



Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία
**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΑΠΟ ΧΡΗΣΗ
ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΩΣ
ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ**

Κωτούλας Ανδρέας

Επιβλέπων καθηγητής: Νικολαΐδης Νικόλαος

Εξεταστική επιτροπή: Γιδaráκος Ευάγγελος

Καρατζάς Γεώργιος

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικολαΐδη Νικόλαο για την συνεργασία του και τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της έρευνας και συγγραφής. Βοήθεια και συνεργασία που εκφράστηκε με όλους τους δυνατούς τρόπους, συμβουλές, κατευθύνσεις, διορθώσεις και κριτικές. Επιπλέον θέλω να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος.

Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Γιδάρako Ευάγγελο και κ. Καρατζά Γεώργιο για τον χρόνο που αφιέρωσαν στην μελέτη και διόρθωση της εργασίας μου.

Δεν θα πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Τυροβόλα και την Ελπίδα Περουλάκη για την βοήθεια, τις κατευθύνσεις και τις συμβουλές που μου έδωσαν για την ολοκλήρωση του υπολογιστικού τμήματος της εργασίας.

Κλείνοντας να ευχαριστήσω τη οικογένειά μου, τους φίλους μου και όλους όσους με βοήθησαν και μου έδωσαν ιδέες με οποιοδήποτε τρόπο.

Περίληψη

Στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η εκτίμηση κινδύνου από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργικές εφαρμογές.

Η τέφρα είναι ένα ορυκτό που περιέχεται στον λιγνίτη. Ο λιγνίτης είναι ένα ορυκτό καύσιμο που στην Ελλάδα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της καύσης του σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς. Τέτοιοι σταθμοί στην Ελλάδα υπάρχουν στην Δυτική Μακεδονία (Νομοί Κοζάνης και Φλώρινας) και στην Πελοπόννησο (οροπέδιο Μεγαλόπολης νομού Αρκαδίας). Η καύση του λιγνίτη απελευθερώνει τέφρα (η τέφρα δεν καίγεται) η οποία συλλέγεται είτε ως υγρή από τη βάση των λεβήτων, είτε ως ιπτάμενη από τα καυσαέρια μέσω ηλεκτροστατικών φίλτρων. Να σημειώσουμε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί περισσότερο από το 12% κ.ό. του λιγνίτη και αυτό αντιστοιχεί σε παραγωγή περίπου 12 εκατομμυρίων τόνων ανά έτος.

Πάγια τακτική διάθεσης αυτού του βιομηχανικού παραπροϊόντος είναι η εναπόθεσή της σε εξαντλημένα ορυχεία ενώ μικρό ποσοστό αυτής αξιοποιείται εμπορικά σε άλλες χρήσεις όπως σαν προσθετικό σε διαφόρων τύπων αδρανή υλικά και υλικά κατασκευών γενικά. Η διπλωματική αυτή εργασία εξετάζει τους κινδύνους που μπορεί να προκύψουν από μία εναλλακτική χρήση της τέφρας, τη χρήση της σαν εδαφοβελτιωτικό.

Η χρησιμότητα της τέφρας σαν εδαφοβελτιωτικό κατάλληλο για καλλιεργήσιμα εδάφη έγκειται στην υψηλή περιεκτικότητά της σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία και κυρίως στην αλκαλικότητά της που μπορεί να αποδειχθεί πολύτιμη για όξινα εδάφη. Οι κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν από ύπαρξη βαρέων μετάλλων και καρκινογόνων, κίνδυνοι που μπορούν να αφορούν και τα φυτά αλλά και τους ανθρώπους που εργάζονται, ζουν και κινούνται σε

τέτοιους χώρους. Κίνδυνος ρύπανσης επίσης ενδέχεται να υπάρξει από την έκπλυση μετάλλων προς τον υπόγειο υδροφόρα.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας εξετάζονται οι κίνδυνοι που μπορεί να προκύψουν από άμεση έκθεση του ανθρώπου σε έδαφος εμπλουτισμένο με ιπτάμενη τέφρα, αλλά και οι κίνδυνοι που μπορούν να προκύψουν από έκπλυση στοιχείων προς τον υπόγειο υδροφόρα. Ο κίνδυνος άμεσης έκθεσης εξετάστηκε με την χρήση της μεθοδολογίας που προτείνεται από την πολιτεία του Κονέκτικατ των ΗΠΑ ενώ και η εκχύλιση μελετήθηκε χρησιμοποιώντας τα όρια της πολιτείας. Επιπλέον, η συμπεριφορά της στήλης εκχύλισης μοντελοποιήθηκε.

Κλείνοντας την περίληψη να σημειώσουμε ότι από αυτήν την εργασία και την ανάλυση των δεδομένων που ήταν διαθέσιμα σε εμάς, προέκυψε ότι δεν υπάρχουν κίνδυνοι άμεσης έκθεσης, ούτε κίνδυνοι έκπλυσης στοιχείων.

Περιεχόμενα

• Ευχαριστίες	2
• Περίληψη	3
• Περιεχόμενα	5
• Εισαγωγή	6
• Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	18
• Μεθοδολογία	50
• Αποτελέσματα	64
• Συμπεράσματα	90
• Βιβλιογραφία	94
• Παράρτημα	99

Εισαγωγή

Η μάχη του ανθρώπου με τη φύση για την εξασφάλιση της ενέργειας που θα δώσει ώθηση στον πολιτισμό του δεν είναι νέα. Οι ρίζες της χάνονται στα προϊστορικά χρόνια και ήδη από την προβιομηχανική επανάσταση οπότε ξεκινάει η συστηματική χρήση των ορυκτών καυσίμων, η μάχη αυτή αρχίζει να αποκτά τη μορφή με την οποία μας είναι γνωστή σήμερα. Στο πέρασμα του εικοστού αιώνα, έγινε προσπάθεια για εκμετάλλευση και άλλων μορφών ενέργειας. Πρέπει να σταθούμε για λίγο στην πυρηνική, την οποία ο άνθρωπος κατάφερε να δαμάσει και να χρησιμοποιήσει για ειρηνικούς σκοπούς. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα όμως που σχετίζονται με την χρήση της αλλά και η ανασφάλεια που πηγάζει από το ενδεχόμενο ενός πυρηνικού ατυχήματος δεν επέτρεψαν ποτέ στις σύγχρονες κοινωνίες να την αποδεχθούν. Στη συνέχεια θα πρέπει να σταθούμε στις προσπάθειες εκμετάλλευσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως της ηλιακής, αιολικής ή της καύσης της βιομάζας. Η τεχνολογία αυτών των ενεργειών αναπτύχθηκε σχεδόν από το μηδέν μέσα στον προηγούμενο αιώνα και ενώ η εκμετάλλευση τους θεωρείται πλέον δυνατή και εύκολη, απομένει να δούμε τι μπορεί να γίνει με την εφαρμογή τους σε ευρεία κλίμακα για την κάλυψη μεγαλύτερων αναγκών από αυτές που καλύπτουν σήμερα. Τα ορυκτά καύσιμα πάντως, είτε μιλάμε για πετρέλαιο είτε για φυσικό αέριο είτε για γαιάνθρακες, εξακολουθούν να βρίσκονται στη πρώτη γραμμή και να καθορίζουν τις εξελίξεις στο χώρο.

Στην Ελλάδα η κατάσταση δεν θα μπορούσε να ήταν και πολύ διαφορετική. Το πετρέλαιο αποτελεί την μοναδική λύση για την κίνηση των οχημάτων και για χρόνια αποτελούσε σχεδόν μονόδρομο και για τη βιομηχανία αλλά και για τις θερμάνσεις των σπιτιών με μερικές μόνο εξαιρέσεις χρήσης

στερεών καυσίμων. Το φυσικό αέριο μπήκε στην αγορά πριν από μερικά χρόνια και αμέσως κατέκτησε ένα σεβαστό μερίδιο στην βιομηχανία και στην οικιακή χρήση, όπου φυσικά τα δίκτυα μπορούν να παρέχουν αυτήν την επιλογή στους καταναλωτές. Τόσο στην περίπτωση του πετρελαίου, όσο και του φυσικού αερίου, η εγχώρια παραγωγή είναι από μικρή έως και ανύπαρκτη επομένως η λύση της εισαγωγής είναι μονόδρομος, με όλες τις αρνητικές συνέπειες που μπορεί να έχει για την εθνική οικονομία μια τέτοια πρακτική. Ευτυχώς για τη χώρα μας, στο υπέδαφος της υπάρχουν αρκετά κοιτάσματα λιγνίτη ο οποίος χρησιμοποιείται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και συμβάλει αποφασιστικά στην διατήρηση του ενεργειακού ισοζυγίου σε λογικά πλαίσια.



Εικόνα 1: ΑΗΣ Φυσικού Αερίου στην Κομοτηνή.

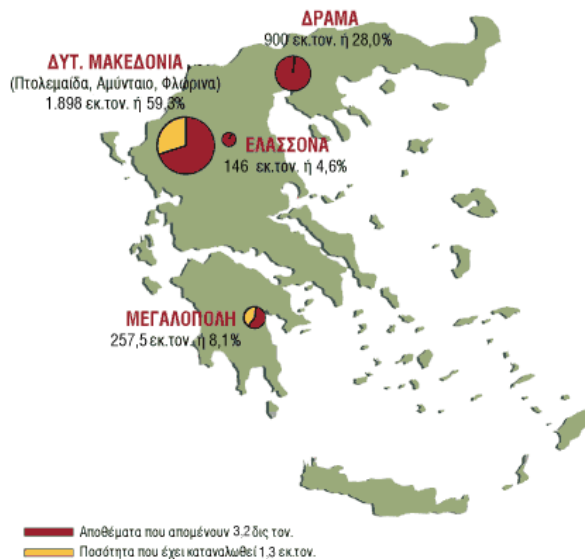
Ο λιγνίτης αν και είναι καύσιμο με μεγάλη επάρκεια στην χώρα μας, δεν είναι η μοναδική πηγή τροφοδοσίας της ηλεκτροπαραγωγής. Οι θέσεις των εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων είναι συγκεκριμένες και η περιορισμένη δυνατότητα μεταφοράς αυτού του καυσίμου καθιστά υποχρεωτική την εγκατάσταση των σταθμών παραγωγής σε κοντινά με την εξόρυξη μέρη. Η μορφολογία από την άλλη της χώρας με το νησιωτικό σύμπλεγμά της, καθιστά αδύνατη την σύνδεση όλων των καταναλωτών με ένα κεντρικό δίκτυο παραγωγής και διανομής ενέργειας, επομένως είναι αναγκαία και η λειτουργία

πολλών αυτόνομων μικρών δικτύων τα οποία τροφοδοτούνται αναγκαστικά με πετρέλαιο (ιστοσελίδα ΔΕΗ). Επίσης επενδύσεις έχουν γίνει και σε εγκαταστάσεις φυσικού αερίου (εικόνα 1) είτε για αντικατάσταση του πετρελαίου, όπου αυτό είναι δυνατόν, είτε λόγω εξάντλησης των αποθεμάτων των στερεών καυσίμων μιας περιοχής είτε ακόμα και σε εντελώς νέες εγκαταστάσεις, για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους. Φυσικά δεν πρέπει να παραλείψουμε και το υδροηλεκτρικό δυναμικό της χώρας για το οποίο έχουν γίνει πολλές επενδύσεις σε φράγματα και σταθμούς παραγωγής αλλά η εμπειρία έδειξε ότι δυστυχώς οι ανάγκες για άρδευση των αγροτικών εκμεταλλεύσεων που πρέπει να εξυπηρετηθούν, δεν μπορούν να συνδυαστούν με σταθερή ροή νερού και σταθερή τροφοδοσία που απαιτούν τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Τέλος θα αναφερθούμε στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στις οποίες η χώρα μας επενδύει τα τελευταία χρόνια αλλά ακόμα υπάρχει πάρα πολύς δρόμος μέχρι το σημείο που θα μπορούμε να πούμε ότι η συμβολή τους στο ενεργειακό ισοζύγιο είναι τουλάχιστον σεβαστή.

Συμπερασματικά για τη χώρα μας μπορούμε να πούμε ότι τα ορυκτά καύσιμα είναι σχεδόν η μοναδική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας γιατί δυστυχώς η εξάπλωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν είναι σημαντική ενώ οι υδροηλεκτρικές μονάδες υπολειτουργούν. Το σημαντικό είναι ότι η διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών όλο και αυξάνεται αλλά δυστυχώς βασίζεται μόνο στην ιδιωτική πρωτοβουλία (επιδοτούμενη βέβαια) επομένως με βάση τα σημερινά δεδομένα δεν μπορούμε να αναμένουμε εξελίξεις που θα αλλάξουν αποφασιστικά την κατάσταση στο χώρο. Από την άλλη μεριά το πετρέλαιο συνεχώς εκτοπίζεται από το φυσικό αέριο στην ηπειρωτική χώρα, η χρήση του όμως στα νησιά είναι αναπόφευκτη. Το φυσικό αέριο κερδίζει έδαφος ακόμα και σε βάρος του λιγνίτη, αλλά το σημαντικά μεγαλύτερο κόστος χρήσης του σε σχέση με αυτόν, αλλά και η ενεργειακή εξάρτηση από τρίτες χώρες στην οποία μας εμπλέκει είναι δύο στοιχεία που δεν πρέπει να

αγνοούμε. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι ο λιγνίτης, ο οποίος για χρόνια αποτελούσε τον ακρογωνιαίο λίθο της ηλεκτροπαραγωγής στην χώρα μας, αν και παρουσιάζει και θα παρουσιάζει τάση συρρίκνωσης στο μέλλον, δεν υπάρχει καμιά αμφιβολία ότι θα συνεχίσει να πρωταγωνιστεί για πολλά χρόνια ακόμα.

Στην Ελλάδα ο λιγνίτης, βρίσκεται σε πολλά μέρη της ηπειρωτικής χώρας ακόμα και στα νησιά. Ιδιαίτερα απαντάται στην Ανατολική Μακεδονία, τη Θράκη, την Δυτική Μακεδονία, την Θεσσαλία, την Αττική, την κεντρική Πελοπόννησο και την Κρήτη (ιστοσελίδα ΔΕΗ). Λιγνιτωρυχεία με μεγάλη δυναμικότητα βρίσκονται στην Δυτική Μακεδονία στους νομούς Κοζάνης και Φλώρινας, και στην Πελοπόννησο στο λεκανοπέδιο της Μεγαλόπολης του νομού Αρκαδίας. Στις δύο αυτές περιοχές είναι εγκατεστημένοι και λειτουργούν αρκετοί ατμοηλεκτρικοί σταθμοί (ΑΗΣ) οι οποίοι παράγουν σχεδόν το 70% του ηλεκτρικού ρεύματος της χώρας (Καβουρίδης 2000). Πλούσια κοιτάσματα με σημαντικές δυνατότητες αλλά και πιθανότητες αξιοποίησης απαντώνται στις περιοχές της Ελασσόνας και της Δράμας (σχήμα 1). Πρώιμες μελέτες που έχουν γίνει δείχνουν ότι είναι δυνατή και οικονομικά συμφέρουσα η εγκατάσταση μονάδων παραγωγής ενέργειας σε αυτές τις περιοχές, αλλά τίποτα το ουσιώδες δεν έχει γίνει ακόμα προς την κατεύθυνση αυτή (ιστοσελίδα ΔΕΗ).



Σχήμα 1: Αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα (ιστοσελίδα ΔΕΗ).

Η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού με πρώτη ύλη το λιγνίτη σε ΑΗΣ είναι σχετικά απλή. Συνοπτικά μπορούμε να πούμε ότι ποσότητες λιγνίτη τροφοδοτούν λέβητες όπου με την καύση του ζεσταίνεται νερό και ο υπέρθερμος ατμός που παράγεται κινεί τους ατμοστροβίλους που με την σειρά τους κινούν τις ηλεκτρογεννήτριες (Androutsopoulos - Hatzilyberis 2001, Karanatsios and Englert 1985). Όπως μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό, από τη διαδικασία αυτήν προκύπτουν τα αναμενόμενα προβλήματα που έχει μια διαδικασία καύσης, δηλαδή παραγωγή καυσαερίων με υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων όπως CO , NO_x , SO_2 , αιωρούμενα σωματίδια και φυσικά CO_2 (Οικονομόπουλος 2000). Προβλήματα προκύπτουν ακόμα και από την διάθεση ατμών στο περιβάλλον ή ποσότητα των οποίων πολλές φορές είναι ικανή να επηρεάσει το κλίμα της γύρω περιοχής. Ανταποδοτικά, τα τελευταία χρόνια σε μερικούς ΑΗΣ στην Ελλάδα άρχισε να αξιοποιείται η παραγόμενη θερμότητα προς κάλυψη των αναγκών θέρμανσης των γύρω οικισμών και πόλεων με θετικές επιπτώσεις στην οικονομία και το περιβάλλον των περιοχών αυτών (ιστοσελίδα ΔΕΗ). Προβλήματα όμως προκύπτουν και από τη ίδια την διαδικασία εξόρυξης του λιγνίτη αφού λόγω της φύσης του ως στερεό καύσιμο απαιτεί την λειτουργία ορυχείων πολύ

μεγαλύτερων μάλιστα από τα ορυχεία άλλων μεταλλευμάτων. Τα ορυχεία αυτά αναπόφευκτα παράγουν μεγάλους όγκους στερεών αποβλήτων ενώ επιπλέον αλλοιώνουν σημαντικά το τοπίο και την όψη των περιοχών. Ένα πρόσθετο πρόβλημα προκύπτει από την μεταφορά του λιγνίτη από τους τόπους εξόρυξης στους ΑΗΣ η οποία γίνεται αναγκαστικά με ανοιχτούς ταινιόδρους που συνεπάγονται διασπορά σωματιδίων και σκόνης στην ατμόσφαιρα (Οικονομόπουλος 2000) (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Εξόρυξη λιγνίτη και μεταφορά με ταινιόδρομο στην Δυτική Μακεδονία (Φώτο Γιάννακας Ι. 2006).

Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσει το ζήτημα της ιπτάμενης τέφρας. Η τέφρα, περιέχεται μέσα στον λιγνίτη και κατά την διαδικασία καύσης απελευθερώνεται. Το πιο λεπτόκοκκο μέρος της, παρασύρεται από τα καυσαέρια και γι' αυτό καλείται ιπτάμενη τέφρα. Μέρος της τέφρας αναμιγνύεται με υγρασία και σχηματίζει πιο χονδρόκοκκα σωματίδια τα οποία δεν είναι δυνατόν να διαφύγουν και καθιζάνουν στον λέβητα. Αυτά αποτελούν την υγρή τέφρα. Διασπορά της ιπτάμενης τέφρας στην ατμόσφαιρα θα είχε ως συνέπεια την υποβάθμισή της τόσο από πλευράς αισθητικής όσο και ουσίας καθώς θα προκαλούσε σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Για το λόγο αυτό εφαρμόζονται συστήματα συλλογής όπως σακκόφιλτρα, ηλεκτροστατικά φίλτρα, κυκλώνες ή ακόμα και

πλυντρίδες. Τα συστήματα αυτά πετυχαίνουν αποδόσεις συλλογής της τάξης του 99% (Cooper - Alley 2002).

Ο λιγνίτης περιέχει τέφρα σε ποσοστό περίπου 12%, ενώ στους ΑΗΣ για λόγους οικονομίας δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί καθαρός λιγνίτης αλλά κάποιο ορυκτό του το οποίο συνήθως περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας (Κολοβός 2005). Αν αναλογιστούμε τις ποσότητες λιγνίτη που καταναλώνει ένας μέσος ΑΗΣ κατανοούμε ότι οι ποσότητες τέφρας που παράγει είναι τεράστιες και οδηγούμαστε σε ένα εύλογο ερώτημα σχετικά με τον τρόπο και τόπο διάθεσης των μεγάλων ποσοτήτων τέφρας. Η πρακτική που εύκολα εφαρμόζεται είναι η διάθεση στους χώρους των εξαντλημένων ορυχείων (Οικονομόπουλος 2000), πρακτική που εξυπηρετεί αφενός μεν την προσπάθεια αποκατάστασης αυτών των περιοχών, αφετέρου δε διευκολύνεται από την γειτνίαση αυτών των περιοχών με τους χώρους παραγωγής τέφρας δηλαδή τους ΑΗΣ. Η πρακτική αυτή από την άλλη δεν είναι περιβαλλοντικά ορθή. Αυτό συμβαίνει γιατί η τέφρα περιέχει μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων καρκινογόνων, τοξικών ή και ραδιενεργών. Δεν μπορούμε να πούμε επομένως ότι σε τέτοιες περιπτώσεις έχει γίνει κάποιο βήμα προς στην αποκατάσταση των ορυχείων, θα μπορούσαμε μάλιστα να ισχυριστούμε πως έγινε ένα βήμα περαιτέρω υποβάθμισης με την μετατροπή τους επίσημα και φυσικά μόνιμα, σε χώρους συγκέντρωσης επικινδύνων αποβλήτων.

