίων), διατηρώντας κατά συνέπεια το pH σε υψηλές τιμές. Η επιβράδυνση της απελευθέρωσης θειικών σε κάθε διαδοχικό στάδιο NAG υποδεικνύει επιβράδυνση της αντιδραστικότητας των σουλφιδίων, η οποία με τη σειρά της υποδεικνύει σημαντικό χρόνο υστέρησης σε ατμοσφαιρικές οξειδωτικές συνθήκες πριν καταναλωθεί το ANC και δημιουργηθούν συνθήκες οξείδωσης. Συνεπώς, τα αποτελέσματα αυτά δεν επιτρέπουν οριστική ταξινόμηση του δείγματος ως NAF ή PAF, αλλά υποδεικνύουν σημαντική υστέρηση της δημιουργίας όξινης απορροής εάν το υλικό θεωρηθεί ως PAF.

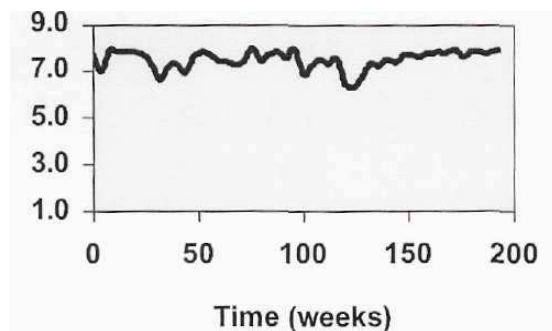
Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης σε στήλες (σχήματα Α2 και Α3) επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα από τις κινητικές δοκιμές και τις δοκιμές NAG διαδοχικών σταδίων. Ανάλυση των εκχυλισμάτων δείχνει ότι το pH διατηρείται σε υψηλές τιμές κατά τη διάρκεια σχεδόν 200 εβδομάδων και ότι αυτό είναι αποτέλεσμα συγκρίσιμων ρυθμών απελευθέρωσης θεικών και κατανάλωσης CaCO_3 . Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης ότι η οξείδωση των σουλφιδίων είναι πολύ αργή, με συνέπεια μόνο 1.4% του θείου να οξειδώνεται μετά από σχεδόν 200 εβδομάδες. Ο αργός ρυθμός οξείδωσης των σουλφιδίων και κατανάλωσης των ανθρακικών υποδεικνύει ότι η δημιουργία όξινων συνθηκών μπορεί να συμβεί μετά από δεκαετίες (περισσότερο από 100 έτη). Η συνέχιση των δοκιμών σε στήλες έως ότου προκύψει οριστικό αποτέλεσμα (PAF ή NAF) δεν θεωρείται ως πρακτική λύση.

Πίνακας Α3 Αποτελέσματα δοκιμής NAG διαδοχικών σταδίων για το δείγμα Α
(ARD Test Handbook, 2002)

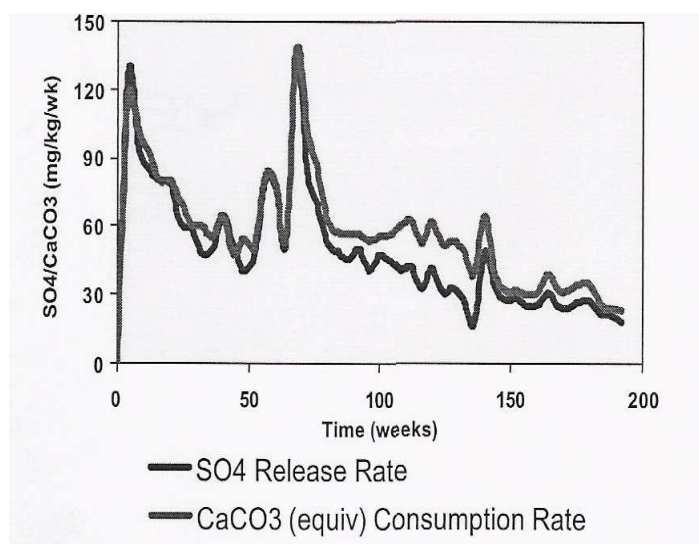
Στάδιο διαδοχικών δοκιμών NAG	NAGpH	NAG _{4.5} (kg/t H_2SO_4)	% οξειδωμένο συνολικό S
1	7.3	0	3.7
2	7.2	0	2.8
3	8.0	0	1.1
4	7.6	0	0.8
5	7.9	0	0.5
Σύνολο		0	8.9



Σχήμα Α1. Αποτελέσματα κινητικής δοκιμής NAG για το δείγμα Α
(ARD Test Handbook, 2002).



Σχήμα Α2. Διακύμανση του pH κατά την εκχύλιση του δείγματος Α σε στήλες
(ARD Test Handbook, 2002)



Σχήμα Α3. Χαρακτηριστικά διαλυμάτων εκχύλισης σε στήλες του δείγματος Α
(ARD Test Handbook, 2002)

Τα αποτελέσματα από τις διαδοχικές και κινητικές δοκιμές NAG και τη δοκιμή εκχύλισης σε στήλες έδειξαν ότι τα αντικρουόμενα αποτελέσματα NAG και NAPP προκύπτουν από την μερική οξείδωση των σουλφιδίων. Η τιμή του NAPP προϋποθέτει ότι όλο το θείο είναι σε μορφή σιδηροπυρίτη και ότι λαμβάνει χώρα πλήρης οξείδωση. Εντούτοις, τόσο οι δοκιμές NAG όσο και οι δοκιμές εκχύλισης σε στήλες δεν προκαλούν πλήρη οξείδωση των θειούχων ενώσεων και συνεπώς δεν μπορούν να δώσουν καλή εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας του δείγματος.

Προκειμένου να γίνουν περισσότερο κατανοητά τα αντικρουόμενα αποτελέσματα των δοκιμών NAPP και NAG, έγινε λεπτομερής ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος Α. Τα αποτελέσματα αυτά, με χρήση τεχνικών XRD και XRF, παρουσιάζονται στον πίνακα Α4 και δείχνουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του S είναι σε μορφή σιδηροπυρίτη με

μικρότερα ποσοστά γαληνίτη και σφαλερίτη. Αυτό υποδεικνύει ότι α) η τιμή MPA που λαμβάνει υπόψη τη συνολική περιεκτικότητα σε S (υποθέτοντας ότι όλο είναι σε μορφή σιδηροπυρίτη) θα δώσει μια λογική εκτίμηση για το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και β) εάν η μέτρηση του ANC δώσει μια καλή εκτίμηση του διαθέσιμου δυναμικού εξουδετέρωσης, τότε η τιμή NAPP θα είναι αξιόπιστη.

Πίνακας A4. Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος A
(ARD Test Handbook, 2002)

Ορυκτό	Βάρος %
Σιδηροπυρίτης	26
Σφαλερίτης	5
Γαληνίτης	2
Χαλαζίας	25
Ιλλίτης	27
Πιγκεονίτης	1
CaCO ₃	14

Τα αποτελέσματα του πίνακα A4 υποδεικνύουν την παρουσία CaCO₃ η οποία θα συνεισφέρει περίπου 140 kg/t από τα απαιτούμενα 205 kg/t ANC. Επομένως, οι ανθρακικές ενώσεις δεν επαρκούν για την εξουδετέρωση όλης της οξύτητας που θα παραχθεί από την πλήρη οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Αυτό επιβεβαιώνεται με κινητική μοντελοποίηση η οποία υποδεικνύει ότι όταν καταναλωθεί όλο το CaCO₃, θα έχει οξειδωθεί μόνο το 45% του σιδηροπυρίτη και συνεπώς η οξείδωση που θα λάβει χώρα στη συνέχεια θα προκαλέσει σημαντική παραγωγή οξύτητας.

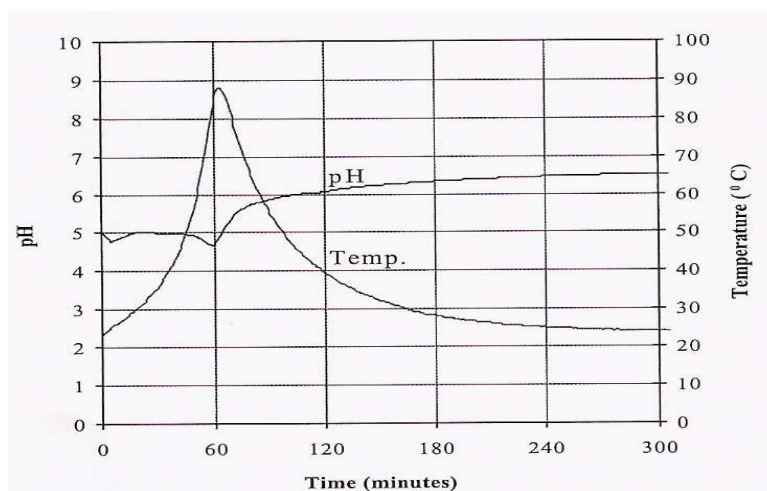
Συμπερασματικά αναφέρεται ότι η χρήση κινητικών και δοκιμών NAG διαδοχικών σταδίων παράλληλα με δοκιμές εκχύλισης σε στήλες, ορυκτολογικές αναλύσεις και κινητική μοντελοποίηση της διεργασίας μπορεί να συμβάλει στην ταξινόμηση του δείγματος A το οποίο χαρακτηρίζεται ως PAF με σημαντική όμως υστέρηση ως προς το χρόνο παραγωγής οξύτητας.

Δείγμα B

Περαιτέρω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για το δείγμα B λόγω των αντίθετων αποτελεσμάτων των δοκιμών NAG και NAPP. Σε αυτές τις δοκιμές συμπεριλήφθηκαν η κινητική και η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα B5 και στο σχήμα B4.

Πίνακας Α5. Αποτελέσματα δοκιμής NAG διαδοχικών σταδίων για το δείγμα Β
(ARD Test Handbook, 2002)

Στάδιο διαδοχικής δοκιμής NAG	NAG pH	NAG ₄₅ (kg/t H ₂ SO ₄)	Συνολικό οξειδωμένο S %
1	6.2	0	52
2	7.1	0	-
3	8.4	0	-



Σχήμα Α4. Αποτελέσματα κινητικής δοκιμής NAG για το δείγμα Β
(ARD Test Handbook, 2002)

Αντίθετα από το δείγμα Α, ανάλυση των διαλυμάτων της δοκιμής NAG διαδοχικών σταδίων για το δείγμα Β υποδηλώνει σημαντική οξείδωση των θειούχων ενώσεων (52% του S οξειδώνεται στο 1^ο στάδιο), ενώ το NAG pH παραμένει υψηλό μετά από 3 στάδια. Για ακόμα μια φορά, η θερμοκρασιακή κορυφή της κινητικής δοκιμής NAG δείχνει σημαντική διαλυτοποίηση μετάλλων η οποία είναι ενδεικτική του βαθμού οξείδωσης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η δοκιμή NAG δίνει μια ικανοποιητική εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας του δείγματος Β, συνεπώς αυτό μπορεί να ταξινομηθεί ως NAF. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την πρόβλεψη που προέκυψε από την δοκιμή προσδιορισμού οξύτητας - αλκαλικότητας που δείχνει θετικό NAPP.

Προκειμένου να γίνει περισσότερο κατανοητός ο προβληματισμός που προκύπτει από τα αντικρουόμενα αποτελέσματα των δοκιμών NAPP και NAG, πραγματοποιήθηκε λεπτομερής ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος Β, με χρήση τεχνικών XRD και XRF (Πίνακας Α6).

Πίνακας Α6 Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος Β(ARD Test Handbook, 2002)

Ορυκτό	Βάρος %
Πυρίτης	9
Σφαλερίτης	6
Γαληνίτης	2
Χαλαζίας	28
Αιματίτης	7
Μίκα	39
Δολομίτης	3
Άλλα	17

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε αντίθεση με το δείγμα Α, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό θείου είναι ως σιδηροπυρίτης, οι σημαντικότερες θειούχες φάσεις σε αυτήν την περίπτωση είναι ο γαληνίτης και ο σφαλερίτης. Εάν η τιμή ΜΡΑ υπολογισθεί εκ νέου χρησιμοποιώντας μόνο τον σιδηροπυρίτη και όχι το συνολικό S (δεδομένου ότι ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης δεν παράγουν οξύτητα ενώ στην πραγματικότητα ο γαληνίτης μπορεί να καταναλώσει οξύτητα), τότε η τιμή NAPP που προκύπτει είναι αρνητική. Αυτό συμφωνεί με την ταξινόμηση NAF όπως προκύπτει από τη δοκιμή NAG σε διαδοχικά στάδια και επιλύει την προφανή διαφωνία μεταξύ των τιμών NAG και NAPP που προέκυψαν χρησιμοποιώντας μόνο τις βασικές διαγνωστικές δοκιμές.

Τελικά, η εφαρμογή κινητικών και δοκιμών NAG διαδοχικών σταδίων σε συνδυασμό με τις ορυκτολογικές αναλύσεις βοηθάει στην ταξινόμηση του δείγματος Β το οποίο ενώ αρχικά ήταν αβέβαιο μπορεί να ταξινομηθεί ως NAF.

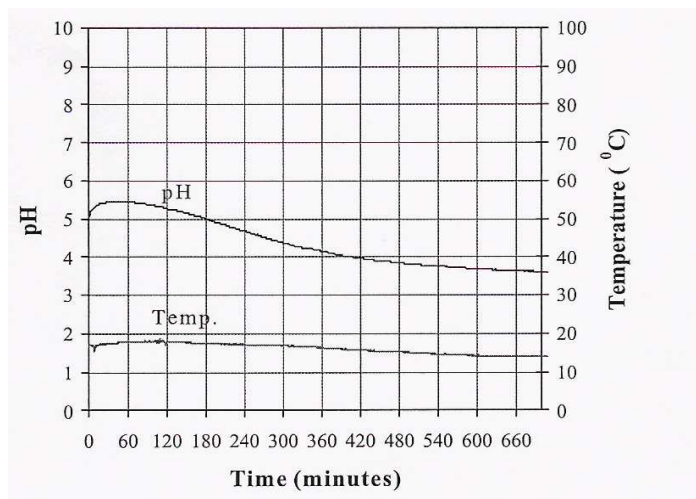
Δείγμα C

Το δείγμα C είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί να ταξινομηθεί ως χαμηλής πιθανότητας PAF. Ο λόγος NAG/NAPP είναι 0.03 και συνεπώς θεωρείται αναγκαία περαιτέρω διερεύνηση ώστε να επιβεβαιωθεί το δυναμικό παραγωγής οξύτητας.

Όπως συνέβη και για τα δείγματα Α και Β, το δείγμα C υποβλήθηκε σε κινητικές και δοκιμές NAG διαδοχικών σταδίων ώστε να κατανοηθεί καλύτερα η οξειδωτική του συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών παρουσιάζονται στον πίνακα Α7 και το σχήμα Α5.

Πίνακας Α7 Αποτελέσματα δοκιμής NAG διαδοχικών σταδίων για το δείγμα C
(ARD Test Handbook, 2002)

Στάδιο διαδοχικής δοκιμής NAG	NAG pH	NAG _{4.5} (kg/t H ₂ SO ₄)	% συνολικό οξειδωμένο S
1	4.0	0.35	37
2	3.0	3.0	22
3	3.4	1.0	10
4	4.1	0.20	3
5	4.1	0.20	1.5
6	4.4	0.10	0.4
7	4.5	0	0
Σύνολο		5	74

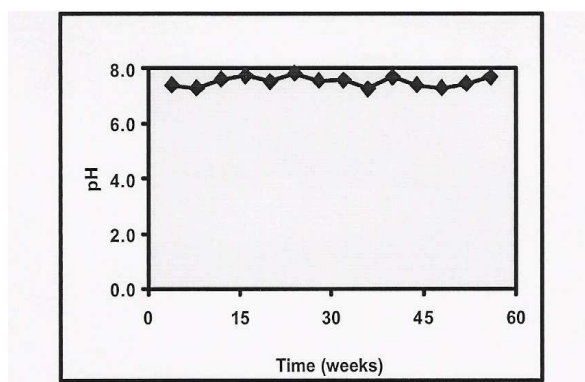


Σχήμα Α5. Αποτελέσματα κινητικής δοκιμής NAG για το δείγμα C
(ARD Test Handbook, 2002)