Εκτός αυτού είναι γνωστό σε παγκόσμια κλίμακα ότι η τέφρα έχει ορισμένα χαρακτηριστικά που μπορούν να την καταστήσουν αξιοποιήσιμο εμπορικά προϊόν είναι επομένως ανούσιο να εναποτίθεται σε χώρους διάθεσης ακόμα και εάν έχουν προβλεφθεί όλοι οι αναγκαίοι περιβαλλοντικά όροι ώστε να μην προκληθούν άλλα προβλήματα. Συγκεκριμένα, η τέφρα μπορεί να αξιοποιηθεί από την βιομηχανία κατασκευών δηλαδή να αναμιχθεί με τσιμέντο ή άσφαλτο προκειμένου να παραχθούν ειδικοί τύποι υλικών ή να

χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία κατασκευής οικοδομικών και μονωτικών υλικών (Γερούκη κ.ά. 2001). Σε αυτήν την περίπτωση, ο παραγωγός τέφρας αφενός μεν ωφελείται από την πώληση ενός υλικού άχρηστου σε αυτόν, αφετέρου δε απαλλάσσεται από πιθανά έξοδα που θα απαιτούσε η ασφαλής της διάθεση στο περιβάλλον, ενώ προφανή οφέλη έχουν και οι κλάδοι που την αξιοποιούν.

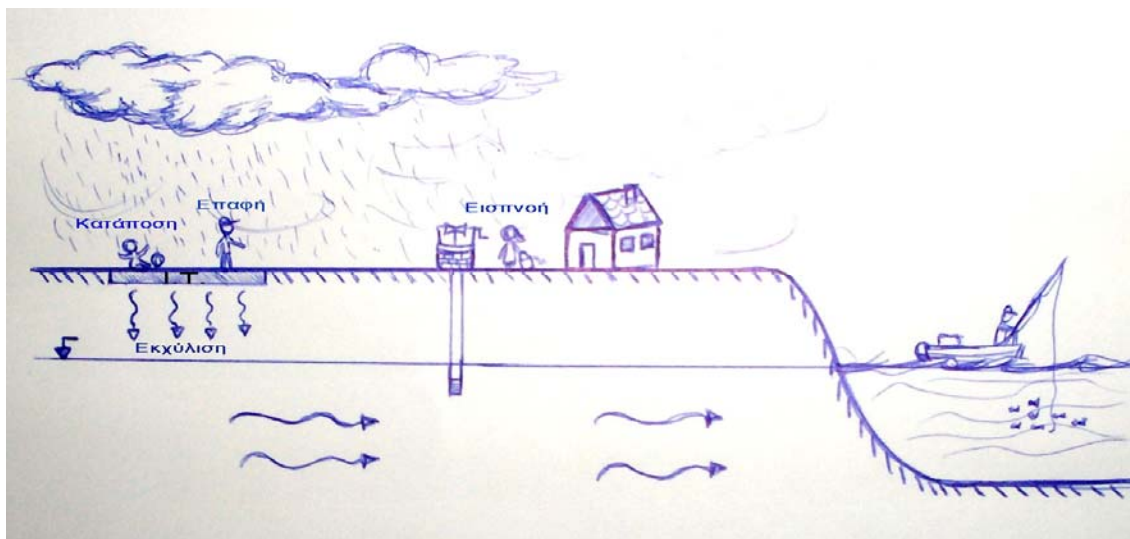
Μια άλλη δυνατότητα να αποκτήσει η τέφρα αξία ως εμπορικό προϊόν είναι η δυνατότητα χρήσης της ως εδαφοβελτιωτικό. Σε αυτήν την περίπτωση η τέφρα αναμιγνύεται με το έδαφος με στόχο κυρίως να εξουδετερώσει την πλεονάζουσα οξύτητα η οποία είναι επιβλαβής για τα φυτά, ενώ παράλληλα μπορεί να συμβάλλει στον εμπλουτισμό του σε κατίοντα. Μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί σε γεωργικές καλλιέργειες, κήπους, δημόσιους χώρους αναψυχής και αθλητισμού και γενικά σε οποιοδήποτε έδαφος κριθεί ότι η προσθήκη της θα είναι ωφέλιμη. Σε αντίθετη περίπτωση προβλήματα όπως η οξύτητα ή η έλλειψη κατιόντων θα σήμαιναν μειωμένη ανάπτυξη των φυτών άρα οικονομική ζημία για τους αγρότες ή θα απαιτούσαν αντιμετώπιση με άλλους, δαπανηρότερους, τρόπους.

Όπως όμως αναφέρθηκε και παραπάνω, η τέφρα περιέχει βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά επομένως η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό ενδεχομένως να είναι επικίνδυνη. Κίνδυνος κατ' αρχήν υπάρχει για τα ίδια τα φυτά οι συνθήκες ανάπτυξης των οποίων επιδιώκεται να βελτιωθούν με την χρήση της τέφρας. Στην συνέχεια της τροφικής αλυσίδας προβλήματα από την κατανάλωση τροφών δεν μπορούν να αποκλειστούν ούτε για τον άνθρωπο, ούτε για τα ζώα. Σημαντικότερος όμως είναι ο κίνδυνος της άμεσης έκθεσης ανθρώπων σε μέταλλα, με την παρουσία τους και μόνο σε χώρους όπου η τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Ο άνθρωπος μπορεί να κινδυνέψει από την εισπνοή σκόνης από την περιοχή, από κατάποση χώματος ή ακόμα και από την επαφή με αυτό το χώμα. Ομάδες ανθρώπων

όπως αγρότες ή ακόμα γονείς, μικρά παιδιά και άλλοι πολίτες που κάνουν χρήση χώρων αναψυχής και αθλητισμού ίσως είναι ιδιαίτερα εκτεθειμένοι. Ένας ακόμα εξίσου σημαντικός κίνδυνος για την δημόσια υγεία μπορεί να προκύψει από τη έκπλυση ρύπων με νερά βροχής ή άρδευσης προς τα υπόγεια ύδατα.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα παραπροϊόν καύσης και η ανεξέλεγκτη διάθεσή του μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα. Η αξιοποίησή του ως εμπορικό προϊόν είναι σίγουρα προτιμότερη, αλλά θα πρέπει να γίνεται με περίσκεψη και σύνεση. Η διπλωματική αυτή εργασία ερευνά την χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό από την πλευρά των βαρέων μετάλλων. Ειδικότερα επικεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα που παράγουν οι ΑΗΣ της ΔΕΗ σε Δυτική Μακεδονία και Μεγαλόπολη και ερευνά την πιθανότητα να εκτεθούν άμεσα άνθρωποι σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων καθώς και να κινδυνέψουν υπόγεια ύδατα από μεταφορά τους προς αυτά. Κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν και από τα ραδιενεργά στοιχεία που μπορεί να περιέχονται στην τέφρα αλλά αυτό το ενδεχόμενο δεν είναι δυνατόν να αναλυθεί στα πλαίσια αυτής της μελέτης. Επίσης κίνδυνοι από χρήση τέφρας με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, όπως παραδείγματος χάριν ως κατασκευαστικό υλικό, δεν απασχολούν αυτήν μελέτη, ούτε μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα από αυτήν. Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό είναι σίγουρα ωφέλιμη και για την ΔΕΗ, και για το περιβάλλον και για τους αγοραστές της. Αυτό που μένει να διασφαλιστεί είναι ότι η χρήση της δεν ενέχει κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Το γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα παραπροϊόν καύσης, είναι κάτι που πρέπει να έχουμε πάντοτε υπόψη μας ώστε να κατανοούμε απόλυτα πως η χρήση της πρέπει να γίνεται με περίσκεψη και προσοχή ώστε να είμαστε πάντα βέβαιοι ότι η δημόσια υγεία είναι προστατευμένη και οι επιπτώσεις της δεν θα είναι αρνητικές.

Συνοψίζοντας να πούμε ότι στην Ελλάδα περίπου του 60% της καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας (ιστοσελίδα ΔΕΗ) παράγεται από τον λιγνίτη. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει και μία τυπική διαδικασία καύσης του λιγνίτη σε λέβητα ή οποία διαδικασία συνοδεύεται από όλα τα αρνητικά που μπορεί να έχει η καύση για το περιβάλλον (αέρια ρύπανση), ενώ επιπλέον υπάρχει και το ζήτημα της ιπτάμενης και υγρής τέφρας καθώς ένα ποσοστό της τάξης του 30% του στερεού καυσίμου που τροφοδοτεί του ελληνικούς ΑΗΣ αποτελεί η τέφρα (Κολοβός 2005). Η τέφρα μπορεί να είναι ένα βιομηχανικό παραπροϊόν δεν είναι όμως άχρηστη. Μία δυνατότητα εφαρμογής που θα απασχολήσει αυτήν την διπλωματική εργασία είναι η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό. Η τέφρα λόγω της αλκαλικότητάς της μπορεί να φανεί χρήσιμη σε εδάφη που πλήττονται από οξύτητα και να παρέχει ταυτόχρονα απαραίτητα ιχνοστοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών. Ταυτόχρονα όμως περιέχει και μέταλλα, ιχνοστοιχεία και ραδιενεργά σε συγκεντρώσεις που ίσως αποδειχθούν επικίνδυνες. Ο κίνδυνος μπορεί να είναι άμεσος για τον άνθρωπο, δηλαδή να προέλθει από κατάποση χώματος, εισπνοή σκόνης ή επαφή με χώμα εμπλουτισμένο με τέφρα. Κίνδυνος επίσης μπορεί να υπάρξει από πιθανή εκχύλιση στοιχείων από το έδαφος με νερό βροχής ή άρδευσης, στοιχεία που ίσως καταλήξουν σε υπόγειους υδροφορείς ή επιφανειακά ύδατα (σχήμα 2).



Σχήμα 2: Σχηματική παράσταση των κινδύνων που μπορεί να προκύψουν από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό (σκίτσο Α. Ι. Ντυ-Τόιτ).

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι ο έλεγχος και η εκτίμηση των πιθανών κινδύνων ώστε να καταδειχθεί εάν η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό είναι ασφαλής, μέχρι ποιου σημείου και τι πρέπει να έχουμε πάντα υπόψη μας ώστε να εξασφαλίζουμε ότι δεν προκύπτουν κίνδυνοι. Οι χημικές αναλύσεις μας δίνουν πληροφορίες για την παρουσία ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα και φυσικά τις ποσότητές τους. Στην βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος ορίων ανά στοιχείο πέρα από τα οποία η έκθεση του ανθρώπου θα μπορούσε να είναι επικίνδυνη. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται τα κριτήρια άμεσης έκθεσης που έχει θεσπίσει η πολιτεία του Κονέκτικατ των ΗΠΑ. Τα κριτήρια αυτά έχουν νομική ισχύ σε αυτήν την περιοχή άλλα η μεθοδολογία με την οποία βγήκαν μας είναι γνωστή και επιπλέον βασίζονται και στις οδηγίες της ΕΡΑ. Επιπλέον σύμφωνα με την ομοσπονδιακή νομοθεσία, οι πολιτείες μπορούν να θέτουν δικά τους περιβαλλοντικά όρια τα οποία όμως δεν μπορεί να είναι λιγότερο αυστηρά από

της EPA (Cooper - Alley 2002). Ενδεικτικά παρατίθενται και τα κριτήρια αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους της αστικής περιοχής του Λαυρίου (SALs Λαυρίου), ο υπολογισμός των οποίων επίσης ακολουθεί τις οδηγίες της EPA. Τα δεδομένα χημικών αναλύσεων και η σύγκρισή τους με τα προαναφερθέντα όρια μας δίνει την εικόνα του κινδύνου άμεσης έκθεσης.

Ο κίνδυνος εκχύλισης στοιχείων εκτιμάται φυσικά με τα πειράματα εκχύλισης. Τα πειράματα εκχύλισης μίγματος ιπτάμενης τέφρας - χώματος μας δείχνουν κατά πόσο τα στοιχεία που περιέχονται στην τέφρα είναι εκχυλίσιμα και άρα μπορούν να κινηθούν προς τα υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα και να βλάψουν την υγεία οργανισμών ή και ανθρώπων. Για τον έλεγχο του κινδύνου έχουν θεσπιστεί όρια από την πολιτεία του Κονέκτικατ. Τέλος για να αποκτήσουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της εκχύλισης, μοντελοποιήσαμε την στήλη με εκθετικό μοντέλο.

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Ο λιγνίτης είναι ένα στερεό ορυκτό καύσιμο που ανήκει σε μία γενικότερη κατηγορία καυσίμων με την ονομασία γαιάνθρακες. Το θερμιδικό τους περιεχόμενο είναι από πέντε έως δέκα φορές μικρότερο από το θερμιδικό περιεχόμενο του πετρελαίου.

Ιστορία της εκμετάλλευσης λιγνίτη στην Ελλάδα

Η πρώτη προσπάθεια εκμετάλλευσης λιγνίτη στην Ελλάδα έγινε το 1873 στο Αλιβέρι Ευβοίας. Μια μεγάλη πλημμύρα το 1897 κατέστρεψε επιφανειακές και υπόγειες εγκαταστάσεις τερματίζοντας άδοξα την προσπάθεια. Μετά τον Α Παγκόσμιο Πόλεμο ξεκίνησε και πάλι η εκμετάλλευση και μέχρι το 1922 η παραγωγή είχε φτάσει τους 23000 τόνους όπου και διατηρήθηκε έως το 1927. Τον επόμενο χρόνο η εκμετάλλευση σταμάτησε και πάλι για οικονομικούς λόγους αυτή την φορά. Μετά τον Β Παγκόσμιο Πόλεμο η ανάγκη εξηλεκτισμού της χώρας οδήγησε στην απόφαση κατασκευής ατμοηλεκτρικού σταθμού στο Αλιβέρι με καύσιμο φυσικά τον λιγνίτη. Η ΔΕΗ ανέλαβε το 1951 την εκμετάλλευση του ορυχείου Αλιβερίου και αύξησε την παραγωγή του έως τους 750000 τόνους ανά έτος και τροφοδοτούσε μονάδες ισχύος 230MW. Η λειτουργία του συγκεκριμένου ορυχείου διακόπηκε στις αρχές της δεκαετίας του 80.

Συστηματικές προσπάθειες για την ανεύρεση και εκμετάλλευση λιγνίτη στην περιοχή της Πτολεμαΐδας ξεκίνησαν ήδη από το 1938. Το 1955 συστάθηκε η εταιρία ΛΙΠΤΟΛ με αντικείμενο την εκμετάλλευση λιγνίτη για την παραγωγή μπριγκετών, αζωτούχων λιπασμάτων, ημικώκ και ηλεκτρικής ενέργειας. Το 1959 το 90% της ΛΙΠΤΟΛ περιήλθε στην κυριότητα της ΔΕΗ και το 1975 απορροφήθηκε όλη η επιχείρηση. Η παραγωγή λιγνίτη το 1959

ανέρχονταν στους 1,3 εκατομμύρια τόνους, το 1975 έφτασε τους 11,7 εκατομμύρια τόνους, το 1985 τους 27,3 εκατομμύρια τόνους και το 2004 τους 53,7 εκατομμύρια τόνους (οι αριθμοί αφορούν την Δυτική Μακεδονία μόνο).

Τα κοιτάσματα της Μεγαλόπολης μελετήθηκαν για πρώτη φορά το 1957 και το 1969 άρχισε η εκμετάλλευση από τη ΔΕΗ. Η παγκόσμια πρωτιά της συγκεκριμένης εκμετάλλευσης ήταν το ότι ποτέ ως τότε τόσο φτωχός λιγνίτης δεν είχε χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή του ορυχείου ξεκίνησε με 1 εκατομμύριο τόνους ανά έτος και έφτασε το 2005 τους 13,5 εκατομμύρια τόνους.

Σήμερα η συνολική παραγωγή λιγνίτη σε όλη τη χώρα φτάνει τους 70 εκατομμύρια τόνους με αποτέλεσμα η χώρα μας να κατέχει την δεύτερη θέση στην Ευρωπαϊκή Ένωση, την πέμπτη στην Ευρώπη και την έκτη στον κόσμο.

(ιστοσελίδα ΔΕΗ)

Στην Ελλάδα ο λιγνίτης απαντά σε διάφορες περιοχές της χώρας όπως σχεδόν σε όλη τη Βόρεια Ελλάδα, τμήματα της Ανατολικής Στερεάς, στην Πελοπόννησο, ακόμα και στην Κρήτη. Αποτελεί με διαφορά, την μεγαλύτερη εγχώρια ενεργειακή πρώτη ύλη με γεωλογικά αποθέματα που φτάνουν τους $8 \cdot 10^9$ τόνους. Με τα σημερινά οικονομικά και τεχνολογικά δεδομένα εκμεταλλεύσιμα είναι περίπου αποθέματα $4 \cdot 10^9$ τόνων. Αυτήν την περίοδο, εκμετάλλευση του λιγνίτη γίνεται στην Δυτική Μακεδονία (Νομοί Κοζάνης και Φλώρινας) και στην Πελοπόννησο (οροπέδιο Μεγαλόπολης νομού Αρκαδίας). Να σημειωθεί ότι το 65% των κοιτασμάτων είναι συγκεντρωμένα στον άξονα Φλώρινα - Κοζάνη - Ελασσόνα (Koukoulas and Kotis 1998). Η Ελλάδα κατέχει τη δεύτερη θέση στην Ευρωπαϊκή Ένωση σε παραγωγή λιγνίτη, την πέμπτη στην Ευρώπη και την έκτη παγκοσμίως. Μέχρι σήμερα έχουν εξορυχτεί $1,3 \cdot 10^9$ τόνοι λιγνίτη ενώ οι $3,2 \cdot 10^9$ τόνοι, εκμεταλλεύσιμοι

σύμφωνα με τη ΔΕΗ, επαρκούν για 45 χρόνια περίπου σύμφωνα με τους σημερινούς ρυθμούς εξόρυξης (ιστοσελίδα ΔΕΗ).

Η ποιότητα των ελληνικών λιγνιτών είναι χαμηλή. Η θερμογόνος δύναμή τους κυμαίνεται από 900 - 1100 kcal/kg στις περιοχές Μεγαλόπολης, Αμυνταίου και Δράμας, από 1250 - 1350 kcal/kg στην περιοχή Πτολεμαΐδας και 1800 - 2300 kcal/kg στις περιοχές Φλώρινας και Ελασσόνας. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι τα περίπου $4 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ εκμεταλλεύσιμου λιγνίτη αντιστοιχούν σε $1,25 \cdot 10^8 \text{ m}^3$ πετρελαίου. Δεν πρέπει να παραλείψουμε να αναφέρουμε και το πλεονέκτημα της ιδιαίτερα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, το οποίο απαλλάσσει ή τουλάχιστον περιορίζει σημαντικά τα αναγκαία μέτρα αποθείωσης των καυσαερίων. Οι συγκεντρώσεις θείου στους ελληνικούς λιγνίτες είναι από τη μία πολύ χαμηλές, από την άλλη το θείο που εμπεριέχεται στα οργανικά και στους σιδηροπυρίτες εκλύεται ως SO_2 σε θερμοκρασίες μικρότερες από 750°C . Το CaCO_3 ασβεστοποιείται αργότερα, σε θερμοκρασίες άνω των 850°C , μη δυνάμενο ως εκ τούτου να δεσμεύσει τις παραπάνω ποσότητες που έχουν διαφύγει ως αέριο. Το θείο υπό μορφή γύψου (ένυδρο CaSO_4) εκλύεται ως SO_2 σε θερμοκρασίες άνω των 1400°C . Θερμοκρασίες όμως τόσο υψηλές δεν επιτυγχάνονται στους λέβητες λόγω της χαμηλής θερμογόνου δύναμης των λιγνιτών και λαμβάνοντας υπόψη μας ότι το μεγαλύτερο μέρος του θείου βρίσκεται υπό μορφή γύψου καταλήγουμε στην διαπίστωση ότι το θείο τελικά δεν εκλύεται (Οικονομόπουλος 2000).