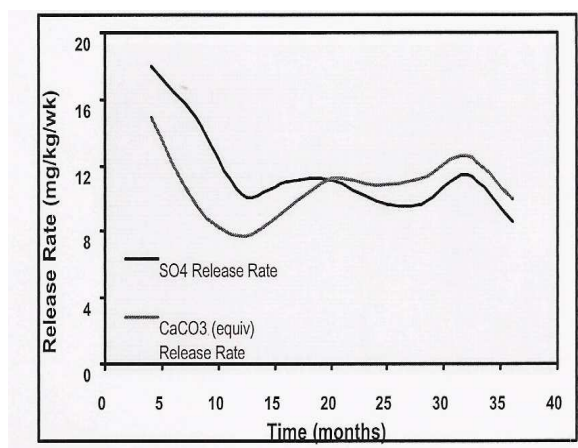
Τα αποτελέσματα της δοκιμής NAG σε διαδοχικά στάδια δείχνουν ότι η περισσότερη οξύτητα με σημαντική υστέρηση απελευθερώθηκε στο 2^ο στάδιο. Μετά από 7 στάδια μόνο το 74% του θείου οξειδώθηκε, δείχνοντας ότι είτε η οξείδωση του σιδηροπυρίτη

εμποδίστηκε, είτε ότι το συνολικό S που μετρήθηκε ανήκε εν μέρει και σε άλλες ενώσεις. Η συνολική οξύτητα όπως προσδιορίστηκε από τις δοκιμές NAG διαδοχικών σταδίων ήταν 5 kg H₂SO₄/t, υποδεικνύοντας ότι η τιμή NAPP μπορεί να υπερεκτιμήσει την ικανότητα παραγωγής οξύτητας.

Τα κινητικά αποτελέσματα NAG που παρουσιάζονται στο σχήμα A5 δείχνουν ότι για πτώση του pH κατά 1 μονάδα απαιτείται χρόνος 400 λεπτών. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της δοκιμής NAG και της εκχύλισης σε στήλες, προκύπτει ότι θα χρειαστούν περισσότερα από 10 έτη ώστε τα εκχυλίσματα των στηλών να γίνουν όξινα.



Σχήμα A6. Διακόμανση του pH κατά την εκχύλιση του δείγματος C σε στήλες
(ARD Test Handbook, 2002)



Σχήμα A7. Χαρακτηριστικά διαλυμάτων εκχύλισης σε στήλες του δείγματος C
(ARD Test Handbook, 2002)

Τα αρχικά δεδομένα του Σχήματος A6 επιβεβαιώνουν την μεγάλη υστέρηση για την παραγωγή οξύτητας. Όπως προέκυψε και για το δείγμα A, ανάλυση των εκχυλισμάτων των στηλών δείχνει ότι ο λόγος για την μη παραγωγή όξινων εκχυλισμάτων είναι η

διαλυτοποίηση των ανθρακικών σε ρυθμούς παραπλήσιους με αυτούς της οξείδωσης των θειούχων ενώσεων (σχήμα Α7).

Η λεπτομερής ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος C έδειξε ότι ο σιδηροπυρίτης και ο χαλκοπυρίτης ήταν τα σημαντικότερα σουλφίδια που περιέχονταν στο υλικό. Δεδομένου ότι ο χαλκοπυρίτης δεν οξειδώνεται με ρυθμούς παραπλήσιους του σιδηροπυρίτη, η οξύτητα που παράγεται από δείγματα που περιέχουν σιδηροπυρίτη είναι λιγότερη. Κατά συνέπεια, η τιμή $NAG_{4.5}$ από τη δοκιμή διαδοχικών σταδίων είναι χαμηλότερη σε σχέση με την περίπτωση όπου όλες οι θειούχες ενώσεις ήταν υπό μορφή σιδηροπυρίτη, με αποτέλεσμα ο λόγος $NAG/NAPP$ να είναι μικρότερος.

Τελικά, η εφαρμογή κινητικών και δοκιμών NAG σε διαδοχικά στάδια σε συνδυασμό με ορυκτολογικές αναλύσεις και δοκιμές εκχύλισης σε στήλες βοηθά στην κατανόηση του χαμηλού λόγου $NAG/NAPP$ για το δείγμα C και επιβεβαιώνει τον χαρακτηρισμό του ως χαμηλής πιθανότητας PAF. Αυτές οι διεργασίες επιβεβαιώνουν τον σημαντικό χρόνο υστέρησης μέχρι την παραγωγή οξύτητας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας

Το δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC) των μεταλλευτικών αποβλήτων είναι ένα μέτρο της ικανότητας εξουδετέρωσής τους που κυρίως οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων. Προσδιορίζεται με προσθήκη γνωστής ποσότητας προτύπου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) σε δείγμα υλικού ζυγισμένο με ακρίβεια, παρέχοντας επαρκή χρόνο να αντιδράσει (με θέρμανση), ενώ στη συνέχεια γίνεται τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ώστε να προσδιορισθεί η ποσότητα του HCl που καταναλώθηκε από την αντίδραση.

Προσδιορισμός του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας

Βήμα 1

Για να προσδιορισθεί η ποσότητα και η συγκέντρωση του οξέος που θα χρησιμοποιηθεί για τις αναλύσεις, αποδίδεται στο δείγμα ένας ρυθμός αναβρασμού (Fizz rating). Αυτός καθορίζεται με αντίδραση μιας μικρής ποσότητας λειοτριβημένου δείγματος (περίπου 0.5 g) σε ένα κεραμικό δίσκο με μια ή δύο σταγόνες 1:3 HCl (περίπου 8% κ.ο. HCl). Η παρουσία CaCO₃ στο υλικό αποδεικνύεται από τον βρασμό ή την δημιουργία φουσαλίδων. Στον πίνακα B1 δίδεται η εκτίμηση του βαθμού αντίδρασης.

Πίνακας B1. Ρυθμός αναβρασμού και συγκεντρώσεις διαλυμάτων κατά τη διαδικασία προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας

(ARD Test Handbook, 2002)

Αντίδραση	Ρυθμός αναβρασμού	HCl (M)	Όγκος (ml)	NaOH (M)
Όχι αντίδραση	0	0.5	4	0.1
Ήπια αντίδραση	1	0.5	8	0.1
Μέτρια αντίδραση	2	0.5	20	0.5
Έντονη αντίδραση	3	0.5	40	0.5
Πολύ έντονη αντίδραση	4	1.0	40	0.5
	5*	1.0	60	0.5

5* χρησιμοποιείται για υλικά με πολύ υψηλό δυναμικό εξουδετέρωσης (>400 kg H₂SO₄/t) π.χ. ασβεστόλιθος

Βήμα 2

2 γραμμάρια κονιοποιημένου δείγματος το οποίο έχει ξηραθεί στον αέρα τοποθετείται σε μία καθαρή και στεγνή φιάλη Erlenmeyer 250 ml ή σε ποτήρι ζέσεως. Με προσοχή προστίθεται με σιφώνι η απαραίτητη ποσότητα HCl (όπως υποδεικνύεται στον πίνακα C1) και στη συνέχεια περίπου 20 ml απιονισμένου ύδατος. Επίσης προετοιμάζονται εις διπλούν οι δοκιμές μάρτυρες (control) προσθέτοντας με σιφώνι τον ίδιο όγκο ίδιας συγκέντρωσης οξέος σε καθαρά ποτήρια ζέσεως που δεν περιέχουν δείγμα όπως επίσης και περίπου 20ml απιονισμένου ύδατος. Οι δοκιμές μάρτυρες πρέπει να εκτελούνται για κάθε δοκιμή.

Βήμα 3

Τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με ύαλο ωρολογίου, εμβαπτίζονται σε υδατόλουτρο (ή τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα) και θερμαίνονται στους 80 έως 90 °C, ενώ ανακινούνται περιστασιακά για 1 έως 2 ώρες ή μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση.

Σημείωση: Η αντίδραση θεωρείται ολοκληρωμένη όταν δεν είναι εμφανής έκλυση αερίου και οι κόκκοι κατακάθονται ομοιόμορφα στον πάτο του ποτηριού ζέσεως

Προσοχή: Τα ποτήρια ζέσεως δεν θα πρέπει να θερμανθούν μέχρι ξηρού

Βήμα 4

Το ποτήρι ζέσεως αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται απιονισμένο νερό ώστε ο συνολικός όγκος να γίνει περίπου 125 ml και μετράται το pH. Εάν αυτό κυμαίνεται από 0.8 έως 1.5, τότε ακολουθεί τιτλοδότηση (βήμα 5).

Εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 1.5, απαιτείται η προσθήκη περισσότερου οξέος (εκτός και αν ο ρυθμός αναβρασμού είναι 0). Για όλους τους άλλους ρυθμούς αναβρασμού (δηλ. 1 έως 5), εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 1.5 τότε ή πρέπει να προστεθεί στο δείγμα περισσότερο οξύ έτσι ώστε η συνολικά προστιθέμενη ποσότητα να αντιστοιχεί στον αμέσως επόμενο βαθμό αναβρασμού ή η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί για ένα νέο δείγμα χρησιμοποιώντας τον αμέσως μεγαλύτερο ρυθμό αναβρασμού.

Εάν το pH του μίγματος είναι μικρότερο από 0.8, μπορεί να έχει προστεθεί πάρα πολύ οξύ, εκτός και αν η δοκιμή έγινε για βαθμό αναβρασμού 5. Σε τέτοιες περιπτώσεις συνιστάται η επανάληψη της δοκιμής χρησιμοποιώντας τον αμέσως χαμηλότερο ρυθμό αναβρασμού.

Στη σημείωση στο τέλος της μεθόδου παρέχονται περισσότερες πληροφορίες αναφορικά με την συγκέντρωση και τον όγκο του οξέος που χρησιμοποιείται.

Βήμα 5

Ακολουθεί τιτλοδότηση προτύπου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) (με κανονικότητα που δίνεται στον πίνακα B1). Η τιτλοδότηση διακόπτεται όταν το pH είναι πλησίον του 5 και προστίθενται 2 σταγόνες 30% H₂O₂ ώστε να οξειδωθούν όλα τα εν διαλύσει ιόντα του διοθενούς σιδήρου.

Η τιτλοδότηση συνεχίζεται μέχρι το pH να λάβει την τιμή 7.0 και καταγράφεται ο όγκος του προστιθέμενου NaOH.

Στη συνέχεια τιτλοδοτούνται οι δοκιμές «μάρτυρες» χρησιμοποιώντας NaOH όπως υποδεικνύεται στον πίνακα B1. Σε κάθε πέμπτο δείγμα η δοκιμή γίνεται εις διπλούν.

Προσδιορισμός ANC

$$ANC = [Y \times M_{HCl} / wt] \times C$$

όπου:

Y: (όγκος προστ. HCl) – (όγκος NaOH τιτλοδ. x B)

B: (όγκος HCl μάρτυρα) / (όγκο NaOH τιτλοδ. μάρτυρα)

M_{HCl} : Κανονικότητα HCl

wt: Βάρος δείγματος (g)

C: Βαθμός μετατροπής

C = 49.0 (για τον προσδιορισμό kg H₂SO₄/t)

C = 5.0 (για τον προσδιορισμό % ισοδύναμου CaCO₃)

Σημείωση:

Η συνιστώμενη χρήση των ανώτερων και χαμηλότερων ορίων pH επιτρέπει τη διόρθωση της επιλογής του ρυθμού αναβρασμού στα αρχικά στάδια προσδιορισμού του ANC. Έτσι, μειώνεται ο αριθμός των δειγμάτων που μπορεί να χρειαστούν επανάληψη. Εντούτοις, για περαιτέρω έλεγχο εάν έχει προστεθεί η σωστή ποσότητα οξέος στο δείγμα, προτείνεται η ακόλουθη διαδικασία.

Στο τέλος της τιτλοδότησης, απαιτείται έλεγχος ώστε η ANC για το δείγμα να είναι μέσα στα όρια που παρουσιάζονται στον πίνακα B2.

Πίνακας B2. Προτεινόμενα όρια ANC για κάθε ρυθμό αναβρασμού
(ARD Test Handbook, 2002)

Ρυθμός αναβρασμού	0	1	2	3	4	5
Χαμηλό όριο για το ANC		10	40	100	200	400
Υψηλό όριο για το ANC	10	40	100	200	400	

Εάν η ANC για ένα δείγμα είναι μέσα στο προσδιορισμένο εύρος τιμών του ρυθμού αναβρασμού ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή τότε είναι πιθανόν να έχει

προσθεθεί η σωστή ποσότητα οξέος. Εάν το αποτέλεσμα είναι εκτός του εύρους τιμών η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί για διαφορετικό ρυθμό αναβρασμού.

Εάν το αποτέλεσμα είναι μικρότερο από το προσδιορισμένο εύρος τιμών τότε είναι πιθανόν να έχει προσθεθεί μεγαλύτερη ποσότητα οξέος στην αρχική δοκιμή και το λάθος που προκύπτει μπορεί να είναι πολύ μεγάλο. Επομένως, η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί για μικρότερο ρυθμό αναβρασμού.

Εάν το αποτέλεσμα είναι μεγαλύτερο από το προσδιορισμένο εύρος τιμών μπορεί να έχει προσθεθεί πολύ μικρή ποσότητα οξέος στην αρχική δοκιμή και επομένως η ANC μπορεί να είχε υποτιμηθεί. Σε αυτήν την περίπτωση η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί για μεγαλύτερο ρυθμό αναβρασμού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Δοκιμή Καθαρής Παραγωγής Οξύτητας (NAG)

1. Εισαγωγή

Ο Διεθνής Οργανισμός Περιβαλλοντικής Γεωχημείας (Environmental Geochemistry International, EGI) μελετά από το 1986 την βελτιστοποίηση της δοκιμής προσδιορισμού της καθαρής παραγωγής οξύτητας, NAG. Οι βελτιώσεις και οι τροποποιήσεις είναι συνεχείς και βασίζονται σε ερευνητικά αποτελέσματα για διαφορετικά υλικά από διαφορετικές περιοχές και με διαφορετική ορυκτολογική σύσταση.

Η δοκιμή NAG είναι μια απλή και γρήγορη διαδικασία που θεωρείται κατάλληλη για δοκιμές πεδίου και συνεχή έλεγχο μιας κατάστασης. Είναι μια από τις διάφορες διαθέσιμες δοκιμές για την αξιολόγηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας ενός μεταλλευτικού αποβλήτου ή ενός αποβλήτου που προκύπτει από ένα στάδιο μιας διεργασίας. Πρέπει να χρησιμοποιείται ως αυτόνομη δοκιμή μόνο εφόσον έχει τυποποιηθεί για μια συγκεκριμένη περιοχή. Το λιγότερο που μπορεί να κάνει είναι να προσδιορίσει το NAPP και να βοηθήσει στην κατανόηση της ορυκτολογίας των υλικών.

Οι παραλλαγές της στατικής δοκιμής NAG ενδείκνυνται τόσο για εργαστηριακή χρήση όσο και για χρήση πεδίου ώστε να προσδιορισθούν όλες οι απαραίτητες λεπτομέρειες για μια ιδιαίτερη περιοχή ή για μια συγκεκριμένη κατάσταση. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει λεπτομερές πρόγραμμα ταξινόμησης των αποβλήτων ή και συνηθισμένο έλεγχο για τον απλό προσδιορισμό υλικών που έχουν ή δεν έχουν τάση παραγωγής οξύτητας (PAF ή NAF).

Περιλαμβάνει προσθήκη διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δείγμα μεταλλευτικών αποβλήτων ή αποβλήτων οποιουδήποτε σταδίου διεργασίας ώστε να οξειδωθούν οι περιεχόμενες θειούχες ενώσεις. Στη συνέχεια ακολουθεί μέτρηση του pH του διαλύματος και τιτλοδότηση της όποιας καθαρής οξύτητας προέκυψε από τις αντιδράσεις δημιουργίας και εξουδετέρωσης οξύτητας που έλαβαν χώρα.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα στάδια για τις δοκιμές NAG ενός σταδίου, διαδοχικών σταδίων όπως επίσης και την κινητική δοκιμή.