Σήμερα στην Ελλάδα, εκμετάλλευση λιγνίτη γίνεται μόνο στη Δυτική Μακεδονία και στην Αρκαδία. Στην Δυτική Μακεδονία στην περιοχή Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου λειτουργεί ένα από τα μεγαλύτερα κέντρα εξόρυξης στον κόσμο αποτελούμενο από τέσσερα ορυχεία: Το Ορυχείο Νοτίου Πεδίου, το Ορυχείο Καρδιάς, το Ορυχείο Κυρίου Πεδίου και το Ορυχείο Αμυνταίου (συμπεριλαμβανομένου και του ορυχείου στη Φλώρινα) (σχήμα 3). Τα ορυχεία αυτά τροφοδοτούν έξι ΑΗΣ: ΛΙΠΤΟΛ, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς, Αγ. Δημητρίου

(εικόνα 3), Αμυνταίου, Μελίτης - Αχλάδας. Στην Πελοπόννησο στην λεκάνη της Μεγαλόπολης το ομώνυμο λιγνιτικό κέντρο τροφοδοτεί δύο ΑΗΣ (πίνακας 1). Οι οχτώ συνολικά λιγνιτικοί ΑΗΣ της ΔΕΗ που λειτουργούν σήμερα αποτελούν το 43% της συνολική εγκατεστημένης ισχύος και παράγουν το 60,4% της καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας της χώρας μας (ιστοσελίδα ΔΕΗ).

Πίνακας 1: Λιγνιτικοί ΑΗΣ στην Ελλάδα και ισχύς τους (ΔΕΗ 2004).

ΑΗΣ	Νομός	Μονάδες	Ισχύς (MW)
Άγιος Δημήτριος	Κοζάνης	5	1595
Αμύνταιο (Φιλώτας)	Φλώρινας	2	600
Καρδία	Κοζάνης	4	1250
ΛΙΠΤΟΛ	Κοζάνης	2	43
Πτολεμαΐδα	Κοζάνης	4	620
Φλώρινα (Αχλάδα - Μελίτη)	Φλώρινας	1	330
Μεγαλόπολη Α	Αρκαδίας	3	550
Μεγαλόπολη Β	Αρκαδίας	1	300



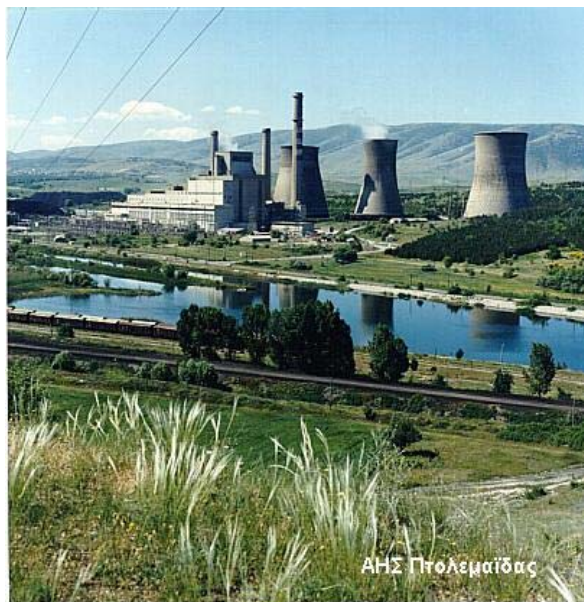
Εικόνα 3: ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. Φωτογραφία από την Εγνατία Οδό.

Για το μέλλον να αναφέρουμε ότι τα κοιτάσματα της Δράμας και της Ελασσόνας φαίνεται να είναι αξιοποιήσιμα όπως δείχνουν τεχνικο-οικονομικές μελέτες που διενεργούνται για λογαριασμό της ΔΕΗ. Τα αποθέματα μπορούν να στηρίξουν μονάδες συνολικής δυναμικότητας 1500MW στην Δράμα και 500MW στην Ελασσόνα και δεν αποκλείεται μελλοντική αξιοποίηση τους.

(Ιστοσελίδα ΔΕΗ).

Η ηλεκτροπαραγωγή στην Ελλάδα εξαρτάται άμεσα από τον λιγνίτη αφού το 75% της παραγόμενης ενέργειας προέρχεται από καύση λιγνιτών (Θεοφίλου 1997, Καβουρίδης 2000). Συγκεκριμένα από το σύνολο των 12224MW της εγκατεστημένης ισχύος της ΔΕΗ, τα 5288MW (43%) αφορούν λιγνιτικούς σταθμούς σε Κοζάνη, Φλώρινα και Αρκαδία, τα υπόλοιπα 3838MW (31%) αφορούν πετρελαϊκούς (η μισή περίπου ισχύς στα νησιά) και σταθμούς φυσικού αερίου (Κομοτηνή, Λαύριο, Κερατσίνι) και το υπόλοιπο 26% υδροηλεκτρικούς και άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ιστοσελίδα ΔΕΗ). Σε ότι αφορά την παραγωγή ενέργειας από καύση λιγνίτη αυτή, σύμφωνα με νεώτερα στοιχεία (2004), ανέρχεται στο 62% (ιστοσελίδα ΔΕΗ). Το ποσοστό αυτό έχει πέσει από το 2000 έως το 2004 λόγω της έναρξης λειτουργίας σταθμών φυσικού αερίου κυρίως και αναμένεται να πέσει και άλλο στο μέλλον με την λειτουργία νέων σταθμών επίσης φυσικού αερίου. Οι επενδύσεις σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βασίζονται κυρίως σε ιδιωτική πρωτοβουλία επομένως δεν θεωρούμε ότι θα μπορέσουν στο άμεσο μέλλον να συμβάλουν σημαντικά στην μείωση της ανάγκης παραγωγής ρεύματος από λιγνίτη ενώ αν λάβουμε υπόψη μας και το γεγονός ότι η παραγωγή ρεύματος από τον εγχώριο και σε αφθονία λιγνίτη είναι οικονομικότερη από το εισαγόμενο φυσικό αέριο καθώς και την ανάγκη της χώρας για ενεργειακή ανεξαρτησία μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτροπαραγωγή θα εξαρτάται από τον λιγνίτη για πολλά χρόνια ακόμα.

Για την παραγωγή ενέργειας από τον λιγνίτη, ο λιγνίτης καίγεται σε ειδικούς καυστήρες και η θερμότητα ζεσταίνει νερό σε λέβητες ώστε ο παραγόμενος υπέρθερμος ατμός να κινήσει τους ατμοστροβίλους και αυτοί με την σειρά τους τις ηλεκτρογεννήτριες. Προκειμένου να αντιληφθούμε καλύτερα ορισμένα μεγέθη μιας ελληνικής εγκατάστασης, θα παραθέσουμε ορισμένα στοιχεία που αφορούν τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (εικόνα 4). Ο σταθμός αυτός έχει μέγιστη εγκατεστημένη ισχύ 620MW και αποτελείται από τέσσερις όμοιους καυστήρες κονιορτοποιημένου λιγνίτη. Λειτουργώντας σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή περίπου στο 60% της μέγιστης ισχύος του, καταναλώνει 750 τόνους λιγνίτη ανά ώρα και παράγει 114 τόνους ιπτάμενης τέφρας ανά ώρα, που συλλέγονται από ηλεκτροστατικά φίλτρα, και 6 τόνους υγρής τέφρας ανά ώρα (Karanaitsios and Englert 1985). Άλλες εκτιμήσεις εκπομπής σωματιδίων (Οικονομόπουλος 2000) για μονάδα 300MW σε πλήρη ισχύ αναφέρουν μεγέθη της τάξης $80 - 100\text{tn/h}$, επιβεβαιώνοντας έτσι τα προηγούμενα μεγέθη.



Εικόνα 4: ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (ιστοσελίδα ΔΕΗ).

Ο καθαρός λιγνίτης όμως περιέχει όπως προείπαμε 12% τέφρα ενώ στο μίγμα λιγνίτη και άλλων ορυκτών που τροφοδοτούν συνήθως τους ΑΗΣ το ποσοστό της τέφρας είναι πολύ μεγαλύτερο. Στην Ελλάδα, στο λιγνίτη που τροφοδοτεί τους ΑΗΣ συμμετέχουν και ανθρακούχοι ασβεστόλιθοι ή ανθρακούχες μάργες με αποτέλεσμα οι μονάδες της Δυτικής Μακεδονίας να τροφοδοτούνται μέχρι και με 30% τέφρα (Κολοβός 2005), ενώ οι αντίστοιχες της Μεγαλόπολης με 40% (Sakorafas 1996). Σύμφωνα με δεδομένα της ΔΕΗ στο λιγνιτικό πεδίο Δυτικής Μακεδονίας παράγονται ετησίως 8 έως $10 \cdot 10^6$ τόνοι λιγνίτη και στο αντίστοιχο της Μεγαλόπολης 2 έως $2,5 \cdot 10^6$ τόνοι. Συνολικά οι ΑΗΣ της ΔΕΗ καταναλώνουν ετησίως $65 \cdot 10^6$ τόνους λιγνίτη και παράγουν $12 \cdot 10^6$ τόνους τέφρας (πίνακας 2).

Πίνακας 2: Παράγωγή λιγνιτικής τέφρας στην Ελλάδα.

Πεδίο	Ιπτάμενη τέφρα (τόνοι)	Υγρή τέφρα (τόνοι)
Δυτική Μακεδονία	9.970.000	591.000
Μεγαλόπολη	2.000.000	500.000
Σύνολο	11.970.000	1.091.000

Η τέφρα επομένως είναι ένα αναπόφευκτο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη. Όπως έγινε κατανοητό ήδη από τον προηγούμενο πίνακα, χωρίζεται σε ιπτάμενη και υγρή. Ο διαχωρισμός αυτός συμβαίνει γιατί κατά την διαδικασία καύσης το πιο ελαφρύ και λεπτομερές κλάσμα της τέφρας παρασύρεται από τα καυσαέρια ενώ το πιο βαρύ καθιζάνει στον λέβητα και συλλέγεται σε μια λεκάνη με νερό. Το αερομεταφερόμενο κλάσμα της τέφρας συλλέγεται από ειδικές διατάξεις που μπορεί να περιλαμβάνουν κυκλώνες, ηλεκτροστατικά φίλτρα, σακκόφιλτρα ή ακόμα και πλυντρίδες. Ο συνηθέστερος τρόπος συλλογής είναι η χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων (Οικονομόπουλος 2000, Cooper - Alley 2002) αν και τα συστήματα σακκόφιλτρων κερδίζουν έδαφος ειδικά σε περιοχές όπου η σύσταση των

καυσίμων δημιουργεί καυσαέρια με αγωγιμότητα ακατάλληλη για χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων (Cooper - Alley 2002). Παγκοσμίως, η απόδοση των συστημάτων συλλογής ξεπερνάει το 99%. Στην Ελλάδα η ΔΕΗ χρησιμοποιεί στους σταθμούς της αποκλειστικά ηλεκτροστατικά φίλτρα τα οποία απομακρύνουν το 99,9% της ιπτάμενης τέφρας (Γεωργούλης 1997). Τόσο μεγάλες αποδόσεις είναι πολύ σημαντικό να επιτυγχάνονται μια και όπως αναφέραμε σε ένα σταθμό 620MW όπως αυτόν της Πτολεμαΐδας, συλλέγονται κάθε ώρα περίπου 114 τόνοι ιπτάμενης τέφρας.

Κοκκομετρική σύσταση ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται στους ελληνικούς λιγνιτικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας είναι ένα λεπτομερές υλικό με μέγεθος κόκκων που κυμαίνεται από μερικά μικρά έως 780μm. Τα μόρια είναι συνήθως υαλώδη, στερεά και σφαιρικά αν και υπάρχουν και αρκετά κοίλα κενοσφαίρια. Μέσα στο κλάσμα της τέφρας υπάρχει και μια εναπομένουσα ποσότητα άκαυστου άνθρακα, απόρροια της μη πλήρους καύσης του λιγνιτικού μίγματος. Στους ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου, Πτολεμαΐδας και Φιλώτα το 50% της ιπτάμενης τέφρας έχει μέγεθος κόκκων μικρότερο από 40μm, ενώ στον ΑΗΣ Καρδίας η ιπτάμενη τέφρα είναι πιο λεπτόκοκκη και το 90% έχει μέγεθος μικρότερο από 40 μικρά (Γερούκη κ.ά. 2001).

Η υγρή τέφρα, σε αντίθεση με την ιπτάμενη είναι ένα αδρόκοκκο υλικό που συνίσταται από γωνιώδους κόκκους σε μέγεθος λεπτόκοκκου χαλικιού έως λεπτόκοκκης άμμου (Rogbek and Knutz 1996).

Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας

Μελέτη για την ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας διεξήγαγε το ΙΓΜΕ (Γερούκη 2001) και το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Filippidis 1992). Οι προσδιορισμοί έγιναν με χρήση οπτικής μικροσκοπίας

(λεπτές/στιλπνές τομές, μεταλλογραφικά) και περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD) και έδειξαν ότι αυτή συνίσταται από άμορφο γυαλί, κρυσταλλικά πετρογενετικά ορυκτά και μεταλλικά ορυκτά.

Η ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας σχετίζεται όπως είναι φυσικό με την ποιότητα των αδρανών που συνοδεύουν τον λιγνίτη και με τις συνθήκες καύσης του. Τα πετρογενετικά ορυκτά είναι συνήθως της αργίλου, μάργας ή από σχιστόλιθους, ασβεστόλιθους και δολομίτες. Μερικά ορυκτά κατά την καύση, μεταπίπτουν σε άλλες φάσεις και όσα δεν είναι δυνατό να καούν, λιώνουν στις υψηλές θερμοκρασίες του λέβητα και υαλοποιούνται. Ορυκτά της αργίλου όπως ο ιλλήτης ή ο μοντμοριλονίτης υφίστανται δομική καταστροφή σε θερμοκρασίες άνω των 850°C.

Το πολύ λεπτομερές υλικό έχει σχήμα σφαιρικό, ημισφαιρικό ή οβάλ και σχηματίζει μια μάζα μέσα στην οποία περιέχονται σωματίδια χαλαζία, άστριων, μεταλλικών ορυκτών, άκαυστων τεμαχιδίων λιγνίτη ή άλλου λεπτομερούς υλικού όπως ηφαιστειακής σκωριάς (ορυκτολογικό γυαλί).

Τα μεταλλικά ορυκτά αποτελούν το 3% περίπου του συνόλου των ορυκτών και βρίσκονται εγκλωβισμένα στα άκαυστα σωματίδια λιγνίτη. Τα κυριότερα από αυτά είναι ο αιματίτης και ο μαγνητίτης και σπανιότερα ο σιδηροπυρίτης και ο χαλκοπυρίτης. Αλλά μεταλλικά ορυκτά που απαντώνται, πολύ σπανιότερα όμως, είναι κάποια θειούχα όπως ο πεντλαδίτης, ο μιλλερίτης-πολυδιμίτης, ο σφαλερίτης και ο μεταλλικός σίδηρος.

Σε ότι αφορά τα μη μεταλλικά ορυκτά, σε μεγαλύτερο ποσοστό εμφανίζονται ο χαλαζίας, ο ανυδρίτης, η άσβεστος, ο γκελενίτης, ο πορτλανδίτης, η ορυκτολογική ύαλος και οι άστριοι. Επίσης εμφανίζονται σε μικρότερο ποσοστό ο αιματίτης, ο απατίτης, ο αμφιβολίτης, ο βιοτίτης, ο χλωρίτης, το ζirkόνιο, ο μονανζίτης καθώς και ορισμένα άλλα άμορφα αργιλικά ή ανθρακικά ορυκτά. Κατά την καύση του λιγνίτη το λιωμένο γυαλί μετατρέπεται σε υαλώδη άμορφη μάζα ή μικροσκοπικές σφαίρες γυαλιού. Στις

ελληνικές ιπτάμενες τέφρες το ορυκτολογικό γυαλί συμμετέχει σε ποσοστό 20 με 40% ενώ σε λεπτότερα κλάσματα η περιεκτικότητα είναι ακόμα μεγαλύτερη. Το γυαλί είναι αυτό που δίνει στην τέφρα ποζολανικές ιδιότητες και της επιτρέπει επομένως να συμμετάσχει στην σύσταση του τσιμέντου.

Τέλος θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η αναφορά στην σύσταση της τέφρας δεν αποκλείει την συμμετοχή και άλλων ορυκτών που δεν εντοπίστηκαν ή δεν αναφέρθηκαν. Ο μη εντοπισμός τους μπορεί να οφείλεται σε χαμηλή ποσοτική συμμετοχή, σε κακή κρυστάλλωση ή σε επικάλυψη των ανακλάσεων τους από άλλα ορυκτά.

Σε ότι αφορά την υγρή τέφρα τώρα να αναφέρουμε ότι αποτελείται από ασβεστίτη, χαλαζία, αστριούς ενώ μικρή συμμετοχή εμφανίζονται να έχουν οι μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά, γκελενίτης και πορτλανδίτης. Το άμορφο υλικό κυμαίνεται από 10-43% και η οργανική ύλη 5 με 42% (Kantiranis et. al. 2004).

Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας

Στη βιβλιογραφία βρίσκουμε την ακόλουθη ενδεικτική σύσταση για την ιπτάμενη τέφρα: 45% SiO_2 , 25% Al_2O_3 , 15% Fe_2O_3 , 10% CaO , 1% MgO , 1% K_2O , 1% Na_2O και 1% SO_3 (Γιδαράκος - Αϊβαλιώτη 2005). Η περιεκτικότητα της τέφρας σε οξείδια (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), η περιεκτικότητα σε SO_3 και η απώλεια πύρωσης (LOI) κατατάσσουν την τέφρα σε κατηγορίες και προσδιορίζουν το πεδίο εφαρμογών της. Προδιαγραφές έχουν θεσπιστεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση (EN 206-1, EN 450-1) ενώ οι Ηνωμένες Πολιτείες έχουν θεσπίσει δικές τους προδιαγραφές (ASTM D5799-95, ASTM D5239-04, ASTM 618-99). Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα κατατάσσεται σύμφωνα με την EN 197-1 στην κατηγορία ασβεστική τύπου W. Για την κατηγορία των ασβεστικών δεν υπάρχει Ευρωπαϊκό πρότυπο που να καθορίζει τις δυνατότητες χρησιμοποίησής τους. Με βάση τα πρότυπα των Ηνωμένων

Πολιτειών, η ελληνική ιπτάμενη τέφρα εντάσσεται στις κατηγορίες C και F. Σύμφωνα με την ASTM C 618 προδιαγραφή, η τέφρα κατηγορίας C προέρχεται από υποβιτουμενιούχους γαιάνθρακες και από λιγνίτη. Αποτελείται κυρίως από οξειδία ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου. Η τέφρα κατηγορίας F προέρχεται από βιτομενιούχους γαιάνθρακες και από λιθάνθρακες. Αποτελείται κυρίως από οξειδία του αργιλίου και του πυριτίου και έχει, σε σχέση με την τέφρα κατηγορίας C, υψηλότερη απώλεια πύρωσης και χαμηλότερη περιεκτικότητα CaO (Κοϊμτσίδης 2005). Στους πίνακες 3 και 4 που ακολουθούν αναγράφονται οι προδιαγραφές του προτύπου ASTM 618 και η χημική σύσταση των ελληνικών τεφρών.

Πίνακας 3: Προδιαγραφές προτύπου ASTM 618 για ιπτάμενες τέφρες.

Ιδιότητες	Κατηγορία F	Κατηγορία C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (min %)	70	50
SO_3 (max %)	5	5
Υγρασία (max %)	3	3
LOI (max %)	6	6

Πίνακας 4: Σύσταση ελληνικών ιπτάμενων τεφρών ανά ΑΗΣ.