2. Προετοιμασία δείγματος

Οι δοκιμές NAG μπορούν να πραγματοποιηθούν τόσο σε δείγματα πυρήνων γεωτρήσεων όσο και σε υλικά από σωρούς αποβλήτων ή υλικά που προέκυψαν από ανατινάξεις. Τα μεγάλα τεμάχια πρέπει να σπάσουν σε μέγεθος - 4mm ώστε να προκύψει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Το δείγμα αυτό πρέπει στη συνέχεια να λειοτριβηθεί σε περίπου -200 Mesh (< 75 μm).

Σε ελέγχους ρουτίνας, οι απαιτήσεις της προετοιμασίας των δειγμάτων μπορούν να απλοποιηθούν ανάλογα με τα συγκεκριμένα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Η διαδικασία της προετοιμασίας τους πρέπει να περιγράφεται λεπτομερώς στην έκθεση των αποτελεσμάτων.

3. Αντιδραστήρια

NaOH – πρότυπα διαλύματα 0.10 M και 0.5 M

H₂O₂ – αναλυτικής καθαρότητας 30% βάρος κατ' όγκο ή ισοδύναμο, αραιωμένο με 1:1 απιονισμένο νερό 15% βάρος κατ' όγκο

Σημείωση: το pH του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να ποικίλει αρκετά λόγω της παρουσίας σταθεροποιητών (π.χ. φωσφορικό οξύ) σε συσκευασίες διαφόρων εταιρειών. Αυτοί οι σταθεροποιητές μπορούν να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο αποτέλεσμα της δοκιμής NAG. Το pH του διαλύματος υπεροξειδίου υδρογόνου 15% βάρος κατ' όγκο πρέπει να ελεγχθεί πριν από τη χρήση ώστε να εξασφαλισθεί ότι είναι μεγαλύτερο ή ίσο από 4.5. Αν το pH είναι μικρότερο από 4.5 τότε πρέπει να προστεθεί αραιό NaOH έως ότου το pH γίνει μεγαλύτερο από 4.5. Για την ρύθμιση του pH, προστίθεται διάλυμα NaOH που δημιουργείται με προσθήκη 1 g NaOH σε 100 ml απιονισμένου νερού. Στόχος είναι η τιμή του pH να είναι 4.5 αλλά όχι μεγαλύτερη από 6.0. Το pH του υπεροξειδίου του υδρογόνου πρέπει να καταγράφεται για κάθε δοκιμή.

4. Μεθοδολογία δοκιμών NAG

4.1. Δοκιμή NAG ενός σταδίου

Η δοκιμή NAG ενός σταδίου θεωρείται κατάλληλη για υλικά με συνολικό περιεχόμενο θείο υπό μορφή θειούχων ενώσεων μικρότερο από 1.5% και με χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων όπως ο χαλκός ο οποίος μπορεί να καταλύσει την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Θεωρείται επίσης κατάλληλη για χρήση σε συνθήκες πεδίου υπό την προϋπόθεση ότι έχει τυποποιηθεί με βάση τη διαδικασία NAPP και τη δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων (παράγραφοι 4.2 και 4.3).

Η μεθοδολογία για την εκτέλεση της δοκιμής NAG ενός σταδίου περιλαμβάνει:

- Ζύγιση με ακρίβεια περίπου 2.5 γραμμαρίων λειοτριβημένου δείγματος και μεταφορά του σε κωνική φιάλη 500 ml
- Χρήση βαθμονομημένου κυλίνδρου 250 ml ώστε να ογκομετρηθεί ποσότητα 250 ml διαλύματος 15% H₂O₂ (30% H₂O₂ αραιωμένο 1:1 με απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό) και προσεκτική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στην κωνική φιάλη

Σημείωση: Το υπεροξείδιο του υδρογόνου πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν την έναρξη της δοκιμής

- Κάλυψη της κωνικής φιάλης με ύαλο ωρολογίου και τοποθέτησή της σε απαγωγό ή χώρο που αερίζεται πολύ καλά
- Το δείγμα αφήνεται να αντιδράσει μέχρι “βρασμού” ή έως ότου σταματήσει ο αναβρασμός. Αυτό μπορεί να απαιτήσει να αφεθεί το δείγμα ολόκληρη τη νύχτα

Σημείωση: Η αντίδραση NAG μπορεί να είναι έντονη και μπορεί να προκληθούν “πιτσιλίσματα”

- Μετά την αντίδραση, η φιάλη τοποθετείται σε πλάκα θέρμανσης και θερμαίνεται ήπια έως ότου σταματήσει ο αναβρασμός ή για ελάχιστη διάρκεια 2 ωρών

Σημείωση: Το δείγμα δεν πρέπει να αντιδράσει μέχρι ξηρού. Πρέπει να προστίθεται απιονισμένο νερό ώστε ο όγκος του δείγματος να διατηρείται περίπου σταθερός

- ο Αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου
- ο Υλικό που έχει προσκολληθεί στα τοιχώματα της φιάλης πρέπει να ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό. Πρέπει να προστεθεί απιονισμένο νερό ώστε ο τελικός όγκος να είναι 250 ml
- ο Καταγράφεται το pH του διαλύματος. Αυτή η μέτρηση του pH αναφέρεται ως NAGpH
- ο Το διάλυμα τιτλοδοτείται μέχρι pH 4.5 και 7.0, με παράλληλη ανάδευση, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο διάλυμα NaOH, ως εξής:
όταν το NAGpH είναι >2 χρησιμοποιείται 0.10 M NaOH
όταν το NAGpH είναι = 2 χρησιμοποιείται 0.50 M NaOH

Σημείωση: Η τιτλοδότηση σε pH 4.5 και 7.0 είναι απαραίτητη ώστε να γίνει κατάλληλη ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η τιτλοδότηση στο pH 4.5 προσδιορίζει την οξύτητα λόγω Fe, Al και για τα περισσότερα ιόντα υδρογόνου. Οποιαδήποτε επιπλέον οξύτητα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση μεταξύ pH 4.5 και pH 7 οφείλεται συνήθως σε διαλυτά μέταλλα όπως ο Cu και ο Zn.

4.2 Κινητική δοκιμή NAG

Για να εξαχθούν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό δημιουργίας οξύτητας ενός δείγματος, το pH και η θερμοκρασία του διαλύματος NAG πρέπει να ελέγχονται και να καταγράφονται κατά τη διάρκεια της δοκιμής ενός σταδίου επειδή η κινητική των αντιδράσεων επηρεάζεται από την αρχική θερμοκρασία των αντιδραστηρίων. Επομένως συνιστάται όπως κατά την διάρκεια της κινητικής δοκιμής NAG η αρχική θερμοκρασία του υπεροξειδίου του υδρογόνου να είναι 20 ± 2 °C. Η κινητική δοκιμή NAG δεν έχει τυποποιηθεί μέχρι σήμερα (έτος 2005) και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε σχέση με την πρόβλεψη του χρόνου υστέρησης (lag time) πρέπει να γίνει από έμπειρο ερευνητή.

4.3 Δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων

Η δοκιμή NAG διαδοχικών σταδίων χρησιμοποιείται ώστε να προσδιορισθεί η μέγιστη τιμή NAG και συνήθως πρέπει να εκτελείται εάν ο λόγος NAG της δοκιμής ενός σταδίου / NAPP είναι χαμηλός. Η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα και δεν συνιστάται για καθημερινή χρήση αλλά πρέπει να εκτελείται όταν απαιτείται έλεγχος επιλεγμένων δειγμάτων κατά τη διάρκεια αρχικών εργασιών ή δοκιμών πεδίου. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Ζύγιση με ακρίβεια περίπου 2.5 g λειοτριβημένου δείγματος και μεταφορά του σε κωνική φιάλη 500 ml
2. Χρήση βαθμονομημένου κυλίνδρου 250 ml ώστε να ογκομετρηθεί ποσότητα 250 mL διαλύματος 15% H_2O_2 (30% H_2O_2 αραιωμένο 1:1 με απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό) και προσεκτική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στην κωνική φιάλη

Σημείωση: Το υπεροξειδίο του υδρογόνου πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν την έναρξη της δοκιμής

3. Κάλυψη της κωνικής φιάλης με ύαλο ωρολογίου και τοποθέτησή της σε απαγωγό ή χώρο που αερίζεται πολύ καλά
4. Το δείγμα αφήνεται να αντιδράσει για περίπου 2 h μέχρι "βρασμού" ή έως ότου σταματήσει ο αναβρασμός. Αυτό μπορεί να απαιτήσει να αφεθεί το δείγμα ολόκληρη τη νύχτα

Σημείωση: Η αντίδραση NAG μπορεί να είναι έντονη και μπορεί να προκληθούν "πιτσιλίσματα"

5. Μετά την αντίδραση, η φιάλη τοποθετείται σε πλάκα θέρμανσης και θερμαίνεται ήπια για 1.5 h ή έως ότου σταματήσει ο αναβρασμός. Η θερμοκρασία της θερμαντικής πλάκας πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 150 και 200 °C.