	Άγιος Δημήτριος	Καρδία	Πτολεμαΐδα	Αμύνταιο	Φλώρινα	Μεγαλόπολη
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (min %)	46,74	59,52	44,92	42,06	86,08	73,61

Οι ΑΗΣ της Δυτικής Μακεδονίας τροφοδοτούνται από το ομώνυμο λιγνιτικό πεδίο και οι ιπτάμενες τέφρες τους ταξινομούνται κατά ASTM 618 στην κατηγορία C (Georgakopoulos et. al. 1992, Μπούσιος και Κούκουζας 1997, Γερούκη κ.ά. 2001, Skodras et. al. 2005). Εξαίρεση αποτελεί ο ΑΗΣ Φλώρινας ο οποίος τροφοδοτείται από το ορυχείο Αχλάδας και η ιπτάμενη τέφρα του ταξινομείται στην κατηγορία F. Η τέφρα του ΑΗΣ Μεγαλόπολης ταξινομείται σε ενδιάμεση κατηγορία. Η τέφρα του ορυχείου Αχλάδας

χαρακτηρίζεται πυριτική σε αντίθεση με τις υπόλοιπες που χαρακτηρίζονται ασβεστιτικές (Γερούκη κ.ά. 2001). Όπως είναι εμφανές, διαφορετικά ορυχεία εξάγουν διαφορετικής σύστασης λιγνίτη η καύση του οποίου παράγει διαφορετικής σύστασης ιπτάμενη τέφρα.

Το ποσοστό του CaO στις τέφρες που προέρχονται από λιγνίτη του πεδίου Δυτικής Μακεδονίας κυμαίνεται από 14 έως 20%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τη Μεγαλόπολη είναι 5%. Ο λόγος SiO_2/CaO είναι περίπου 11 για την Αχλάδα, 3 για την Μεγαλόπολη και κυμαίνεται από 0,7 έως 1,7 για τη Δυτική Μακεδονία. Το Al_2O_3 κυμαίνεται από 11 έως 16% και φτάνει το 25% στην Αχλάδα. Ο Fe_2O_3 στην Δυτική Μακεδονία φτάνει το 5 με 8% ενώ στην Μεγαλόπολη το 9,5%. Το SO_3 κυμαίνεται από 6 έως 10% ενώ στην Αχλάδα η τιμή του είναι κάτω της μονάδας. Να σημειώσουμε ότι τιμές θειικών μεγαλύτερες από 3% υπερβαίνουν το όριο των Ευρωπαϊκών προδιαγραφών (EN 450-1). Η τιμή της απώλειας πύρωσης σχετίζεται και εκφράζει έμμεσα το ποσοστό του άκαυστου λιγνίτη. Στις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες η τιμή της απώλειας πύρωσης είναι χαμηλή - κάτω του 5%. Στους πίνακες 5 και 6 που ακολουθούν παρουσιάζεται η χημική ανάλυση τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Xenidis et.al. 2002).

Πίνακας 5: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Xenidis et.al. 2002).

Κύρια στοιχεία	(%) κ.β.	Ιχνοστοιχεία	(ppm)
Al ₂ O ₃	13,04	As	25
SiO ₂	31,85	Cd	14
Fe ₂ O ₃	5,56	Cr	425
CaO	33,89	Co	68
MgO	4,48	Mn	339
Na ₂ O	0,29	Ni	461
K ₂ O	0,76	Pb	138
Ti ₂ O	0,71	Zn	87
LOI	2,67	Se	3

Πίνακας 6: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας για τους ΑΗΣ της ΔΕΗ. Ανάλυση από το ΙΓΜΕ.

	Στοιχείο (% κ.β.)						
ΑΗΣ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	LOI	Class (ASTM 618)
Αγ. Δημήτριος	29,45	11,43	5,86	46,74	42,13	3,97	C
Πτολεμαΐδα	39,50	14,59	5,43	59,52	28,50	4,91	C
Καρδία	26,14	10,80	7,97	44,91	43,82	2,80	C
Αμύνταιο	36,14	12,06	6,34	54,54	33,87	4,15	C
Φλώρινα	52,20	25,21	7,67	85,08	4,57	1,14	F
Μεγαλόπολη	47,55	16,66	9,41	73,62	16,26	2,81	Ενδιάμεση

Από την μελέτη του παραπάνω συγκεντρωτικού πίνακα και τη σύγκριση των τιμών με το πρότυπο ASTM 618 γίνεται φανερή η κατάταξη των τεφρών στις κατηγορίες F για την Φλώρινα, ενδιάμεση για τη Μεγαλόπολη και C για τους υπόλοιπους της Δυτικής Μακεδονίας. Φαίνεται ξεκάθαρα επίσης το χαμηλό ποσοστό το CaO και το υψηλό ποσοστό του SiO₂ στην τέφρα του ΑΗΣ Φλώρινας που την χαρακτηρίζει ως πυριτική σε σχέση με τις υπόλοιπες ασβεστιτικές.

Η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό ταξινόμησης της αλλά καθορίζει και τις διάφορες χρήσεις που μπορεί να έχει καθώς ορισμένες από αυτές έχουν

συγκεκριμένες απαιτήσεις ποιότητας. Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα, όπως φαίνεται από τον πίνακα, περιέχει ιχνοστοιχεία σε μικρότερες συγκεντρώσεις από ότι αντίστοιχες τέφρες σε ΗΠΑ και Μεγάλη Βρετανία. Οι συγκεντρώσεις όμως των ραδιενεργών στοιχείων είναι μεγαλύτερες στις ελληνικές.

Τέλος, σε ότι αφορά την χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας αυτή έχει ως εξής: CaO 16%, SiO_2 28%, Al_2O_3 10%, Fe_2O_3 5%, K_2O 0,7%, Na_2O 0,5%, MgO 3%.

Ραδιενέργεια ιπτάμενης τέφρας

Η ραδιενέργεια στους λιγνίτες οφείλεται κυρίως στα ιχνοστοιχεία ουράνιο (^{238}U), θόριο (^{232}Th), κάλιο (^{40}K) και στα παράγωγα μετασχηματισμού τους το ράδιο (^{226}Ra), ραδόνιο (^{222}Rn), μόλυβδος (^{210}Pb) (Swaine D. 1990, USGS 1997, Smith et.al. 2001). Οι ελληνικοί λιγνίτες συγκρινόμενοι με λιγνίτες ή γαιάνθρακες άλλων χωρών περιέχουν σχετικά αυξημένες τιμές σε ραδιενεργά στοιχεία (U, Th) οπότε και η ιπτάμενη τέφρα αναμένεται να είναι αρκετά εμπλουτισμένη σε αυτά τα στοιχεία (Κούκουζας 1995, USGS 1997). Η κατανομή των ραδιενεργών στοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με το κοίτασμα, την κοκκομετρία και τις συνθήκες καύσης του λιγνίτη.

Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις (ppm) ιχνοστοιχείων σε ΙΤ των ελληνικών ΑΗΣ και γαιάνθρακες των ΗΠΑ και της Μεγ. Βρετανίας.

Στοιχείο	Αχλάδα	Φιλώτα	Πτολεμαΐδα	Καρδιά	Αγ. Δημήτριο	Μεγαλόπολη	ΗΠΑ	Μ. Βρετανία
As	(<20)	15-29	7-27	29	24	20	286 (100-300)	4-128
B		6-33	2,0-57	8-100	26-112	0,6-1,5	290	5-310
Ba		396-503	266-435	208-350	187-390	258	100-1000)	0-36000
Be		2-3	3	2	2-3	0,19-2		
Bi		0,3	0,4	0,3	0,5-0,3	0,5		
Cd	(<1)	<1	0,9-2	<1	1	<1,0-1,7	<0,5	<1-4
Ce		62-65	78-90	44-63	49-90	50		
Co	(30)**	11-31	18-32	17-22	16-30	20-44	10-90	2-115
Cr	(18)	134-150	190-460	215-290	262-459	22-145	218	33-192
Cu	(96)	43-97	66-107	37-47	38-58	15-94	185(30-200)	33-474
Ga		15-42	20-40	13-31	13-33	39		
Hg		0,15-0,35	0,5-0,07	0,3-0,9	0,15-1,62			<0,01-0,61
Ln		<2	<2	<2	<2			
La		28-32	35-46	27-32	31-40	24		
Li	89	27-37	37-100	33-57	41-89	7-34	270	
Mn	42	35-552	32-234	62-307	32-265	45-223	290	103-1555
Mo	38	8	6-8	7-8	6-12	5-115	46	2-81
Nb		8-12	7-10	3-7	3-7	13		
Ni	14	121-160	163-434	223-321	220-457	59-171	169(30-200)	35-583
Pb	184	14-20	20-42	17-25	21-36	11-179	114 (120-270)	<1-976
Rb		58-68	55-75	46-54	77	57		
Sb		0,6-0,7	1,3-2,0	0,9-1,5	0,7-1,0	1,7		1-325
Sc		11-15	15-18	10-13	12-17	16		
Se		6-13	8-13	7-10	6-8	1,0-6,4	11(5-30)	<1-162
Sn		1,3-1,7	1,4-2,0	0,6-1,7	0,9-1,7	3,7		<10-1847
Sr		266-403	313-395	365-512	353-498	36-98	76-2600	
Ta		0,6-0,7	1,5-7,5	0,5-1,0	0,5-10	0,8		
Te		<5	<5	<5	<5			
Th		10-14	13-20	9-13	9-16	27	21-24	
Ti		2598	2877	1675	1836		8500	
U		10-18	16-54	25-40	29-31	102	<10	
V		125-144	117-205	140-167	140-158	145-275	8-210	96-1339
Y		27	33	19	21	25		
Zn	71	85-167	69-339	70-176	75-319	44-144	30-100	
Zr		27-66	40-71	37-65	41-60	68	254(200-450)	49-918

Δεδομένα από: Γερούκη 2001, Georgakopoulos et.al. 2002, Georgakopoulos 2003.

Διάθεση της τέφρας

Πάγια πρακτική διάθεσης της ιπτάμενης τέφρας είναι να οδηγείται απ' ευθείας για διάθεση στο περιβάλλον σε ανάμιξη με την υγρή τέφρα. Η διάθεση γίνεται σε εγκαταλελειμμένα ορυχεία (Οικονομόπουλος 2000). Διάθεση τέτοιου τύπου είναι εύκολη και οικονομική καθώς τα ορυχεία γειτνιάζουν, για λόγους που αναφέραμε, με τους ΑΗΣ όπου και παράγεται η τέφρα. Η μεταφορά γίνεται με ταινιόδρους το μήκος των οποίων μερικές φορές φτάνει τα μερικές δεκάδες χιλιόμετρα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα διασποράς σωματιδίων στο περιβάλλον. Σύμφωνα με στοιχεία του ΟΟΣΑ οι διάχυτες εκπομπές από τη μεταφορά άνθρακα φτάνουν το 0,02% για μεταφορικές ταινίες και το 0,05 - 0,1% για τρένα ή φορτηγά. Οι εκπομπές από την ιπτάμενη τέφρα αναμένεται να είναι σίγουρα μεγαλύτερες λόγω της πολύ μικρότερης υγρασίας της σε σχέση με τον άνθρακα (Οικονομόπουλος 2000).

Στην Ελλάδα το 90% της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας αποτίθεται με αυτόν τον τρόπο σε ανάμιξη με άλλα αδρανή υλικά. Το κόστος αυτού του είδους της απόθεσης φτάνει το 1 με 1,5€ ανά τόνο (Κοϊμτσίδης 2005, Τσίμας κ.ά. 2005). Δεν θα πρέπει να παραλείψουμε να αναφέρουμε τους κινδύνους που ενέχει αυτή η πρακτική για ρύπανση των υπογείων υδάτων από τη διήθηση ιχνοστοιχείων που περιέχει η τέφρα στον υδροφορέα καθώς επίσης και την μόνιμη υποβάθμιση των περιοχών των εγκαταλελειμμένων ορυχείων με τη διάθεση σε αυτές ενός παραπροϊόντος βιομηχανικής διεργασίας, αντί για την εξυγίανση και την αποκατάσταση αυτών.

Ένας άλλος εναλλακτικός τρόπος διάθεσης της ιπτάμενης τέφρας είναι η ανάμιξή της με πρώτες ύλες παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Μάλιστα, στη χώρα μας το 10% της παραγόμενης ποσότητας τέφρας αγοράζεται από τη βιομηχανία για την παραγωγή blended type τσιμέντου προς 2,5€ ανά τόνο. Η χρήση αυτή γίνεται συστηματικά από το τέλος της

δεκαετίας του 50 με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρκετής γνώσης και εμπειρίας γύρω από αυτή τη διαδικασία. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε την ευρεία χρήση ιπτάμενης τέφρας στην κατασκευή του φράγματος Πλατανόβρυσης στον ποταμό Νέστο καθώς και την κατά καιρούς χρήση της σε άλλες εφαρμογές όπως στην κατασκευή δρόμων, σε αναχώματα και σε τσιμεντενέσεις.

Μια ειδική περίπτωση εφαρμογής της ιπτάμενης τέφρας στην βιομηχανία τσιμέντου είναι για την παραγωγή ελαφρού σκυροδέματος (Autoclaved Aerated Concrete - AAC) που εφαρμόζεται στην παραγωγή δομικών υλικών για τοιχοποιία ή μόνωση. Το AAC παράγεται με πυριτική άμμο, ασβέστη, τσιμέντο, νερό και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 60 με 75% (Sutton 1999, Miller 1992).

Μια πολύ σημαντική δυνατότητα χρήσης της ιπτάμενης τέφρας είναι η χρησιμοποίησή της ως ποζολανικό υλικό για την σταθεροποίηση ρυπασμένων εδαφών. Η διαδικασία σταθεροποίησης ρυπασμένων εδαφών αναφέρεται στην ανάμιξη του εδάφους με άλλα υλικά, ποζολανικά στην περίπτωση της τέφρας, με στόχο τη δημιουργία μιας στερεής δομής μειωμένης τοξικότητας μέσα στην οποία οι ρύποι παραμένουν εγκλωβισμένοι με ορισμένους μηχανισμούς όπως ενδεικτικά μπορούμε να αναφέρουμε μακροεγκλωβισμό, μικροεγκλωβισμό ή προσρόφηση. Τα ποζολανικά υλικά αντιδρούν με άσβεστο παρουσία νερού και δημιουργούν μια μάζα παραπλήσια του τσιμέντου. Το υψηλό pH της ιπτάμενης τέφρας ευνοεί την καταβύθιση μετάλλων ενώ οι ποσότητες άκαυστου άνθρακα μπορούν να προσροφήσουν οραγνικούς ρύπους. Η ζελατινώδης υφή του υλικού που παράγεται έχει εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα και αυξημένη ικανότητα δέσμευσης βαρέων μετάλλων σε σταθερή μορφή (Γιδαράκος - Αϊβαλιώτη 2005).

Κλείνοντας να αναφερθούμε και στην υγρή τέφρα. Η υγρή τέφρα αποτελεί το 1,3 με 13% των παραγόμενων στερεών αποβλήτων των ΑΗΣ

Δυτικής Μακεδονίας ενώ στη Μεγαλόπολη το ποσοστό της φτάνει το 18%. Συνολικά παράγονται κάθε χρόνο 1 εκατομμύριο τόνοι που οδηγούνται στους εγκαταλελειμμένους χώρους εξόρυξης (Τσίμας κ.ά. 2005).

Χρήση ιπτάμενης τέφρας σαν βελτιωτικό εδάφους

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν βελτιωτικό εδάφους στη γεωργία. Στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούνται 20000 με 35000 τόνοι ετησίως για αυτό το σκοπό (ACAA 2001). Στην Νότια Αφρική γίνεται εφαρμογή ιπτάμενης και υγρής τέφρας (Rethman et.al. 1999), ενώ στην Ινδία γίνεται επιτυχής βελτίωση εδαφών σε διάφορες καλλιέργειες όπως ρύζι, λαχανικά, ηλιόσπορο κ.ά. Στη χώρα μας δυστυχώς δεν εφαρμόζεται καμία τέτοια πρακτική παρά μόνο σε πειραματική κλίμακα από ειδικούς (Μάτση - Κεραμιδός 1996).

Η σημαντικότερη ιδιότητα της ιπτάμενης τέφρας είναι η δυνατότητα αύξησης του pH των εδαφών. Εδάφη με χαμηλό pH (4,5 με 6,5) είναι ακατάλληλα για καλλιέργειες ή έχουν μειωμένες αποδόσεις κυρίως λόγω της οξύτητάς τους. Εκτός της άμεσης αυτής επίδρασης, σε χαμηλές τιμές pH η διαλυτότητα μερικών μεταλλικών ιόντων όπως του Al και του Mg καθώς και μερικών βαρέων μετάλλων και ιχνοστοιχείων (As, Cd, Cr, Pb, Ni) αυξάνονται με συνέπεια τοξικές επιδράσεις για τα φυτά και την υπόλοιπη τροφική αλυσίδα. Παράλληλα η διαλυτότητα μερικών χρήσιμων στοιχείων (P, Ca, Mg, Zn, Cu) μειώνεται (Sumner et.al. 1991).

Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας αυξάνει το pH και βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους. Το ασβέστιο αντικαθιστά το νάτριο σε επίπεδο ανταλλαγής ιόντων των αργιλικών ορυκτών και ενισχύεται έτσι η σταθερότητα και η κροκίδωση του εδάφους. Το έδαφος γίνεται πιο εύθρυπτο, αυξάνεται η υδραυλική αγωγιμότητα του, αυξάνεται το διαθέσιμο νερό και διευκολύνεται η διείσδυση των ριζών (Adriano and Weber 2001).

Γενικός κανόνας που περιορίζει την χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος είναι ότι το pH δεν πρέπει να υπερβεί το 8. Σε όξινα εδάφη τα CaO , Ca(OH)_2 και CaCO_3 που περιέχει η τέφρα αυξάνουν το pH. Σε υψηλό pH τα επιβλαβή για τα φυτά ιχνοστοιχεία διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα αλλά αυξημένες τιμές ασβεστίου προκαλούν επίσης μείωση χρήσιμων ιόντων όπως του P, του Zn και του Fe. Επίσης αυξάνονται υπερβολικά διαλυτά άλατα του K, του Na, του B και του Mg με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που είναι επιβλαβής για τα φυτά. Ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο αποτελεί το B το οποίο είναι απαραίτητο για τα φυτά αλλά τα όρια τοξικότητάς του μπορούν εύκολα να ξεπεραστούν (Clark et.al. 1999).

Στην Ελλάδα τα ασβεστολιθικά πετρώματα είναι σε αφθονία (30% της έκτασης) στα οποία φυσικά δεν παρουσιάζεται πρόβλημα οξύτητας και το ασβέστιο δεν εκλείπει. Σε αυτά τα εδάφη είναι προφανές ότι εφαρμογή ιπτάμενης τέφρας δεν μπορεί να γίνει. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αρκετές περιοχές όπου κυριαρχούν όξινα πετρώματα (σχιστόλιθοι, γρανίτες, χαλαζίτες) τα οποία φυσικά παρουσιάζουν και πρόβλημα έλλειψης ασβεστίου. Πειράματα έχουν δείξει ότι ανάμιξη 5% κατά βάρος ασβεστιτικής ιπτάμενης τέφρας με αυτά τα εδάφη μπορεί να ανεβάσει το pH τους από 4,5 με 6,5 στο 7,3 με 7,8.

Κίνδυνοι από ιπτάμενη τέφρα - Βαρέα μέταλλα

Με τον όρο βαρέα μέταλλα αναφερόμαστε συνήθως στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο). Συχνά επίσης ο όρος αναφέρεται στα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Τα ιχνοστοιχεία είναι βαρέα μέταλλα απαραίτητα στους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες (χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο), (Γκέκας κ.ά. 2002). Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τους υπόλοιπους ανθρωπογενείς ρύπους στο ότι βρίσκονται ελεύθερα στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών

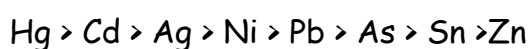
διεργασιών όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών. Ουσιώδης διαφορά επίσης είναι και το ότι η μάζα τους διατηρείται σταθερή παρ' όλο που αλλάζουν χημικές μορφές, είναι δηλαδή συντηρητικοί ρύποι και δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα. Ορισμένα από αυτά είναι πτητικά (Cd, Zn, Hg, Pb) και εκπέμπονται από καμινάδες και εξατμίσεις οχημάτων. Οι ιπτάμενες τέφρες όλων των βιομηχανικών διεργασιών περιέχουν ποσότητες αρσενικού, χρωμίου και σεληνίου, πράγμα αναπόφευκτο καθώς τα βαρέα μέταλλα αποτελούν συστατικά όλων των ορυκτών καυσίμων. Τα μέταλλα αυτά αποτίθενται στο έδαφος και μεταφέρονται εύκολα στα ύδατα.

Λόγω του ότι τα βαρέα μέταλλα περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στο γήινο φλοιό και ελευθερώνονται στο περιβάλλον με φυσικές διεργασίες, η παρουσία τους σε αυτό είναι αναπόφευκτη. Έτσι ορίζεται η «συγκέντρωση προέλευσης» (background concentration), δηλαδή το φυσικό επίπεδο συγκέντρωσης ενός μετάλλου σε μια περιοχή. Σε μερικές περιπτώσεις η συγκεντρώσεις προέλευσης μπορεί να είναι τόσο υψηλές ώστε να δημιουργούν πρόβλημα στους οργανισμούς από μόνες τους. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις επιβαρημένων περιοχών υπεύθυνες είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα βαρέα μέταλλα είναι τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο κ.ά. Τοξικά και επικίνδυνα στοιχεία είναι και μερικά στοιχεία τα οποία δεν εντάσσονται στην κατηγορία των μετάλλων. Είναι τα λεγόμενα μεταλλοειδή όπως το αρσενικό, το σελήνιο, το τελλούριο και το αντιμόνιο. Μικρές ποσότητες των βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητες στους οργανισμούς για την παρασκευή ενζύμων και την ανάπτυξή τους. Οι φυσικές συγκεντρώσεις τους υποτίθεται ότι είναι οι βέλτιστες (αν και αυτό δεν συμβαίνει πάντα) και προσθήκη τους στο οικοσύστημα μπορεί να είναι επιβλαβής ή ακόμα και

Θανατηφόρα για τους οργανισμούς. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες, σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα (Οικονομόπουλος 2001).

Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών των ΗΠΑ κατέταξε τα βαρέα μέταλλα με βάση την τοξική επίδραση που έχουν στα ψάρια, τις συνεργιστικές επιδράσεις, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσώρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο που προκύπτει από κατανάλωση των ψαριών:



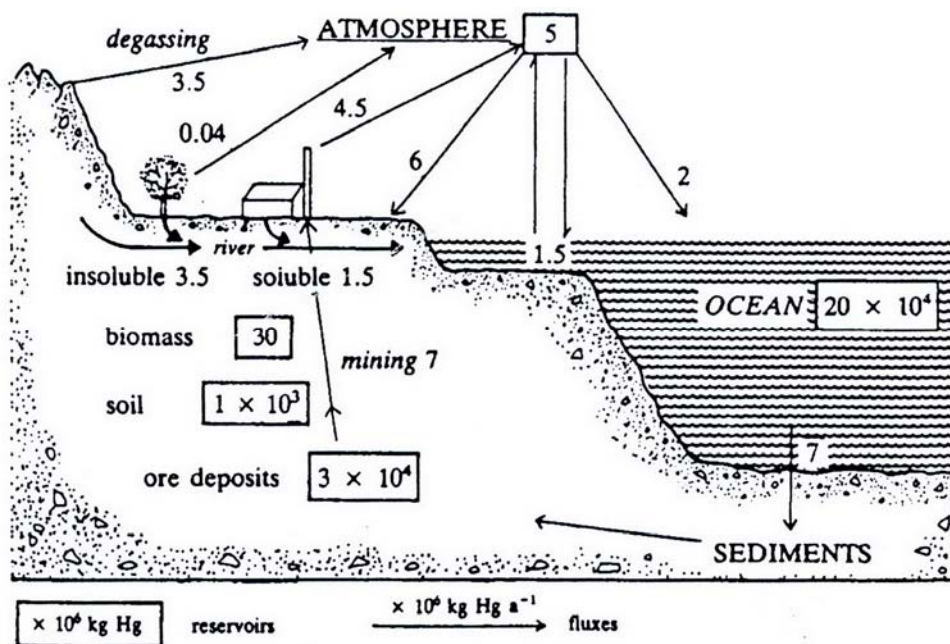
Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον και συσσωρεύονται. Οι επιδράσεις τους στην ανθρώπινη υγεία είναι διάφορες, συνήθως όμως το αναπνευστικό σύστημα είναι πιο ευαίσθητο. Τα βαρέα μέταλλα αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας την διαπερατότητά τους με αποτέλεσμα να περιορίζεται ή να διακόπτεται η μεταφορά νατρίου, καλίου, χλωρίου και άλλων οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Αντιδρούν επίσης με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού και σχηματίζουν σταθερά ιζήματα ή χημικές ενώσεις. Μια περίπτωση που αξίζει να αναφερθεί ιδιαίτερα είναι η μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων γιατί τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Η ισορροπία ανάμεσα στις διάφορες μορφές με τις οποίες εμφανίζονται τα βαρέα μέταλλα στη βιόσφαιρα είναι δυναμική και όχι στατική και αυτό οδήγησε στην άποψη ότι υπάρχουν βιογαιοχημικοί κύκλοι και για αυτά (Οικονομόπουλος 2001). Στον πίνακα 8 που ακολουθεί αναφέρονται τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα, οι κυριότερες πηγές τους και οι επιδράσεις τους στον άνθρωπο.

Πίνακας 8: Βαρέα μέταλλα και τοξικά στοιχεία, πηγές και επιδράσεις στην υγεία (Αναγνωστοπούλου 1985).

Στοιχείο	Πηγές	Επιδράσεις
Pb	Καυσαέρια αυτοκινήτων, καύση άνθρακα, βιομηχανία, χρώματα	Καταστροφή εγκεφαλικών κυττάρων, σπασμοί, θάνατος
V	Καύση άνθρακα και πετρελαίου, βιομηχανία	Παραμπόδιση σχηματισμού φωσφολιπιδίων και θειούχων αμινοξέων
Mn	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Πνευμονία, πυρετός
As	Βιομηχανία	Δερματίτιδα, μελάνωση, γαστρεντερίτιδα, διατήρηση ρινικού διαφράγματος
Ni	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Δερματίτιδα, κεφαλόπονοι, ναυτία, ίλιγγοι
Cd	Βιομηχανία	Γαστρεντερικές διαταραχές, διαταραχές αναπνευστικού, καρκινογένεση
Hg	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Δερματίτιδα, τρεμούλιασμα, παραισθήσεις
Be	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Καταστροφή πνευμόνων, επιμήκυνση λεμφατικών αδένων, αδυνάτισμα
Se	Καύση άνθρακα, μεταλλουργία	Ψυχική κατάπτωση, ίκτερος, ρινικό αιμάτωμα, ζάλη, κεφαλόπονοι, πτώση μαλλιών και νυχιών

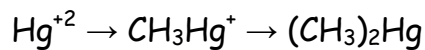
Υδράργυρος - Hg

Ο υδράργυρος βρίσκεται στη φύση ως ορυκτό κινναβάρι HgS και σε μικρότερα ποσοστά ως αυτοφυής ανάμεσα σε πετρώματα με τη μορφή σταγονιδίων. Το 1970 η παγκόσμια παραγωγή υδραργύρου ανερχόταν στους 9600 τόνους και μέχρι το 1990 μειώθηκε στους 5400. Κυριότερη χρήση του γινόταν στην παραγωγή καυστικού νατρίου και χλωρίου με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης NaCl και ηλεκτροδίων υδραργύρου. Η αλλαγή της παραγωγικής διαδικασίας οδήγησε στην μείωση της παραγωγής υδραργύρου.



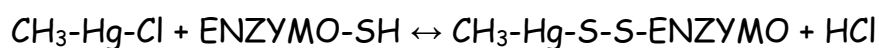
Σχήμα 4: Κύκλος υδραργύρου (O' Neil 1993)

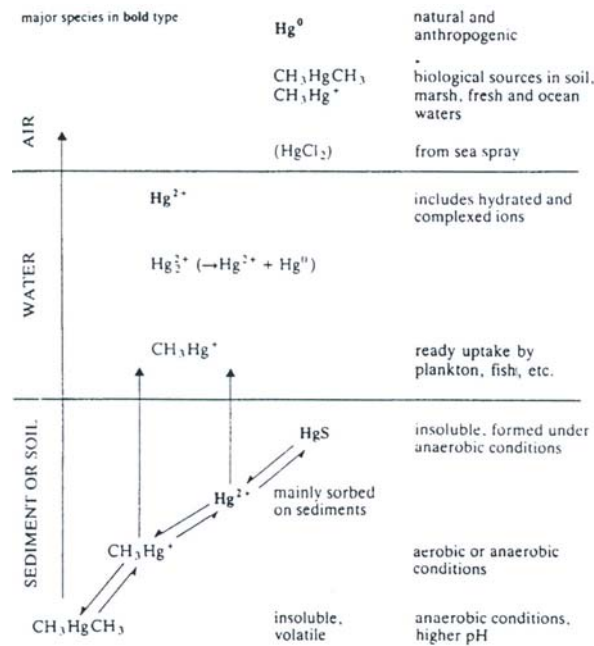
Όταν τα άλατα του Hg βρεθούν στο περιβάλλον τότε αλκυλιώνονται με τη βοήθεια ενζύμων ή μικροοργανισμών και εισέρχονται στο οικοσύστημα από το οποίο ο άνθρωπος λαμβάνει αρκετές ποσότητες.



Οι μεθυλιωμένες μορφές του υδραργύρου συσσωρεύονται πρώτα στα ψάρια και μετά στον άνθρωπο. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί πρέπει να περιέχουν λιγότερο από $1 \text{ ppm CH}_3\text{Hg}^+$. Το πόσιμο νερό δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από $1 \mu\text{g/L}$ ολικό υδράργυρο.

Όλες οι μορφές υδραργύρου συγκεντρώνονται στο συκώτι και τα νεφρά. Τον εγκέφαλο προσβάλλει ο στοιχειακός υδράργυρος και οι όργανο-υδραργυρικές ενώσεις. Η τοξική του δράση οφείλεται στο ότι αντιδρά με πολλά ένζυμα εμποδίζοντας την κατάλυση μεταβολικών αντιδράσεων.





Σχήμα 5: Ενώσεις υδραργύρου στο περιβάλλον (Ο' Neil 1993)

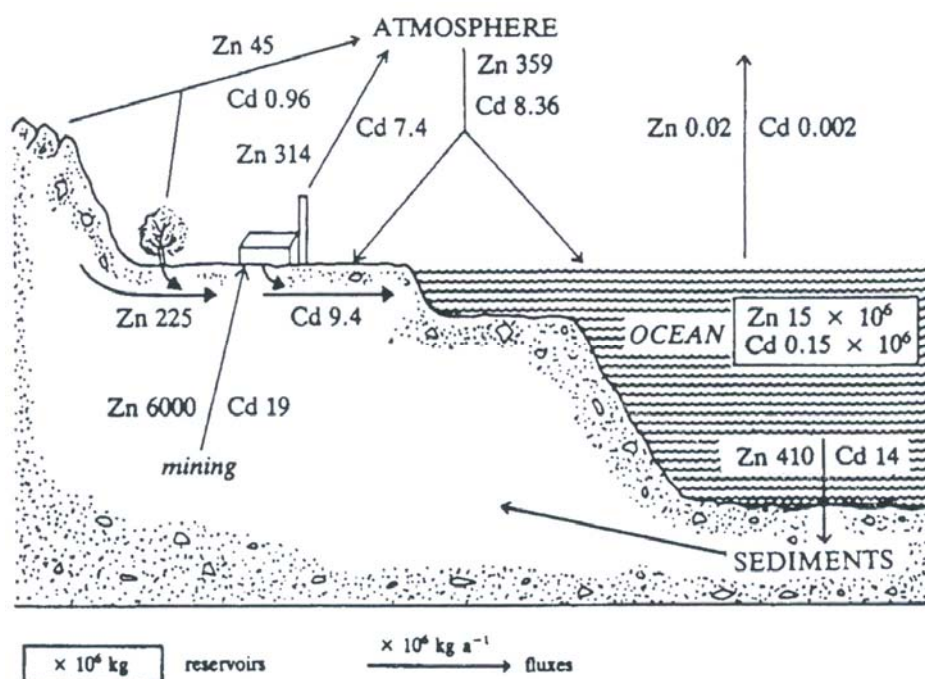
(Οικονομόπουλος 2001).

Κάδμιο - Cd

Το κάδμιο είναι από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα. Η χρήση του είναι σχετικά περιορισμένη, αν και βρίσκεται κατανεμημένο ευρύτατα στον γήινο φλοιό. Παράγεται εμπορικά ως παραπροϊόν της χύτευσης Zn και είναι από τα λίγα στοιχεία τα οποία δεν είναι απαραίτητα στα βιομηχανικά συστήματα. Η μισή περίπου παραγωγή χρησιμοποιείται στις επιμεταλλώσεις και ακολουθούν οι χρήσεις του σε μπαταρίες, κράματα, προσθετικό χρωμάτων και ως σταθεροποιητής PVC και άλλων πλαστικών.

Λιγότερο από 10% του καδμίου ανακυκλώνεται και το υπόλοιπο υποθέτουμε ότι απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Κυριότερες πηγές ρύπανσης είναι τα αεrolύματα των μεταλλουργείων, η καύση απορριμμάτων, τα απόβλητα των εργοστασίων επιμετάλλωσης και παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων. Πιο συγκεκριμένα, καπνοί, σκόνη και απόβλητα από την εξόρυξη και τον καθαρισμό του μολύβδου, του ψευδαργύρου και φυσικά του καδμίου,

ελευθερώνουν κάδμιο στο περιβάλλον. Νερό πλύσης από γαλβανισμό περιέχει κάδμιο με συγκεντρώσεις 100 με 500ppm. Οι βιομηχανίες σιδήρου, χάλυβα και μη σιδηρούχων μετάλλων παράγουν σκόνη, καπνούς, απόβλητα και ίλυ που περιέχουν κάδμιο. Ο ψευδάργυρος που χρησιμοποιείται στις γαλβανικές επικαλύψεις μετάλλων περιέχει κάδμιο 0,2% ως πρόσμιξη. Τα ελαστικά των αυτοκινήτων περιέχουν κάδμιο 20 έως 90ppm. Τα φωσφορικά πετρώματα περιέχουν κάδμιο έως 100ppm ενώ τα φωσφορικά λιπάσματα είναι άλλη μία πηγή καδμίου για το περιβάλλον. Το κάρβουνο περιέχει 0,25 έως 5ppm κάδμιο και η ιλύς αστικών αποβλήτων έως 3ppm. Ειδικά τα φωσφορικά λιπάσματα αποτελούν μία σημαντικότερη οδό εισαγωγής καδμίου στο περιβάλλον καθώς η περιεκτικότητά τους σε αυτό κυμαίνεται από 5 έως 100 mg/Kg.



Σχήμα 6: Κύκλος καδμίου και ψευδαργύρου (Ο' Neil 1993).

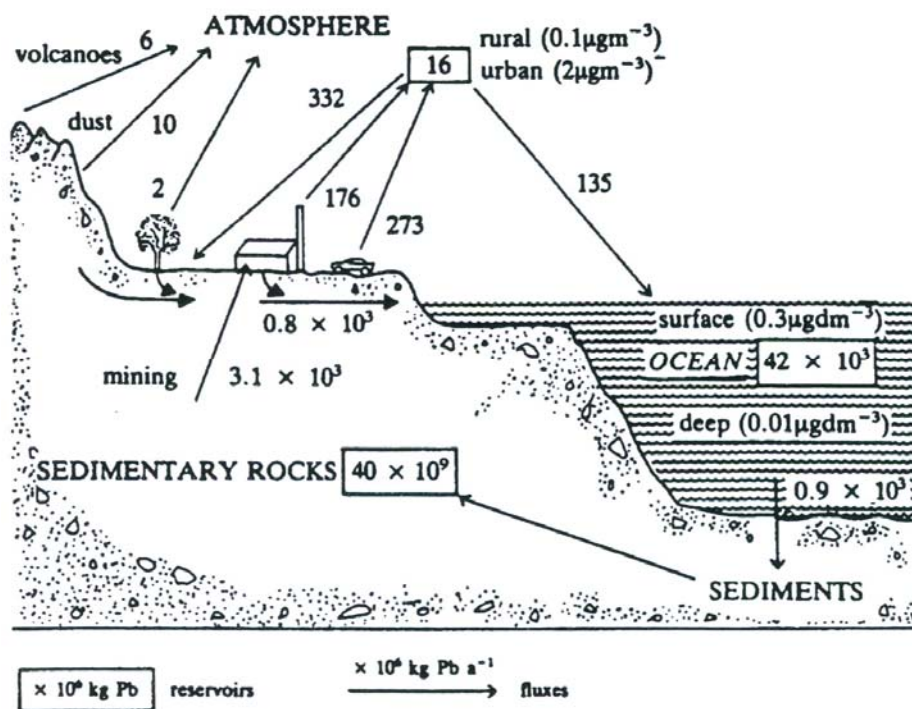
Το κάδμιο συσσωρεύεται σε πολλούς φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Οι συντελεστές βιοσυσσώρευσης του καδμίου είναι μεγάλοι και

σε ορισμένα μαλάκια ξεπερνούν τα 2000000. Ο άνθρωπος, προσλαμβάνει τις μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου από την τροφή - περίπου 50μg ανά ημέρα. Οι ποσότητες αυτές παραμένουν κατά 5% στο σώμα, ενώ αυτές που εισπνέονται παραμένουν κατά 40%. Οι καπνιστές εισπνέουν περισσότερο κάδμιο καθώς υπολογίζεται ότι ένα πακέτο τσιγάρα περιέχει 2 με 4μg. Η θανατηφόρα δόση καδμίου είναι πάνω από τα 350mg.

Η κύρια τοξική δράση του καδμίου εκδηλώνεται με την αντικατάσταση του ψευδαργύρου, ενός ιχνοστοιχείου απαραίτητου σε όλους τους οργανισμούς. Το κάδμιο συσσωρεύεται στο συκώτι και τα νεφρά όπου σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να οδηγήσει και στην καταστροφή τους. Η συσσώρευσή του αυξάνει με την ηλικία αφού ο χρόνος ημιζωής του στο σώμα είναι 20 με 30 χρόνια. Στοιχεία που βοηθούν το σώμα να αποβάλλει κάδμιο είναι το ασβέστιο και ο ψευδάργυρος, μάλιστα σε περιπτώσεις ατόμων με έλλειψη ασβεστίου οι δηλητηριάσεις από κάδμιο είναι πολύ πιο πιθανές. (Οικονομόπουλος 2001).

Μόλυβδος - Pb

Ο μόλυβδος ανήκει στα βαρέα μέταλλα. Συγκεντρώνεται κυρίως στα ορυκτά αποθέματα και αν και δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος στη φύση δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω των πολλών εφαρμογών του και φυσικά της τοξικότητάς του. Ο Ρυθμός εξαγωγής του μολύβδου από το έδαφος είναι δέκα φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό φυσικής αποσάθρωσης του εδάφους.



Σχήμα 7: Κύκλος μολύβδου (O' Neil 1993)

Η παραγωγή του μολύβδου αυξάνει συνεχώς. Η βασική του χρήση είναι για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτου καθώς και ως προσθετικό βενζίνης με τη μορφή του τετραμεθυλιούχου και του τετρααιθυλιούχου μολύβδου - εφαρμογή που τείνει να εκλείψει. Επίσης χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωμάτων, την υαλουργία, σε κράματα μετάλλων, στην παραγωγή σωληνώσεων και ως μονωτικό δεξαμενών.

Ο μόλυβδος ελευθερώνεται στο περιβάλλον από τη βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα από εκπομπές χυτηρίων και μεταλλουργικών μονάδων και την καύση του άνθρακα. Σημαντικές πηγές είναι οι κατεστραμμένες μπαταρίες, οι μολύβδινοι σωλήνες και οι καιρικές επιδράσεις πάνω σε βαφές και χρώματα που περιέχουν μόλυβδο. Κατά το παρελθόν, η σημαντικότερη πηγή που απελευθέρωσε τεράστιες ποσότητες μολύβδου στο περιβάλλον ήταν η καύση μολυβδούχου βενζίνης στους κινητήρες των αυτοκινήτων. Η διάθεση αμόλυβδης βενζίνης ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του ογδόντα στις ΗΠΑ και δέκα χρόνια αργότερα και στην τότε ΕΟΚ περιόρισε αρκετά τις εκπομπές

μέχρι την πλήρη απαγόρευση της στις αρχές του 2000 από την ΕΕ. Η χρήση μολύβδου στις βενζίνες είναι υπεύθυνη για το 80% του μολύβδου που εισήλθε στο περιβάλλον. Ο μόλυβδος αυτός εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή λεπτά διαμερισμένου σωματιδιακού υλικού διασπείρεται από τον αέρα ρυπαίνοντας έδαφος, νερά και όλη τη βιόσφαιρα. Αυτός είναι ο λόγος που η παρουσία του μολύβδου στην τροφική αλυσίδα είναι ιδιαίτερα έντονη, αν και χρησιμοποιείται λιγότερο από άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός, το νικέλιο ή το χρώμιο.