Σημείωση: Το δείγμα δεν πρέπει να αντιδράσει μέχρι ξηρού. Πρέπει να προστίθεται απιονισμένο νερό ώστε ο όγκος του δείγματος να διατηρείται περίπου σταθερός

6. Το δείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου
7. Καταγράφεται το pH και η EC του διαλύματος και στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση. Το διάλυμα NAG που προκύπτει φυλάσσεται ώστε να χρησιμοποιηθεί κατά το στάδιο της τιτλοδότησης
8. Το στερεό υπόλειμμα διαβρέχεται με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του μη αντιδράσαντος υπεροξειδίου του υδρογόνου, στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση και το υγρό απορρίπτεται
9. Το διάλυμα NAG τιτλοδοτείται μέχρι pH 4.5 και 7.0, με παράλληλη ανάδευση, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο διάλυμα NaOH, ως εξής:

όταν το NAGpH είναι >2 χρησιμοποιείται 0.10 M NaOH

όταν το NAGpH είναι = 2 χρησιμοποιείται 0.50 M NaOH

10. Το 1^ο στάδιο της δοκιμής έχει ολοκληρωθεί
11. Η δοκιμή επαναλαμβάνεται στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το στερεό υπόλειμμα του 1^{ου} σταδίου (επαναλαμβάνονται τα στάδια 2 έως 9). Οι επαναλήψεις συνεχίζονται και τα στάδια ονομάζονται 3^ο, 4^ο κ.λ.π, έως ότου δεν παρατηρείται περαιτέρω αντίδραση και το διάλυμα NAG μετά τη διήθηση έχει pH μεγαλύτερο από 4.5.

5. Υπολογισμός NAG

Η καθαρή παραγωγή οξύτητας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{NAG} = (49 \times V \times M) / W$$

όπου:

NAG = η καθαρή παραγωγή οξύτητας (kg H₂SO₄/t)

V = όγκος NaOH που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση (ml)

M = συγκέντρωση NaOH που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση (moles/l)

W = βάρος του δείγματος που αντέδρασε

εάν η τιμή NAG υπερβαίνει τα 25 kg H₂SO₄/t, η διαδικασία πρέπει μάλλον να επαναληφθεί χρησιμοποιώντας μικρότερο βάρος δείγματος (π.χ 1.0 g).

6. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Ένδειξη του δυναμικού παραγωγής οξύτητας ενός δείγματος προκύπτει από τα αποτελέσματα NAG_{pH} και NAG ως εξής (ARD Test Handbook, 2002) :

NAG _{pH}	NAG (kg H ₂ SO ₄ /t)	Δυναμικό παραγωγής οξύτητας
= 4.5	0	Δεν παράγεται οξύτητα
< 4.5	= 5*	Μικρή πιθανότητα παραγωγής οξύτητας (PAF - LC)
< 4.5	> 5*	Πιθανή παραγωγή οξύτητας

*Σημείωση: τα κριτήρια NAG που χρησιμοποιούνται για να διερευνήσουν υλικά PAF-LC μπορεί να ποικίλουν από περιοχή σε περιοχή. Η ταξινόμηση PAF-LC χρησιμοποιείται για να περιγράψει υλικά που μπορούν να υποστούν επεξεργασία με άσβεστο ή ανάμιξη με υλικά που δεν παράγουν οξύτητα (NAF) ή με υλικά που καταναλώνουν οξύτητα.

Εάν σκοπός της δοκιμής είναι να προκύψει μια αρχική ένδειξη του δυναμικού παραγωγής οξύτητας ή εάν η διαδικασία έχει τυποποιηθεί πλήρως για μια συγκεκριμένη μεταλλευτική περιοχή, τότε μπορεί να μην είναι απαραίτητο το στάδιο της τιτλοδότησης.

Η ερμηνεία των τιμών NAG σε pH 4.5 και 7.0 εξαρτάται από ειδικές παραμέτρους που σχετίζονται με συγκεκριμένες περιοχές και πρέπει αρχικά να γίνεται από κατάλληλα καταρτισμένο άτομο.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Δοκιμές pH_{1:2} και EC_{1:2}

1. Εισαγωγή

Οι μετρήσεις pH/EC σε πολφό γίνονται μετά από ανάμιξη δείγματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:2 αφού ηρεμήσει για περίπου 12 ώρες. Οι μετρήσεις αυτές δίνουν μια ένδειξη της έμφυτης οξύτητας και αλατότητας των αποβλήτων όταν εκτίθενται αρχικά σε μια περιοχή διάθεσης.

2. Διαδικασία

- προστίθενται 25g λειοτριβημένου δείγματος (< 75μm) σε ποτήρι ζέσεως και σιγά – σιγά 50 g απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση
- ο πολφός αφήνεται να ηρεμήσει για τουλάχιστον 12 ώρες (ή όλο το βράδυ)
- η μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) γίνεται απευθείας στον πολφό

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής

1. Εισαγωγή

Οι στήλες εκχύλισης χρησιμοποιούνται για να συμπληρώσουν τις περιβαλλοντικές γεωχημικές μελέτες των αποβλήτων εκμετάλλευσης και διαφόρων διεργασιών. Παρέχουν πληροφορίες για μια σειρά παραμέτρων όπως η αντιδραστικότητα των σουλφιδίων, η κινητική της οξείδωσης, η διαλυτότητα των μετάλλων και η συμπεριφορά των υλικών κατά την εκχύλιση. Η περίοδος των δοκιμών αυτών ποικίλλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υλικών και τις ερευνητικές ανάγκες, ενώ τα αποτελέσματα αξιολογούνται περίπου κάθε 6 μήνες. Οι δοκιμές εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές και παρέχουν πληροφορίες για τους προηγούμενα αναφερθέντες παράγοντες σε βέλτιστες οξειδωτικές συνθήκες.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι τυποποιημένες διαδικασίες για τις δοκιμές εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής. Σε κάποιες περιπτώσεις απαιτούνται παραλλαγές προκειμένου η δοκιμή να προσαρμοσθεί στα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου υλικού και στις επικρατούσες συνθήκες πεδίου.

2. Σκεπτικό

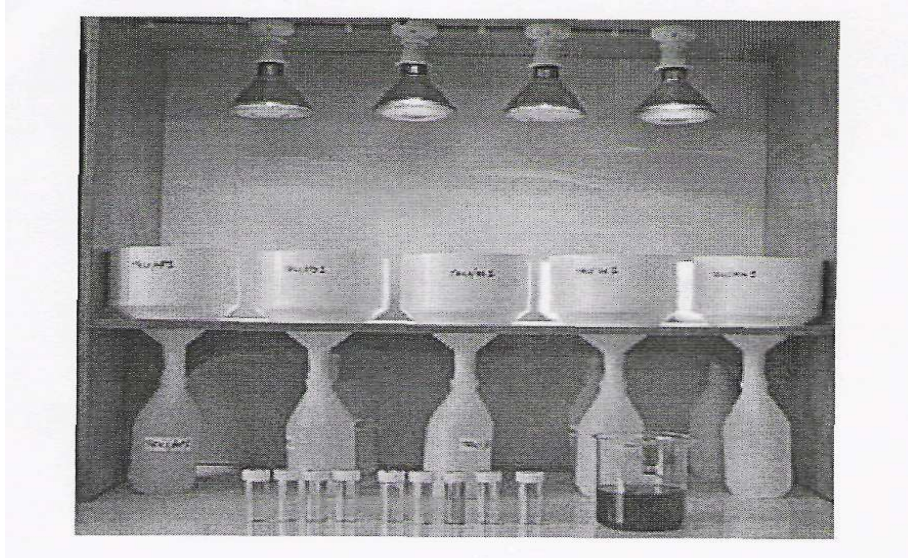
Η δοκιμή εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής χρησιμοποιεί πλαστικά χωνιά Buchner με εσωτερική διάμετρο 175 mm, ύψος 100 mm και χωρητικότητα περίπου 2.5 λίτρων (2 έως 2.5 kg θραυσμένου μεταλλεύματος, αποβλήτων ή ιλύων). Για μεγαλύτερα μεγέθη υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες χοάνες Buchner. Τα σχήματα E1 και E2 παρουσιάζουν τη συγκεκριμένη πειραματική διεργασία.