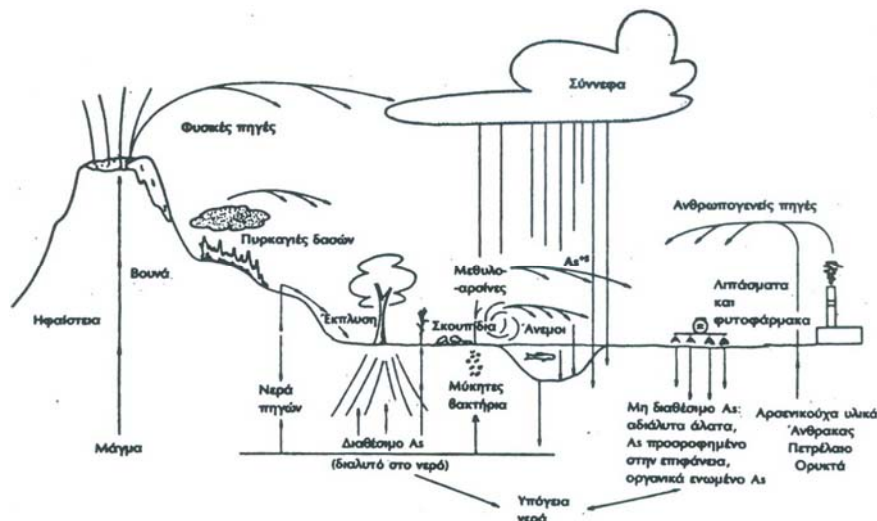
Ο μόλυβδος χρησιμοποιήθηκε κατά το παρελθόν για την κατασκευή σωλήνων νερού ύδρευσης. Η χρήση του ξεκινά ήδη από τη Ρωμαϊκή περίοδο και φτάνει μέχρι το 1950 περίπου. Ακόμα και σήμερα σε πολλά μέρη του κόσμου μεγάλα τμήματα δικτύων νερού κατασκευασμένα με μολύβδινους σωλήνες είναι σε λειτουργία. Σε περιπτώσεις που το pH του νερού είναι πάνω από 7 η συγκέντρωση μολύβδου στο νερό διατηρείται χαμηλή, με pH όμως 5 η συγκέντρωση φτάνει το 1mg/L. Το όριο της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας για το πόσιμο νερό είναι το 10μg/L και δεν είναι δυνατόν να επιτευχθούν αν έστω ένα μικρό της σωλήνωσης περιέχει μόλυβδο.

Κύριοι τρόποι μεταφοράς μολύβδου στον άνθρωπο είναι η αναπνοή και η τροφή. Ο μόλυβδος που εισέρχεται με την αναπνοή κατακρατείται κατά 15 με 40%, με το νερό κατά 30 με 50% και με τις τροφές κατά 2 με 15%. Η κατακράτηση είναι μεγαλύτερη στα παιδιά. Ο μόλυβδος που απορροφάται εισέρχεται στο αίμα και το 90% αυτού δεσμεύεται από τα ερυθρά αιμοσφαίρια με μέσο χρόνο παραμονής ενός μηνός. Από το αίμα το 15 με 50% μεταφέρεται στους ιστούς, το 15% στα οστά και το υπόλοιπο αποβάλλεται. Ο χρόνος παραμονής του στους ιστούς είναι περίπου ένας μήνας, ενώ στα οστά παραμένει για 40 έως και 90 χρόνια. Ο μόλυβδος αντιδρά έντονα με μεγάλο αριθμό μορίων όπως αμινοξέα, αιμοσφαιρίνη, διάφορα ένζυμα, RNA και DNA διαταράσσοντας πολλές μεταβολικές λειτουργίες του οργανισμού. Οι τοξικές

επιδράσεις του είναι ευρύτατες και περιλαμβάνουν παρεμπόδιση δημιουργίας αίματος, υπέρταση, βλάβες στον εγκέφαλο και τα νεφρά. Ιδιαίτερα σοβαρή είναι η επίδρασή του στον εγκέφαλο των εμβρύων καθώς και στο νευρικό σύστημα κυρίως των παιδιών. Τα κυριότερα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης είναι πονοκέφαλοι, απώλεια όρεξης, ναυτία, αναιμία. Η οξεία δηλητηρίαση προκαλεί αναισθησία, κώμα και ενδεχομένως θάνατο. (Οικονομόπουλος 2001).

Αρσενικό - As

Το αρσενικό είναι ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο. Υπάρχει στη φύση ελεύθερο αλλά περιέχεται και σε πολλά ορυκτά συνήθως θειούχα, ορυκτά χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου. Η τοξικότητά του είναι μεγάλη και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες του.



Σχήμα 8: Κύκλος Αρσενικού (Κουιμτζή 1994)

Κύρια χρήση του είναι στα γεωργικά χημικά, σχεδόν το 80%, ενώ ακολουθούν η παραγωγή υάλου και παραγωγή άλλων χημικών ενώσεων. Φυσικές πηγές του αρσενικού είναι οι ηφαιστειακές δραστηριότητες και η σήψη της φυτικής ύλης. Ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, η

χρήση γεωργικών φαρμάκων και η κατεργασία θειούχων ορυκτών. Στη γεωργία το αρσενικό χρησιμοποιείται σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις οι οποίες απορροφούνται από το έδαφος ή μεταφέρονται στα ποτάμια, τις λίμνες και τις θάλασσες.

Στον άνθρωπο, το αρσενικό συσσωρεύεται κυρίως στο συκώτι, τα νεφρά και τους πνεύμονες. Η τοξική του συμπεριφορά μοιάζει με εκείνη του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου δηλαδή εμποδίζει την δράση των ενζύμων.

(Οικονομόπουλος 2001).

Χαλκός - Cu

Ο χαλκός είναι ένα πολύ τοξικό μέταλλο, το περισσότερο τοξικό μετά τον υδράργυρο και τον άργυρο για ένα ευρύ φάσμα της θαλάσσιας ζωής κυρίως. Η παγκόσμια παραγωγή χαλκού είναι τεράστια και φτάνει τα 7,5 εκατομμύρια τόνους για διάφορες χρήσεις όπως ηλεκτρικός εξοπλισμός, κράματα, χημική κατάλυση, χρώματα για πλοία, μηκυτοκτόνα, καταπολέμηση φυκών και συντηρητικά ξυλείας. Με όλες αυτές τις χρήσεις γίνεται και η μεταφορά του στο περιβάλλον ενώ μία ακόμα πηγή είναι αστικά λύματα τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες χαλκού.

Στη θάλασσα, ο χαλκός είναι διαλυτός με τις μορφές CuCO_3 , Cu^{2+} και CuOH^+ αλλά η απομάκρυνσή του με προσρόφηση σε σωματίδια είναι εύκολη και έτσι εκτιμάται ότι το 83% του χαλκού στη θάλασσα είναι σε αυτή τη μορφή. Η συσσώρευσή του στη βιομάζα της θάλασσας είναι μεγάλη κυρίως σε ορισμένα μπαλανοειδή και στρείδια όπου ο συντελεστής συγκέντρωσης φτάνει το 7500 και η σάρκα τους μπορεί να πάρει ακόμα και πράσινο χρώμα λόγω του χαλκού. Ο κίνδυνος για δηλητηρίαση του ανθρώπου από θαλασσινά είναι μικρός κυρίως γιατί το όριο όμως της ανθρώπινης γεύσης είναι πολύ μικρό, 5 με 7,5ppm, πάνω από το οποίο η γεύση γίνεται απωθητική.

(Οικονομόπουλος 2001).

Χρώμιο - Cr

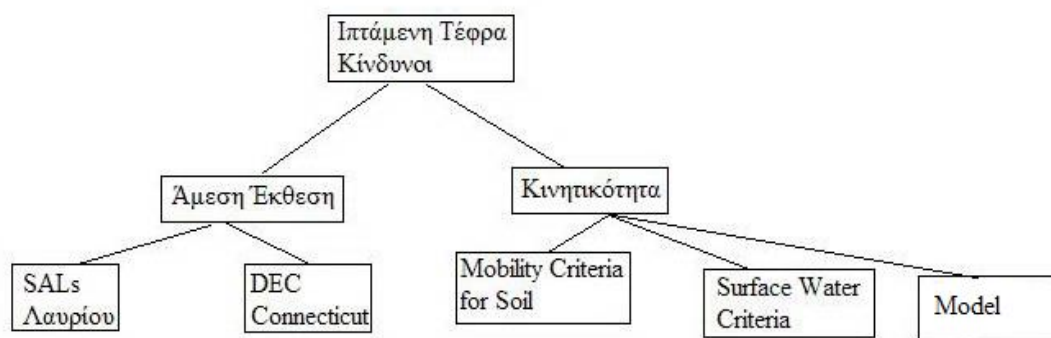
Η πιο συνηθισμένη μορφή με την οποία βρίσκεται το χρώμιο στη φύση είναι το τρισθενές κατιόν, Cr^{+3} . Στη θάλασσα βρίσκεται κυρίως με τη σταθερή μορφή του εξασθενούς ιόντος και έχει παρατηρηθεί ένα μεγάλο εύρος τοξικών δράσεων στους οργανισμούς της όπου και συσσωρεύεται. Μεγάλες ποσότητες χρωμίου καταλήγουν στο περιβάλλον από την καύση ορυκτών καυσίμων, από τα βυρσοδεψεία, τα εργοστάσια κλωστοϋφαντουργίας, επιμεταλλώσεων και τις μεταλλουργικές βιομηχανίες.

Τα φυσικά επίπεδα του χρωμίου στο έδαφος είναι υψηλά λόγω κυρίως της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του η οποία είναι και η αιτία του ότι μικρές ποσότητες καταλήγουν στα νερά. Στη θάλασσα συγκεντρώνεται κυρίως στα ιζήματα ενώ στο νερό η συγκέντρωση του δεν ξεπερνάει τα 0,36ppb. Από το ίζημα το χρώμιο δεν επαναδιαλύεται. Στην εξασθενή του μορφή το χρώμιο προκαλεί ελάττωση της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού κατά 50%. Τα ψάρια είναι σχετικά ανθεκτικά στο Cr ενώ μερικά ασπόνδυλα όχι.

(Οικονομόπουλος 2001).

Μεθοδολογία

Στο σχήμα 9 που ακολουθεί, φαίνεται ξεκάθαρα η μεθοδολογία εκτίμησης κινδύνου που ακολουθούμε. Ο κίνδυνος μπορεί να προκύψει από άμεση έκθεση ή από την κινητικότητα των στοιχείων (πιθανή εκχύλιση προς υπόγεια ύδατα). Ο κίνδυνος άμεσης έκθεσης εξετάζεται με την χρήση των κριτηρίων άμεσης έκθεσης της πολιτείας του Κονέκτικατ των ΗΠΑ (DEC Connecticut) και των ορίων αποκατάσταση εδάφους της ρυπασμένης περιοχής του Λαυρίου (SALs Λαυρίου). Ο κίνδυνος εκχύλισης εξετάζεται με τα κριτήρια κινητικότητας για το έδαφος της πολιτείας του Κονέκτικατ (Mobility Criteria for Soil), αλλά και με τα κριτήρια επιφανειακών υδάτων (Surface Water Criteria). Επιπλέον γίνεται και μοντελοποίηση της στήλης εκχύλισης.



Σχήμα 9: Σχηματική παράσταση της μεθοδολογίας εκτίμησης κινδύνου που ακολουθούμε.

Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν τα εξής πειράματα:

- Χημικές αναλύσεις προσδιορισμού κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με ICP-AES,

- Δοκιμές έκπλυσης εδάφους και μιγμάτων εδάφους τέφρας.

Δοκιμές εκχύλισης

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης μίγματος όξινου εδάφους ($\text{pH}=6,0-6,5$) με ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστά 0, 1, 2, 4 και 6%, με και χωρίς προσθήκη άμμου. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν δύο είδη πειραμάτων. Στο ένα δεν περιέχονταν άμμος στα δείγματα ενώ στο άλλο περιέχονταν.

- Πείραμα α: 100cm^3 εδάφους χωρίστηκαν σε πέντε μέρη από 20cm^3 το κάθε μέρος. Σε κάθε μέρος προστέθηκε ιπτάμενη τέφρα σε ποσότητα 0, 0,2, 0,4, 0,8 και $1,2\text{cm}^3$ αντίστοιχα. Το πρώτο δείγμα, όπως είναι εύκολα αντιληπτό, ήταν «τυφλό» περιείχε δηλαδή μόνο χώμα και όχι ιπτάμενη τέφρα. Συνολικά διηθήθηκαν σε κάθε δείγμα έξι στήλες νερού 200ml η κάθε μία, δηλαδή $1,2\text{l}$ νερό ανά δείγμα.
- Πείραμα β: Το δεύτερο πείραμα εκτελέστηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με το πρώτο, με τη διαφορά ότι στα δείγματα προστέθηκαν και 20cm^3 άμμου συνολικά ενώ η αρχική ποσότητα χώματος ήταν 80cm^3 . Έτσι σε κάθε δείγμα πέρα από χώμα (16cm^3) και το αντίστοιχο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, περιέχονταν και 4gr άμμου.

Η ανάλυση έγινε με ICP-AES.

Μεθοδολογία εκχύλισης

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις δοκιμές εκχύλισης έγιναν αναλύσεις για μεταλλικά στοιχεία. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν περιεκτικότητες στοιχείων σε διαλύματα (mg/l) συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα αυτά με την μορφή διαγραμμάτων μας δίνουν μια πρώτη εκτίμηση της κινητικότητας των στοιχείων. Εκτός αυτού, σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με κριτήρια ποιότητας υπογείων υδάτων αποκαλύπτει αμέσως την ύπαρξη ή μη πιθανών προβλημάτων.

Γνωρίζουμε ακριβώς την ποσότητα (μάζα σε gr) ιπτάμενης τέφρας που περιείχε το κάθε δείγμα ενώ φυσικά έχουμε και στη διάθεσή μας δεδομένα για τις περιεκτικότητες των στοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα (ppm ή mgr/kg) και έτσι μπορούμε να εκτιμήσουμε την μάζα του κάθε στοιχείου που περιέχεται στο κάθε δείγμα.

Μοντελοποίηση στήλης εκχύλισης

Σε μία στήλη εκχύλισης το ισοζύγιο μάζας είναι (Schnoor 1996):

$$\frac{d(V_w C_t)}{dt} = -QC,$$

όπου V_w όγκος κενών (όγκος που καταλαμβάνεται από το νερό), C_t η συνολική ποσότητα του στοιχείου που μελετάμε, Q η παροχή νερού και C η ποσότητα στοιχείου στην διαλυτή φάση. Η μεταβολή δηλαδή της ποσότητας ενός στοιχείου στη στήλη ισούται με την ποσότητα που εξέρχεται από αυτήν. Επίσης αν V ο συνολικός όγκος της στήλης και ε το πορώδες του μίγματος ισχύει $V_w = \varepsilon \cdot V$. Ακόμα, ισχύει $C_t = C_p + C$, όπου C_p η μη εκχυλισμένη ποσότητα. Επίσης στερεή φάση συνδέεται με την διαλυμένη μέσω μίας σταθεράς k_d και ισχύει: $C_p = k_d \cdot C$. Τελικά έχουμε:

$$\frac{d(V_w C_t)}{dt} = -QC \Rightarrow \frac{dC_t}{dt} = -\frac{Q}{V_w} C \Rightarrow \frac{d((1+k_d)C)}{dt} = -\frac{Q}{V_w} C \Rightarrow \frac{dC}{dt} = -\frac{Q}{V_w(1+k_d)} C$$

(Schnoor 1996).

Η λύση της εξίσωσης είναι:

$$C = C_0 e^{-\frac{Q}{V_w(1+k_d)} t}.$$

Η εξίσωση αυτή είναι εκθετική και μπορεί να αναπαραστήσει την διαδικασία εκχύλισης, παρέχοντάς μας την συγκέντρωση ενός στοιχείου στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του χρόνου. Άγνωστες παράμετροι σε εμάς είναι η C_0 (συγκέντρωση στοιχείου στην στήλη ακριβώς την στιγμή που έχει

γεμίσει πλήρως) και φυσικά η σταθερά k_d . Λογαριθμίζοντας τα δύο μέλη, η γραφική παράσταση της εξίσωσης γίνεται ευθεία γραμμή, η προσέγγιση της οποίας στα πειραματικά δεδομένα μπορεί να ελεγχθεί με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, ενώ από την ευθεία εξάγονται και οι τιμές των αγνώστων παραμέτρων. Συγκεκριμένα:

$$\ln C = \ln C_0 - \frac{Q}{V_w(1+k_d)}t \quad \text{η εξίσωση ευθείας } y = b + ax \quad \text{και φυσικά } b = \ln C_0 \quad \text{και}$$

$$a = -\frac{Q}{V_w(1+k_d)} \Leftrightarrow k_d = -\frac{Q}{aV_w} - 1. \quad \text{Επιπλέον για την αρχική } C_p \text{ ισχύει } C_p = k_d \cdot C$$

$[M/V]$ και στη συνέχεια $C_p V_w / d$ με διαστάσεις $[M/M]$.

Μεθοδολογία άμεσης έκθεσης

Όπως αναφέρθηκε ήδη, ένας πιθανός κίνδυνος από την χρήση ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό, μπορεί να προκύψει από την άμεση έκθεση του ανθρώπου σε αυτήν καθώς όπως προείπαμε περιέχει βαρέα μέταλλα και άλλα στοιχεία τα οποία μπορεί να είναι επιβλαβή. Σύμφωνα με την US EPA, για την εκτίμηση των επιπτώσεων της απ' ευθείας έκθεσης του ανθρώπου στη ρύπανση μιας περιοχής πρέπει να ληφθεί υπόψη η άμεση κατάποση του εδάφους, του νερού και των τοπικών προϊόντων, η εισπνοή αερίων και σωματιδίων καθώς και η απορρόφηση του δέρματος. Επίσης ειδικά για την περίπτωση κινδύνου από έδαφος, θεωρείται ότι μόνο το ανώτερο στρώμα του, πάχους 1,2m, συμμετέχει σε μηχανισμούς μεταφοράς που εκθέτουν άμεσα τον άνθρωπο σε βλαβερές ουσίες.

Για τον έλεγχο του κινδύνου που προκύπτει από την άμεση έκθεση ανθρώπου σε χώμα αναμεμιγμένο με ιπτάμενη τέφρα, έχουμε στην διάθεσή μας στοιχεία από τις Χημικές αναλύσεις προσδιορισμού κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, που πραγματοποίησε το ΙΓΜΕ. Οι αναλύσεις αυτές προσδιορίζουν την επί τοις εκατό περιεκτικότητα της

ιπτάμενης τέφρας σε διάφορα ορυκτά αλλά και την περιεκτικότητα σε επιμέρους μεταλλικά στοιχεία σε ppm (mg/kg). Πιο συγκεκριμένα, αποτελέσματα σε ppm έχουμε για τα εξής στοιχεία: Mn, Cr, Ni, Sr, Cu, Zn, Pb, Co, Li, Mo.

Για την εκτίμηση της κατάστασης της τέφρας και του κινδύνου που μπορεί να προκύψει από άμεση έκθεση του ανθρώπου σε αυτήν οι περιεκτικότητές της σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία πρέπει να συγκριθούν με πρότυπες περιεκτικότητες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν σαν όρια πέρα από τα οποία η χρήση της τέφρας θα θεωρείται ότι παράγει κινδύνους. Τέτοια κριτήρια κινδύνου υπάρχουν έτοιμα στην βιβλιογραφία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Δημιουργήθηκαν με στόχο την απλοποίηση της διαδικασίας ελέγχου ρύπανσης των περιοχών από αρμόδιους φορείς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA) ή ακόμα και από μεμονωμένες πολιτείες. Έχουν συνήθως νομική ισχύ στις περιοχές επιρροής των εκάστοτε οργανισμών αλλά η αξία τους ως εργαλεία ελέγχου ρύπανσης και εκτίμησης κινδύνου μπορεί να είναι καθολική και παγκόσμια. Εκτός αυτού, μεθοδολογίες από τις οποίες προέκυψαν αυτά τα κριτήρια είναι διαθέσιμες στην επιστημονική κοινότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να εξαχθούν νέα κριτήρια τα οποία θα λαμβάνουν υπόψη τους τοπικούς παράγοντες και θα είναι καλύτερα προσαρμοσμένα στις ιδιαιτερότητες της κάθε περίπτωσης.

Για την μελέτη της δικής μας περίπτωσης θα λάβουμε υπόψη μας τα κριτήρια άμεσης έκθεσης σε ρυπασμένο έδαφος που έχει θεσπίσει η πολιτεία του Κονέκτικατ των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής. Η επιλογή των συγκεκριμένων κριτηρίων έγινε λόγω της εύκολης πρόσβασης που υπάρχει σε αυτά αλλά και στην μεθοδολογία από την οποία προέκυψαν, από πηγές στο διαδίκτυο. Θα πρέπει να επισημάνουμε επίσης ότι σύμφωνα με τον ομοσπονδιακό νόμο των Ηνωμένων Πολιτειών, οι πολιτείες έχουν δικαίωμα

να Θεσπίσουν δικά τους κριτήρια προστασίας περιβάλλοντος προκειμένου να διασφαλίσουν την υγεία των πολιτών τους, με την προϋπόθεση όμως ότι αυτά τα κριτήρια θα είναι αυστηρότερα ή τουλάχιστον ίσης αυστηρότητας με τα κριτήρια της US EPA (Cooper - Alley 2002). Μπορούμε επομένως να είμαστε βέβαιοι ότι τα κριτήρια αυτά δεν είναι ελαστικότερα από τα ομοσπονδιακά. Τέλος να αναφέρουμε ότι τα κριτήρια αυτά προβλέπουν το όριο κινδύνου διαφορετικά για κατοικημένες και βιομηχανικές περιοχές λαμβάνοντας υπόψη τον διαφορετικό χρόνο έκθεσης του ανθρώπου στην ρύπανση σε κάθε περιοχή.

Μεθοδολογία της EPA εφαρμόστηκε και στο Περιβαλλοντικό Σχέδιο Διαχείρισης για την Αποκατάσταση του Εδάφους στην Αστική Περιοχή του Λαυρίου, μιας περιοχής με ιδιαίτερα επιβαρημένο έδαφος σε μεταλλικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Καθάρα για λόγους σύγκρισης, τα κριτήρια που προέκυψαν από αυτήν την μελέτη, θα αναφερθούν.

Όπως προαναφέραμε, τα κριτήρια άμεσης έκθεσης της πολιτείας του Κονέκτικατ διαχωρίζουν τις περιοχές σε αστικές και βιομηχανικές και δίνουν διαφορετικά όρια ασφαλείας. Αυτό συμβαίνει με όλα τα κριτήρια όλων των φορέων παγκοσμίως μιας και είναι προφανές ότι η έκθεση των ανθρώπων στις αστικές περιοχές θα είναι μεγαλύτερη άρα μεγαλύτερη είναι και η ανάγκη προστασίας τους. Από την άλλη όμως θα ήταν οικονομικά ασύμφορη η εφαρμογή των αυστηρών αστικών κριτηρίων σε βιομηχανικές και εμπορικές περιοχές όπου η υγεία των εργαζομένων μπορεί να διασφαλιστεί με λιγότερο αυστηρά όρια. Στην περίπτωση της χρήσης ιπτάμενης τέφρας ως βελτιωτικό εδάφους ερχόμαστε αντιμέτωποι με μία περίπτωση λίγο διαφορετική από αυτές που προβλέπουν τα κριτήρια καθώς δεν υπάρχει κριτήριο άμεσα εφαρμόσιμο σε αγροτικές περιοχές. Παράγοντες όπως ο χρόνος και η συχνότητα έκθεσης του αγρότη σε εμπλουτισμένο έδαφος πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την εφαρμογή της μεθοδολογίας που θα μας δώσει τα κριτήρια

άμεσης έκθεσης. Φυσικά τα κριτήρια αυτά δεν μπορεί παρά να είναι ελαστικότερα από αυτά των κατοικημένων περιοχών οπότε εάν καλύπτονται αυτά μπορούμε να είμαστε ακόμα περισσότερο βέβαιοι για την έλλειψη κινδύνου από την εφαρμογή της τέφρας σε καλλιεργήσιμο έδαφος.

Τέλος πριν συνεχίσουμε πρέπει να τονίσουμε την ασυμβατότητα που υπάρχει ανάμεσα στην εκτίμηση κινδύνου από την χρήση ιπτάμενης τέφρας ως βελτιωτικού εδάφους και των κριτηρίων που χρησιμοποιούμε για να το επιτύχουμε αυτό και να εξηγήσουμε γιατί αυτό δεν μπορεί να σταθεί εμπόδιο στην συνέχιση της εκτίμησης. Πράγματι στην περίπτωση μας επιθυμούμε να εκτιμήσουμε κίνδυνο από εφαρμογή τέφρας στο έδαφος, ενώ τα κριτήρια μας αφορούν κινδύνους από ρυπασμένο έδαφος. Αυτό που δεν θα πρέπει να παραβλέψουμε όμως είναι ότι και στην περίπτωση της εφαρμογής τέφρας στο έδαφος καταλήγουμε να έχουμε έδαφος μιας περιοχής το οποίο τεχνητά επιβαρύνθηκε με βαρέα μέταλλα και επικίνδυνα στοιχεία, έστω και αν αρχικά δεν ήταν αυτός ο σκοπός. Αν θεωρηθεί το έδαφος που προκύπτει ως ρυπασμένο, τότε η ασυμβατότητα με τα κριτήρια αίρεται και μπορεί να χρησιμοποιηθούν ελεύθερα για την εκτίμηση κινδύνου.

Μεθοδολογία ορισμού ορίων λήψης μέτρων (SALs) Λαυρίου

Η θέσπιση ορίων λήψης μέτρων SALs για τα ρυπασμένα εδάφη της περιοχής του Λαυρίου έγινε με τη χρήση της μεθοδολογίας που επιβάλλει η υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USA EPA 1996). Η EPA έχει αναπτύξει συγκεκριμένες εξισώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η επιλογή αυτής της μεθόδου έγινε γιατί: είναι δημοσιευμένη, είναι βασισμένη στην επικινδυνότητα, είναι παρόμοια με την Ευρωπαϊκή, υπάρχει πρόσβαση στις πληροφορίες μέσω διαδικτύου, μπορεί να εφαρμοστεί για συγκεκριμένες τοποθεσίες, ενημερώνεται διαρκώς με νέα στοιχεία.

Η μεθοδολογία διαχωρίζει τα στοιχεία σε καρκινογόνα και μη-καρκινογόνα. Στα καρκινογόνα κατατάσσονται το As και το Be ενώ τα υπόλοιπα θεωρούνται μη-καρκινογόνα. Για τα καρκινογόνα στοιχεία αποδεκτή επικινδυνότητα θεωρείται του ενός στο εκατομμύριο (10^{-6} , δηλαδή ένα πρόσθετο κρούσμα καρκίνου στο εκατομμύριο) ενώ για τα υπόλοιπα θεωρείται δείκτης επικινδυνότητας 1. Η εξίσωση λαμβάνει υπόψη της κατάποση και εισπνοή σωματιδίων. Η απορρόφηση μέσω δέρματος δεν ελήφθη υπόψη λόγω έλλειψης διαθέσιμων στοιχείων. Για την δημιουργία των SALs για Βιομηχανικά/Εμπορικά εδάφη χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις εκτίμησης κινδύνου της πολιτείας του Κονέκτικατ. Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις του γεωχημικού υποβάθρου (geochemical background - φυσική συγκέντρωση ενός στοιχείου στο έδαφος μιας περιοχής) ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από τα υπολογιζόμενα επίπεδα, τότε χρησιμοποιούνται οι τιμές υποβάθρου, ορίζονται δηλαδή ως SALs οι τιμές υποβάθρου. Αυτή η πρακτική εφαρμόστηκε στα στοιχεία As, Be και Cr. Μία ακόμα εξαίρεση έγινε για τον Pb οι τιμές των SALs για τον οποίο βασίστηκαν σε διαιτητικές μελέτες (US EPA 1996).

(Νικολαΐδης κ.ά.)

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για κατάποση μη καρκινογόνων ρύπων στα αστικά εδάφη

$$ScreeningLevel(mg/kg) = \frac{THQ \cdot BW \cdot AT \cdot 365 d/yr}{1/RfD_0 \cdot 10^{-6} kg/mg \cdot EF \cdot ED \cdot IR}$$

Screening Level: όριο λήψης μέτρων (mg/kg),

THQ: λόγος ορίου επικινδυνότητας (χωρίς μονάδες) = 1,

BW: βάρος σώματος (kg) = 15,

AT: μέση χρονική διάρκεια (yr) = 6,

RfD₀: ημερήσια δόση αναφοράς διά της τροφής (mg/kg-d) = ανάλογα το στοιχείο,

EF: συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 350,

ED: διάρκεια έκθεσης (yr) = 6,

IR: αναλογία κατάποσης εδάφους (mg/d) = 200

(USA EPA 1996).

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για κατάποση καρκινογόνων ρύπων στα αστικά εδάφη

$$ScreeningLevel(mg/kg) = \frac{TR \cdot AT \cdot 365 d/yr}{SF_0 \cdot 10^{-6} kg/mg \cdot EF \cdot IF_{soil/adj}} ,$$

Screening Level: όριο λήψης μέτρων (mg/kg),

TR: όριο επικινδυνότητας για καρκίνο (χωρίς μονάδες) = 10^{-6} ,

AT: μέση χρονική διάρκεια (yr) = 70,

SF₀: παράγοντας κλίσης ημερήσιας δόσης διά της τροφής (mg/kg-d)⁻¹ = ανάλογα το στοιχείο,

EF: συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 350,

ED: διάρκεια έκθεσης (yr) = 6,

IF_{soil/adj}: παράγοντας κατάποσης εδάφους προσαρμοσμένος ανάλογα με την ηλικία (mg-yr/kg-d) = 114

(USA EPA 1996).

Εξίσωση για τον υπολογισμό του IF_{soil/adj}

$$IF_{soil/adj}(mg-yr/kg-d) = \frac{IR_{soil/age1-6} \cdot ED_{age1-6}}{BW_{age1-6}} + \frac{IR_{soil/age7-31} \cdot ED_{age7-31}}{BW_{age7-31}} ,$$

IR_{soil/age1-6}: αναλογία κατάποσης εδάφους παιδιών ηλικίας ενός έως έξι ετών (mg/d) = 200,

ED_{age1-6} : χρονική διάρκεια έκθεσης ηλικιών ενός έως έξι ετών (yr) = 6,
 BW_{age1-6} : μέσο βάρος σώματος των ηλικιών ενός έως έξι ετών (kg) = 15,
 $IR_{soil/age7-31}$: αναλογία κατάποσης εδάφους παιδιών και ενηλίκων ηλικίας επτά έως τριανταενός ετών (mg/d) = 100,
 $ED_{age7-31}$: χρονική διάρκεια έκθεσης ηλικιών επτά έως τριανταενός ετών (yr) = 24,
 $BW_{age7-31}$: μέσο βάρος σώματος των ηλικιών επτά έως τριανταενός ετών (kg) = 70
 (USA EPA 1996).

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για κατάποση μη καρκινογόνων ρύπων στα βιομηχανικά/εμπορικά εδάφη

$$ScreeningLevel(mg/kg) = \frac{THQ \cdot BW \cdot AT \cdot 365 d/yr}{1/RfD_0 \cdot 10^{-6} kg/mg \cdot EF \cdot ED \cdot IR}$$

$Screening Level$: όριο λήψης μέτρων (mg/kg),
 THQ : λόγος ορίου επικινδυνότητας (χωρίς μονάδες) = 1,
 BW : βάρος σώματος (kg) = 70,
 AT : μέση χρονική διάρκεια (yr) = 25,
 RfD_0 : ημερήσια δόση αναφοράς διά της τροφής (mg/kg-d) = ανάλογα το στοιχείο,
 EF : συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 250,
 ED : διάρκεια έκθεσης (yr) = 25,
 IR : αναλογία κατάποσης εδάφους (mg/d) = 50
 (USA EPA 1996).

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για κατάποση καρκινογόνων ρύπων στα βιομηχανικά/εμπορικά εδάφη

$$ScreeningLevel(mg/kg) = \frac{TR \cdot AT \cdot BW \cdot 365 d/yr}{SF_0 \cdot 10^{-6} kg/mg \cdot IR \cdot ED \cdot EF}$$

Screening Level: όριο λήψης μέτρων (mg/kg),

TR: όριο επικινδυνότητας για καρκίνο (χωρίς μονάδες) = 10^{-6} ,

AT: μέση χρονική διάρκεια (yr) = 70,

SF₀: παράγοντας κλίσης ημερήσιας δόσης διά της τροφής (mg/kg-d)⁻¹ = ανάλογα το στοιχείο,

EF: συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 250,

IR: αναλογία κατάποσης εδάφους (mg/d) = 50,

ED: διάρκεια έκθεσης (yr) = 25,

BW: βάρος σώματος (kg) = 70

(USA EPA 1996).

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για εισπνοή μη καρκινογόνων ρύπων στα αστικά εδάφη

$$ParticulateScreeningLevel(mg/kg) = \frac{THQ \cdot AT \cdot 365 d/yr}{1/RfC \cdot EF \cdot ED \cdot 1/PEF}$$

Particulate Screening Level: όριο λήψης μέτρων για σωματίδια (mg/kg),

THQ: λόγος ορίου επικινδυνότητας (χωρίς μονάδες) = 1,

AT: μέση χρονική διάρκεια σε έτη (yr) = 70,

RfC: ημερήσια δόση αναφοράς δια της εισπνοής (mg/m³) = ανάλογα το στοιχείο,

EF: συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 350,

ED: διάρκεια έκθεσης (yr) = 30,

PEF: παράγοντας εκπομπής σωματιδίων (m³/kg) = $0,66 \cdot 10^9$,

(USA EPA 1996).

Εξίσωση ορίων λήψης μέτρων για εισπνοή καρκινογόνων ρύπων στα αστικά εδάφη

$$ParticulateScreeningLevel(mg/kg) = \frac{TR \cdot AT \cdot 365 d/yr}{URF \cdot 1000 \mu g/mg \cdot (1/PEF) \cdot ED \cdot EF},$$

Particulate Screening Level: όριο λήψης μέτρων για σωματίδια (mg/kg),

TR: όριο επικινδυνότητας για καρκίνο (χωρίς μονάδες) = 10^{-6} ,

AT: μέση χρονική διάρκεια σε έτη (yr) = 70,

URF: μοναδιαίος παράγοντας επικινδυνότητας για την εισπνοή ($\mu g/m^3$)⁻¹ = ανάλογα το στοιχείο,

EF: συχνότητα έκθεσης (d/yr) = 350,

ED: διάρκεια έκθεσης (yr) = 30,

PEF: παράγοντας εκπομπής σωματιδίων (m^3/kg) = $0,66 \cdot 10^9$,

(USA EPA 1996).

Εξίσωση για τον υπολογισμό του PEF

$$PEF(m^3/kg) = \frac{Q/C \cdot 3600 s/hr}{0,036 \cdot (1-V) \cdot (U_m/U_t)^3 \cdot F(x)},$$

PEF: παράγοντας εκπομπής σωματιδίων (m^3/kg),

Q/C: το αντίστροφο της συγκέντρωσης στο κέντρο τετράγωνης πηγής ($g/m^2 \cdot s$ per kg/m^3) = 90,8,

V: το ποσοστό της φυτοκάλυψης = 0,

U_m: μέση ετήσια ταχύτητα ανέμου (m/s) = 4,96,

U_t: ισοδύναμη τιμή κατωφλίου της ταχύτητας του ανέμου στα 7m (m/s) = 11,32,

F(x): συνάρτηση εξαρτώμενη από το λόγο U_m/U_t προερχόμενο από την εργασία των Cawherd et. Al. (1985) (χωρίς μονάδες) = 0,194,

(USA EPA 1996).

Μεθοδολογία ορισμού κριτηρίων άμεσης έκθεσης (DECs) πολιτείας Κονέκτικατ

Η μεθοδολογία που ακολουθεί χρησιμοποιήθηκε από τους αρμόδιους φορείς της πολιτείας του Κονέκτικατ για τον ορισμό κριτηρίων άμεσης έκθεσης. Η μεθοδολογία χωρίζει τις περιοχές σε αστικές και βιομηχανικές/εμπορικές και τα στοιχεία σε καρκινογόνα και μη-καρκινογόνα.

Εξίσωση υπολογισμού DEC για αστικές περιοχές

Καρκινογόνα:

$$DEC_{RB} = \left[\frac{Risk}{CSF} \right] \times \left[\frac{BW_C \times AT}{IR_C \times ED_C \times EF \times CF} + \frac{BW_A \times AT}{IR_A \times ED_A \times EF \times CF} \right],$$

Μη-καρκινογόνα:

$$DEC_{RB} = [RFD \times HI] \times \left[\frac{BW_C \times AT_C}{IR_C \times ED_C \times EF \times CF} + \frac{BW_A \times AT}{IR_A \times ED_A \times EF \times CF} \right],$$

DEC_{RB} : κριτήριο άμεσης έκθεσης (mg/kg),

Risk: όριο επικινδυνότητας για καρκίνο (χωρίς μονάδες) = 10^{-6} ,

HI: δείκτης κινδύνου για μη-καρκινογόνα (χωρίς μονάδες) = 1,

CSF: παράγοντας κλίσης ημερήσιας δόσης καρκινογενούς ((mg/kg-day)⁻¹) = ανάλογα το στοιχείο,

RFD: ημερήσια δόση αναφοράς (mg/kg-d) = ανάλογα το στοιχείο,

IR_C : ρυθμός κατάποσης εδάφους για παιδιά (mg/day) = 200,

IR_A : ρυθμός κατάποσης εδάφους για ενήλικες (mg/day) = 100,

EF: συχνότητα έκθεσης (days/year) = 365,

ED_C : διάρκεια έκθεσης για παιδιά (years) = 6,

ED_A : διάρκεια έκθεσης για ενήλικες (years) = 24,

CF: παράγοντας μετατροπής μονάδων (kg/mg) = 0,000001,

BW_C : βάρος σώματος για παιδιά (kg) = 15,

BW_A : βάρος σώματος για ενήλικες (kg) = 70,

AT: μέση χρονική διάρκεια σε έτη για καρκινογενή (days) = 25550,

AT_C : μέση χρονική διάρκεια σε έτη για μη-καρκινογενή για παιδιά (days) = 2190,

AT_A : μέση χρονική διάρκεια σε έτη για μη-καρκινογενή για ενήλικες (days) = 8760.

Εξίσωση υπολογισμού DEC για βιομηχανικές/εμπορικές περιοχές

Καρκινογόνα:

$$DEC_{RB} = \left[\frac{Risk}{CSF} \right] \times \left[\frac{BW \times AT}{IR \times ED \times EF \times CF} \right],$$

Μη-καρκινογόνα:

$$DEC_{RB} = [RFD \times HI] \times \left[\frac{BW \times AT}{IR \times ED \times EF \times CF} \right].$$

Αποτελέσματα

Αποτελέσματα άμεσης έκθεσης

Όπως ήδη αναφέραμε, ελήφθησαν δείγματα ιπτάμενης τέφρας και πραγματοποιήθηκαν χημικά αναλύσεις σε αυτά. Στον πίνακα 9 που ακολουθεί αναφέρονται οι μέσες τιμές, μέγιστες τιμές και η τυπική απόκλιση των στοιχείων για όλα τα δείγματα και όλους τους ΑΗΣ.

Πίνακας 9: Μέσες τιμές, μέγιστες τιμές και τυπική απόκλιση στοιχείων στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας όλων των ΑΗΣ.