Η λειτουργία των στηλών εκχύλισης ελεύθερης απορροής σχεδιάζεται έτσι ώστε να περιλαμβάνει εβδομαδιαίους κύκλους υγρασίας - ξηρασίας και μηνιαίους κύκλους έκπλυσης. Το δείγμα διαβρέχεται συνήθως επιφανειακά με το χρησιμοποιούμενο διάλυμα (συνήθως απιονισμένο νερό), και το εκχύλισμα συλλέγεται σε δοχείο στη βάση. Οι λαμπτήρες φωτισμού χρησιμοποιούνται για να διασφαλίσουν επαρκή ξήρανση του υλικού μεταξύ των σταδίων διαβροχής. Συνήθως, η διαβροχή γίνεται κάθε εβδομάδα και τα εκχυλίσματα συλλέγονται κάθε μήνα, εντούτοις, μερικές φορές όμως γίνονται τροποποιήσεις ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υλικών και τις αναλυτικές απαιτήσεις.

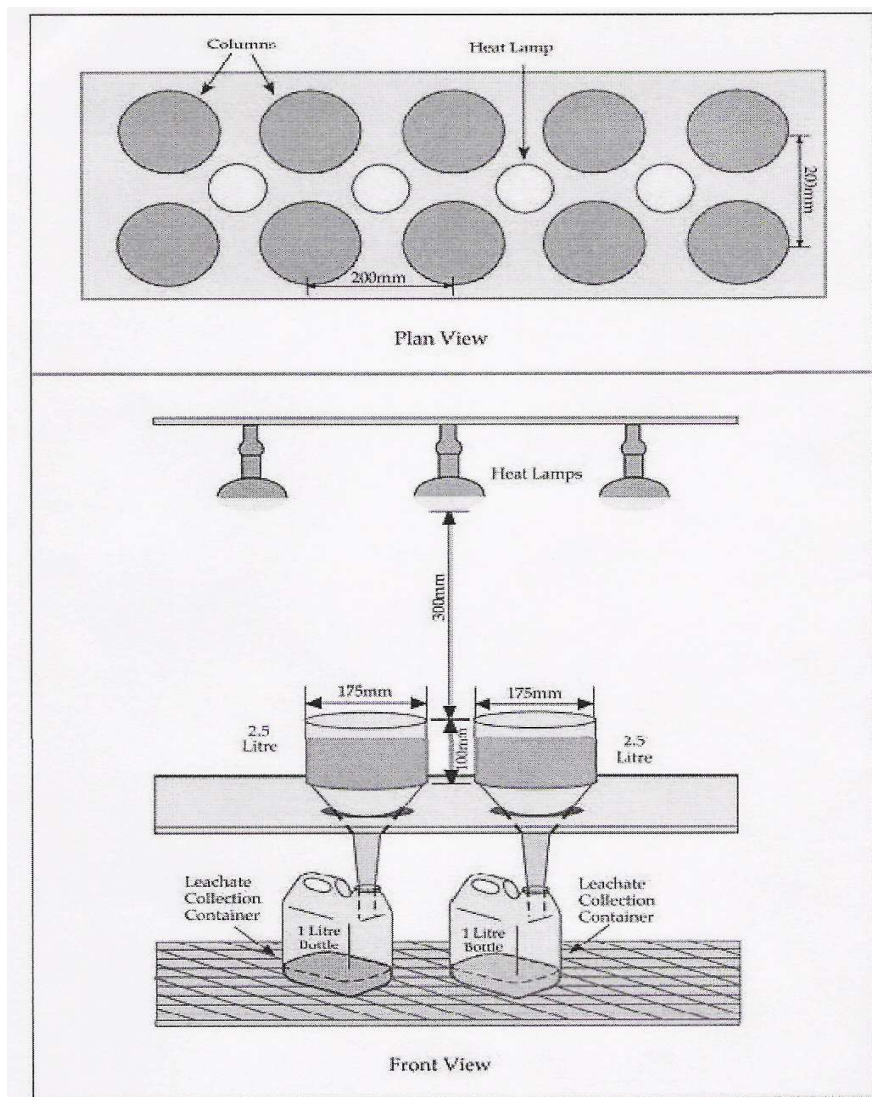
3. Απαιτήσεις

Η δοκιμή εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις περισσότερες κατηγορίες μεταλλευτικών αποβλήτων. Στα συμβατικά χωνιά Buchner χρησιμοποιούνται υλικά μεγέθους -4 mm ώστε να υπάρχει ικανή επιφάνεια έκθεσης, όπως όμως προαναφέρθηκε, εάν τα υλικά είναι μεγαλύτερου μεγέθους πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερα χωνιά. Τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ξηρά είτε ως πολφός ενώ δεν απαιτείται προετοιμασία. Μερικά υλικά όπως τα τέλματα ή υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο δεν επιτρέπουν την απορροή και συνεπώς δεν

μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δοκιμή αυτή. Η πρωτοτυπία της παρούσας διπλωματικής έγκειται στη χρήση τέτοιων υλικών. Για να εξασφαλισθεί ικανοποιητική απορροή τα υλικά αναμίχθηκαν με χαλαζιακή άμμο σε ποσοστό 50% κ.β. Επίσης χρησιμοποιήθηκε εκτός του απιονισμένου νερού και διάλυμα που προσομοιάζει όξινη βροχή ώστε να εκτιμηθεί η εκχυλισιμότητα των αποβλήτων σε βιομηχανικές περιοχές.



Σχήμα Ε1. Προετοιμασία δοκιμής εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής με συμβατικά χωνιά Buchner
(ARD Test Handbook, 2002)



Σχήμα Ε2. Σχηματικό διάγραμμα δοκιμής εκχύλισης σε στήλες ελεύθερης απορροής με συμβατικά χωνιά Buchner (ARD Test Handbook, 2002)

4. Απαιτούμενα υλικά

1. χωνιά Buchner από πολυπροπυλένιο, χωρητικότητας 2100 mL
2. χοντρό χαρτί διήθησης, διαμέτρου 160 mm
3. δοχεία συλλογής εκχυλισμάτων 1L
4. λαμπτήρες φωτισμού 150W
5. ράφια
6. ηλεκτρική εγκατάσταση
7. διάλυμα εκχύλισης (απιονισμένο ύδωρ)

5. Μεθοδολογία

5.1. Πειραματική διάταξη

Η συμβατική διάταξη των στηλών εκχύλισης ελεύθερης απορροής περιλαμβάνει εγκατάστασή τους πάνω από σειρά δοχείων τα οποία συλλέγουν τα προκύπτοντα εκχυλίσματα. Μπορούν επίσης να εγκατασταθούν λαμπτήρες φωτισμού πάνω από τα χωνιά ώστε να διατηρήσουν την θερμοκρασία στην επιφάνεια των υλικών μεταξύ 30 και 35°C. Άλλα χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης περιλαμβάνουν:

1. Εύκολη πρόσβαση στα άνω και κάτω ράφια για διαβροχή και συλλογή εκχυλισμάτων
2. Οι λαμπτήρες φωτισμού πρέπει να εξασφαλίζουν ξήρανση μεταξύ των σταδίων διαβροχής. Συνήθως απαιτούνται το πολύ τέσσερις λαμπτήρες 150 W για κάθε δέκα στήλες
3. Η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των ραφιών πρέπει να είναι 270 mm και η μέγιστη 320 mm
4. Η ελάχιστη απόσταση μεταξύ του άνω ραφιού και των λαμπτήρων πρέπει να είναι 350 mm και η μέγιστη 400 mm (ποικίλει ανάλογα με την ισχύ των λαμπτήρων και τη θερμοκρασία του χώρου)
5. Τα ράφια πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να αντέχουν το βάρος των στηλών (η κάθε στήλη έχει μέγιστο βάρος 3 kg)
6. Η διάμετρος των οπών στις οποίες τοποθετούνται οι στήλες πρέπει να είναι μεταξύ 120 - 130 mm
7. Η ελάχιστη οριζόντια απόσταση μεταξύ των στηλών πρέπει να είναι 200 mm

5.2. Πλήρωση των στηλών

1. Στη βάση των στηλών τοποθετείται χαρτί διήθησης
2. Το βάρος της στήλης με το χαρτί διήθησης καταγράφεται
3. Προστίθεται υλικό (συνήθως 2 kg) στη στήλη και καταγράφεται το βάρος. Λαμβάνεται μέριμνα ώστε να μην παρεμβάλλεται υλικό μεταξύ της βάσης της στήλης και του χαρτιού διήθησης ούτε να ξεχειλίζει
4. για υλικά υπό μορφή πολφού πρέπει να αφήνεται να στραγγίσει όλο το νερό πριν γίνει προσθήκη του διαλύματος εκχύλισης

5.3. Λειτουργία λαμπτήρων θέρμανσης

- Οι λαμπτήρες θέρμανσης λειτουργούν σε εβδομαδιαία βάση ως εξής:
Ημέρα 1 έως 5 - Ανάβουν κατά τη διάρκεια της ημέρας (περίπου 8 έως 10 ώρες)
Ημέρα 6 έως 7 - Σβήνουν
- Οι λαμπτήρες θέρμανσης σβήνουν τουλάχιστον 3 ώρες πριν από την προσθήκη του διαλύματος εκχύλισης ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανή εξάτμιση

- Οι λαμπτήρες πρέπει να διατηρούν θερμοκρασία 30 έως 35 °C στην επιφάνεια του υλικού

5.4. Διάλυμα εκχύλισης

Το διάλυμα εκχύλισης προστίθεται στην επιφάνεια των στηλών σε εβδομαδιαίους και μηνιαίους κύκλους σύμφωνα με τον ρυθμό που αναφέρεται στον παρακάτω πίνακα E1

- Εβδομαδιαία - το διάλυμα προστίθεται την 5^η ημέρα, αφού σταματήσει η θέρμανση
- Μηνιαία - το διάλυμα προστίθεται την 5^η ημέρα της 4^{ης} εβδομάδας, αφού σταματήσει η θέρμανση

Πίνακας E1. Ρυθμός προσθήκης διαλύματος εκχύλισης (ARD Test Handbook, 2002)

Εβδομάδα μηνιαίου κύκλου	Διάλυμα εκχύλισης	
	Ρυθμός (mL/ανά kg δείγματος)	Συνολικός όγκος (mL) (Δείγμα 2 kg)
1	100	200
2	100	200
3	100	200
4	400	800

5.5. Συλλογή εκχυλισμάτων και αναλύσεις

- τα διαλύματα συλλέγονται την 1^η ημέρα (εβδομαδιαίος κύκλος) της 1^{ης} εβδομάδας (μηνιαίος κύκλος) πριν αρχίσει η θέρμανση
- καταγράφεται ο όγκος του εκχυλίσματος
- οι συνηθισμένες αναλύσεις περιλαμβάνουν μέτρηση pH, EC και οξύτητας / αλκαλικότητας
- εάν απαιτούνται στοιχειακές αναλύσεις τότε ακολουθεί διήθηση του εκχυλίσματος (<0.45 μm) και οξίνισή του σε pH<2

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

Δοκιμή χαρακτηριστικής καμπύλης ρύθμισης οξύτητας (ABCC)

1. Εισαγωγή

Η δοκιμή ABCC περιλαμβάνει αργή τιτλοδότηση ενός δείγματος με οξύ και συνεχή έλεγχο του pH. Τα δεδομένα που προκύπτουν παρέχουν ένδειξη για το ποσοστό του δυναμικού εξουδετέρωσης οξύτητας (ANC) ενός υλικού το οποίο είναι άμεσα διαθέσιμο για την εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας.

2. Διαδικασία

- ο ζυγίζονται με ακρίβεια 2.0 g λειοτριβημένου υλικού (< 75μm), τοποθετούνται σε κωνική φιάλη 250 mL και προστίθενται 100 mL απιονισμένου ύδατος
- ο τιτλοδοτείται όγκος μέχρι pH 2.5 με συνεχείς προσθήκες υδροχλωρικού οξέος (Πίνακας ΣΤ1) και συνεχή ανάδευση

Πίνακας ΣΤ1. Προτεινόμενες σταδιακές προσθήκες και συγκεντρώσεις HCl
(ARD Test Handbook, 2002)

ANC δείγματος (kg H ₂ SO ₄ /t)	Συγκέντρωση HCl (M)	Προσθήκη HCl (mL)
≈10	0.1	0.1
20	0.1	0.2
50	0.1	0.5
100	0.5	0.2
200	0.5	0.4
500	0.5	1.0
1000	0.5	2.0

- ο μετά από κάθε προσθήκη καταγράφεται το pH αφού το δείγμα ηρεμήσει για 1000 sec
- ο το HCl που προστέθηκε μετατρέπεται σε ισοδύναμα kg H₂SO₄/t με την ακόλουθη σχέση

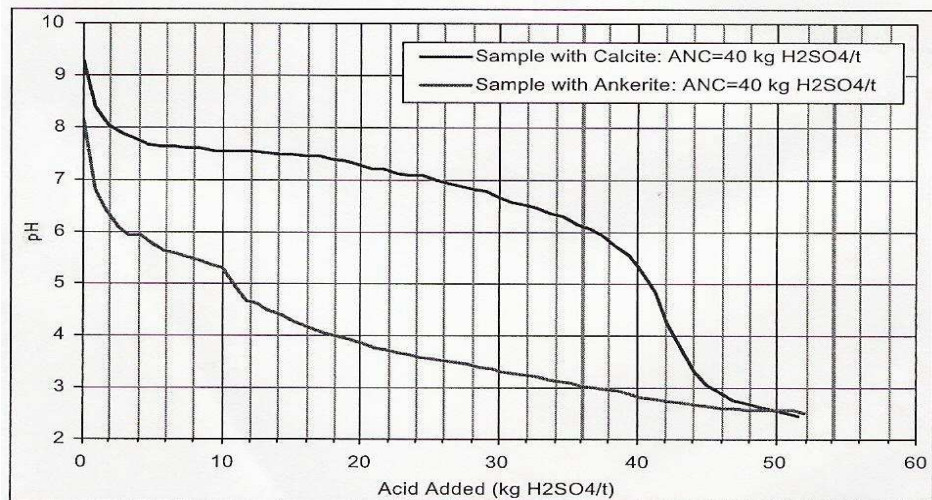
$$H_2SO_4 \text{ προσ. (kg / t) } = \frac{HCl \text{ προσ. (mL) } \times M_x (98 / 2)}{\text{Βαρος Δείγματος (g)}}$$

- ο η καμπύλη ρύθμισης προκύπτει με βάση διάγραμμα που έχει ως άξονα των X kg H₂SO₄/t και ως άξονα των Y pH

Το σχήμα ΣΤ1 παρουσιάζει καμπύλες ABCC για δείγματα που περιέχουν καλσίτη και αγκερίτη (ανθρακικό άλας Ca-Mg-Fe) αντίστοιχα. Αν και οι τιμές ANC και για τα δύο δείγματα ήταν ίδιες, η αντιδραστικότητά τους ήταν πολύ διαφορετική. Το δείγμα που

περιέχει καλσίτη διατηρεί το pH σε τιμές μεγαλύτερες του 6 μετά από προσθήκη 38 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ υποδεικνύοντας ότι σχεδόν όλη η ANC των 40 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ ήταν άμεσα διαθέσιμη για την εξουδετέρωση της οξύτητας.

Αντίθετα, το δείγμα που περιέχει ανκερίτη παρουσιάζει γρήγορη πτώση του pH με την προσθήκη οξέος και μείωσή του σε τιμές μικρότερες από 4 μετά από προσθήκη 12 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ υποδηλώνοντας αργή αντιδραστικότητα.



Σχήμα ΣΤ1: Καμπύλες ABCC για υλικά που περιέχουν καλσίτη και ανκερίτη
(ARD Test Handbook, 2002)