Στοιχείο	Μέση τιμή (ppm)	Μέγιστη τιμή (ppm)	Τυπική απόκλιση
Mn	41,0	80	14,0
Cr	26,8	50	8,1
Ni	34,3	300	31,0
Cu	66,1	108	23,9
Zn	57,5	170	21,3
Pb	97,0	320	61,8
Co	21,3	33	8,4
Li	25,9	93	23,2

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι σχετικά χαμηλές, όπως παρατηρούμε και κάνοντας φυσικά τη σύγκρισή τους τόσο με τα κριτήρια έκθεσης σε ρυπασμένο έδαφος της πολιτείας του Κονέκτικατ των Η.Π.Α. (Direct Exposure Criteria for Soil - Appendix A to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies και State of Connecticut Department of Environmental Protection Comprehensive List of Approved Additional Polluting Substances Criteria and Alternative Criteria) όσο και με τα όρια λήψης μέτρων (SALs) για την αποκατάσταση εδάφους στο Δήμο Λαυρίου (Περιβαλλοντικό σχέδιο διαχείρισης για την αποκατάσταση του εδάφους στην αστική περιοχή του

Λαυρίου, LIFE Programme Contract No.: 93/GR/A14/GR/4576, τόμος 4, πίνακας B2). Στον πίνακα 10 αναφέρονται όλα τα παραπάνω όρια.

Πίνακας 10: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ και κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου.

Στοιχείο	DEC Connecticut (ppm)		SALs Λαυρίου (ppm)	
	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	1400	-	-	-
Cr	100	100	140	140
Ni	1400	7500	1500	40000
Cu	2500	76000	2300	60000
Zn	20000	610000	20000	610000
Pb	500	1000	500	1000
Co	70	-	-	-
Li	136	4100	-	-

Από την μελέτη των δύο πινάκων γίνεται φανερό ότι οι τιμές ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ πιο κάτω από τα όρια που θέτουν οι επίσημοι φορείς. Αυτό που είναι χαρακτηριστικό επίσης είναι ότι πολύ κάτω από τα όρια βρίσκονται όχι μόνο οι μέσες τιμές αλλά και όλες οι μέγιστες ενώ περισσότερο από όλες προσεγγίζουν τα όρια οι μέγιστες των Cr (τιμή στο 50% του ορίου), Pb (64%), Co (47%), Li (68%). Όλες οι μέγιστες των υπολοίπων στοιχείων είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερες από τα όρια.

Κλείνοντας τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων να θυμίσουμε ότι οι τιμές των ιχνοστοιχείων αναφέρονται σε καθαρή ιπτάμενη τέφρα. Η περίπτωση της χρήσης ως εδαφοβελτιωτικό σημαίνει προφανώς την ανάμιξή της με καλλιεργήσιμο έδαφος σε σχετικά μικρά ποσοστά (όχι πάνω από 10%). Στην περίπτωση αυτή η ούτως ή άλλως χαμηλή (δηλαδή εντός ορίων) περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία αναμένεται να μειωθεί κι άλλο στο συνολικό μίγμα εδάφους-τέφρας. Μπορούμε επομένως να είμαστε ακόμα πιο βέβαιοι ότι

η ιπτάμενη τέφρα δεν θα αποτελέσει κίνδυνο για την υγεία μέσω άμεσης έκθεσης.

Εκτός από τα δεδομένα αυτά, έχουμε στη διάθεσή μας στοιχεία και από άλλες μελέτες (Γερούκη κ.α. 2001, Georgakopoulos et.al. 2002, Georgakopoulos 2003). Αναλυτικός πίνακας με αυτά τα στοιχεία αλλά και βιβλιογραφικά δεδομένα για τέφρες άλλων χωρών (Swaine 1990, Swaine and Goodarzi 1997) υπάρχει στο παράρτημα. Στον πίνακα 11 που ακολουθεί παραθέτουμε τα εύρη τιμών για διάφορα ιχνοστοιχεία σε ελληνικές ιπτάμενες τέφρες καθώς και τα κριτήρια (DEC Connecticut και SALs Λαυρίου) όπως χρησιμοποιήθηκαν και στις προηγούμενες παραγράφους.

Πίνακας 11: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ, κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου και δεδομένα σύστασης ιπτάμενης τέφρας από παλαιότερες μελέτες.

Στοιχείο	ppm		DEC Connecticut (ppm)		SALs Λαυρίου (ppm)	
	min	max	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	32	552	1400	-	-	-
Cr	22	460	100	100	140	140
Ni	14	457	1400	7500	1500	40000
Cu	15	107	2500	76000	2300	60000
Zn	44	339	20000	610000	20000	610000
Pb	11	184	500	1000	500	1000
Co	11	44	70	-	-	-
Li	7	100	136	4100	-	-
As	15	29	10	10	25	25
Ba	187	503	4700	140000	5500	140000
Be	0,19	2	2	2	2	2
Cd	-	2	34	1000	40	1000
Hg	0,07	0,9	20	610	20	600
Sb	0,6	2	27	8200	30	800
Se	6	13	340	1000	-	-
Sn	0,6	2	2000	2000	-	-
V	117	275	470	140000	550	140000

Από την σύγκριση των τιμών των παλαιότερων μελετών με τα δεδομένα που αναλύονται σε αυτήν την εργασία παρατηρούμε μερικές έντονες αποκλίσεις σε ορισμένα στοιχεία όπως το Mn (41ppm, 80ppm) και το Cr (27ppm, 50ppm) - στις παρενθέσεις μέσες και μέγιστές τιμές της μελέτης μας. Στα υπόλοιπα στοιχεία σημαντικές διαφορές δεν παρατηρούνται και οι μελέτες φαίνεται να συμφωνούν.

Παρατηρούμε στον πίνακα ότι οι τιμές του χρωμίου κυμαίνονται από 22 έως 460 ppm τη στιγμή που τα όρια ασφαλείας είναι 100 ppm για τις περιοχές κατοικίας και 140 ppm για τις βιομηχανικές και εμπορικές περιοχές. Οι τιμές του αρσενικού από την άλλη, κυμαίνονται από 15 ppm έως 29 ppm ενώ τα όρια ασφαλείας του Κονέκτικατ είναι 10 ppm και του Λαυρίου

25 ppm, δηλαδή ακόμα και η ελάχιστη τιμή ξεπερνά το όριο ασφαλείας του Κονέκτικατ. Φυσικά και σε αυτές τις περιπτώσεις οφείλουμε να τονίσουμε ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό συνεπάγεται ανάμιξη μικρού ποσοστού της με καλλιεργήσιμο έδαφος επομένως πρέπει να αναμένουμε μείωση των προερχόμενων από την τέφρα στοιχείων στο μίγμα κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Ακόμα δηλαδή και στην ακραία περίπτωση της ανάμιξης 10% ιπτάμενης τέφρας (η ανάμιξη συνήθως θα γίνεται σε πολύ μικρότερο ποσοστό) περιεκτικότητας 460 ppm σε χρώμιο, αναμένεται το τελικό μίγμα να έχει δέκα φορές μειωμένη περιεκτικότητα σε χρώμιο, κάνοντας φυσικά την λογική και ρεαλιστική παραδοχή ότι το χώμα δεν είναι ούτε από τη φύση του, ούτε από τον άνθρωπο, ιδιαίτερα επιβαρημένο με χρώμιο.

Χημικές αναλύσεις δεν έγιναν μόνο για την ιπτάμενη τέφρα, αλλά και για την υγρή. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ιχνοστοιχείων της υγρής τέφρας δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτά της ιπτάμενης. Ορισμένα στοιχεία είναι ανεβασμένα, ορισμένα άλλα εμφανίζονται να έχουν μικρότερες τιμές ενώ όλα κινούνται στην ίδια τάξη μεγέθους. Στον πίνακα 12 που ακολουθεί αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα σε αντιπαράθεση με τα DEC Connecticut και τα SALs Λαυρίου. Και σε αυτήν την περίπτωση τόσο οι μέσες τιμές όσο και οι μέγιστες είναι αρκετά μικρότερες από τα όρια των φορέων που αναφέραμε, κατά συνέπεια προτείνεται ότι η εφαρμογή της στο έδαφος, εφόσον αυτό κρίνεται απαραίτητο και ωφέλιμο, δεν ενέχει κινδύνους άμεσης έκθεσης.

Πίνακας 12: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ, κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου και δεδομένα σύστασης υγρής τέφρας.

Στοιχείο	ppm			DEC Connecticut (ppm)		SALs Λαυρίου (ppm)	
	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή	Τυπική απόκλιση	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	22,6	35	6,9	1400	-	-	-
Cr	35,1	75	13,2	100	100	140	140
Ni	46,0	88	14,8	1400	7500	1500	40000
Cu	32,6	48	7,0	2500	76000	2300	60000
Pb	31,2	67	8,0	500	1000	500	1000
Zn	58,9	74	8,9	20000	610000	20000	610000
Co	24,1	38	5,8	70	-	-	-
Li	9,8	14	2,6	136	4100	-	-

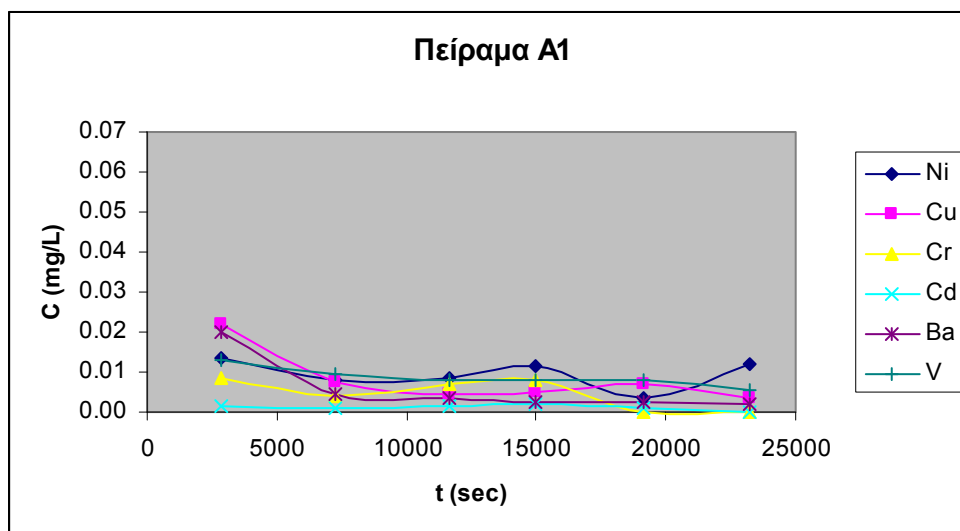
Παρατηρούμε και εδώ ότι μόνο οι τιμές του χρωμίου και του κοβαλτίου προσεγγίζουν ως τάξεις μεγέθους τα αντίστοιχα όρια αν και σε κάθε περίπτωση δεν τα ξεπερνούν. Λαμβάνοντας και εδώ υπόψη μας το γεγονός της ανάμιξης της υγρής τέφρας με καλλιεργήσιμο έδαφος για εφαρμογή στους αγρούς, γεγονός που θα μειώσει περαιτέρω την επίδραση της τέφρας μπορούμε να πούμε ότι κίνδυνοι άμεσης έκθεσης δεν υπάρχουν.

Συμπέρασμα άμεσης έκθεσης

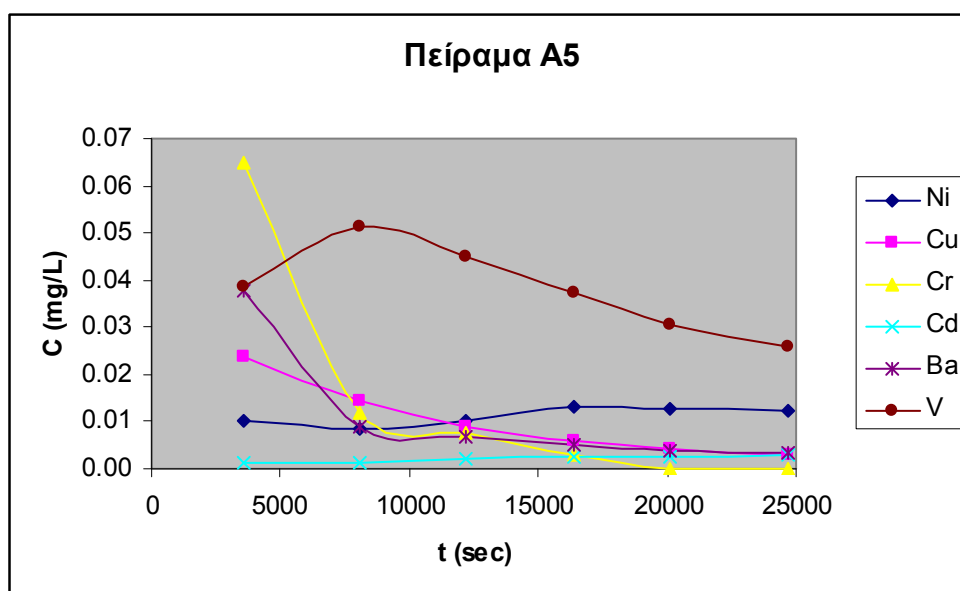
Συμπερασματικά αναφέρουμε ότι οι τιμές των ιχνοστοιχείων τόσο για ιπτάμενη όσο και υγρή τέφρα είναι εντός επιτρεπόμενων ορίων και δεν φαίνεται να υπάρχει πρόβλημα άμεσης έκθεσης. Ακόμα και για την περίπτωση των Cr, As και Be για τα οποία εντοπίσαμε υπερβάσεις ορίων στην βιβλιογραφία (όχι στα πειράματα της μελέτης), έχουμε να τονίσουμε ότι οι υπερβάσεις στην πράξη θα αμβλύνονται έως και θα εξαλείφονται καθώς σε περίπτωση εφαρμογής τέφρας σε γεωργικές καλλιέργειες σπάνια θα υπερβαίνει το 5% ενώ είναι σχεδόν απίθανο να φτάσει και το 10% ακόμα.

Αποτελέσματα εκχύλισης

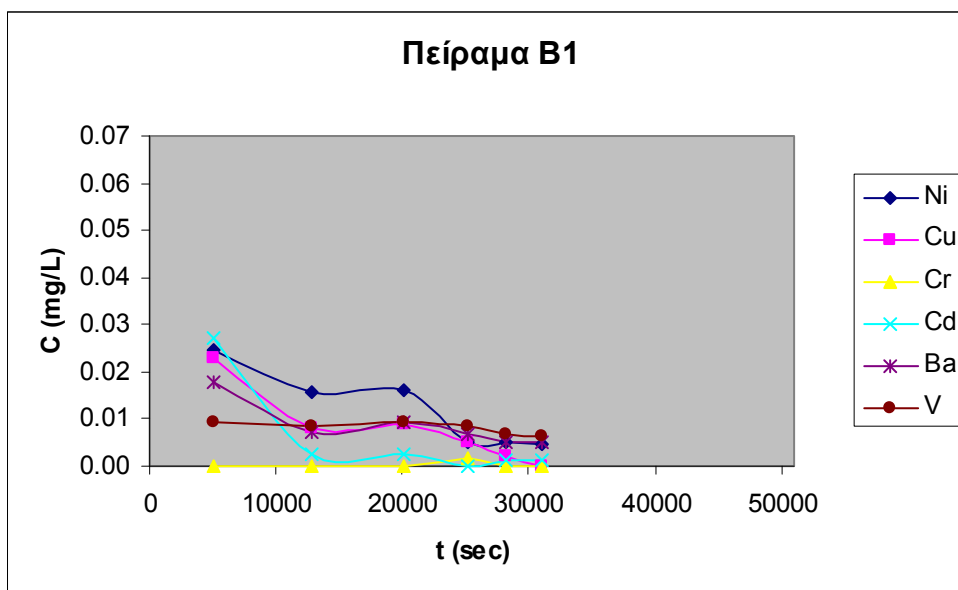
Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Αναλύθηκαν μίγματα όξινου εδάφους (pH 6 με 6,5) και ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστό 0%, 1%, 2%, 4%, 6% με και χωρίς προσθήκη άμμου 20%. Στα αποστάγματα έγιναν αναλύσεις για 27 στοιχεία (Pb, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Li, Mg, Mo, K, Se, Sr, Tl, Ti, V, Na, Sb) ενώ φυσικά σημειώθηκαν και οι χρόνοι που απαιτήθηκαν προκειμένου να επιτευχθούν τα βήματα της απόσταξης. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι πολλά στοιχεία είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης (0,001mg/l) σε πολλές περιπτώσεις. Τα στοιχεία αυτά είναι: Pb, Zn, Mn, As, Be, Bi, B, Co, Li, Mo, Se, Tl, Ti και Sb. Από τα υπόλοιπα που μένουν ορισμένα θεωρούνται ως απαραίτητα συστατικά του εδάφους, άφθονα στη φύση και επομένως μη επικίνδυνα για την υγεία ούτε μέσω άμεσης έκθεσης ούτε μέσω κινητικότητας και γι' αυτό άλλωστε δεν δίνονται όρια κινητικότητας από την πολιτεία του Κονέκτικατ. Αυτά είναι ο Fe, το Al, το Ca, το Mg, το K, το Sr και το Na. Τα υπόλοιπα έξι που μένουν να μας απασχολήσουν, για την ώρα, είναι το Ni, ο Cu, το Cr, το Cd, το Ba και το V. Ακολουθούν τα διαγράμματα 1, 2, 3 και 4 με τα αποτελέσματα αυτών των στοιχείων.



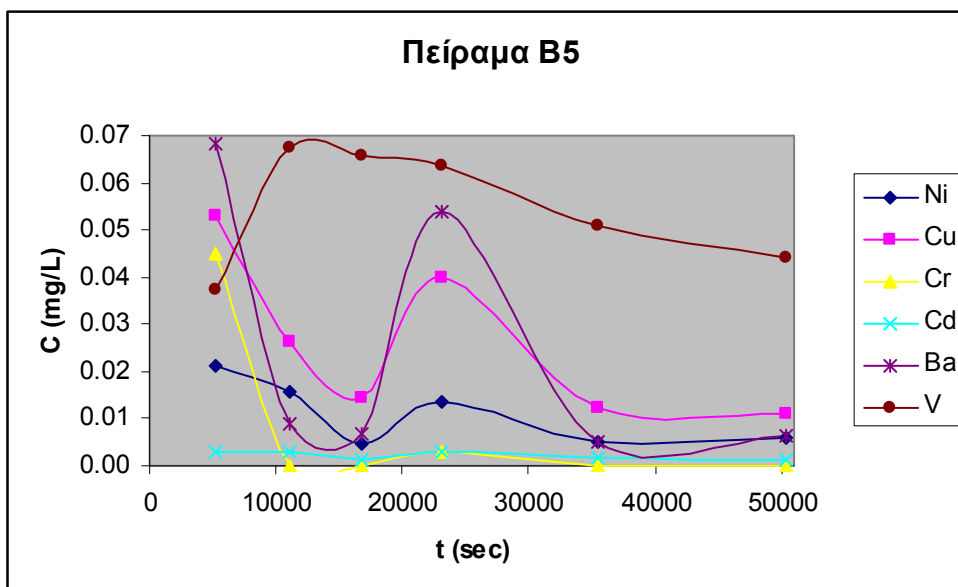
Διάγραμμα 1: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος A1.



Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος A5.



Διάγραμμα 3: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος B1.



Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος B5.

Παρατηρούμε ότι η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος (στο πείραμα χωρίς άμμο) δεν επηρεάζει σημαντικά τις τιμές των στοιχείων στα διαλύματα έκπλυσης. Οι τιμές για Cu, Cr και Ba φαίνονται αρχικά να επηρεάζονται αλλά γρήγορα οι τιμές επανέρχονται καταδεικνύοντας ότι η ποσότητά του ξεπλένεται άμεσα και παύει να είναι διαθέσιμη μετά. Οι τιμές του V δείχνουν να επηρεάζονται. Στην περίπτωση του πειράματος με άμμο,

παρατηρούμε ότι οι τιμές του Cd και του Ba επηρεάζονται αρχικά αλλά επανέρχονται γρήγορα ενώ οι τιμές του Cu και του V αυξάνονται με την παρουσία ιπτάμενης τέφρας και παραμένουν αυξημένες. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες περιπτώσεις με και χωρίς άμμο παρατηρούμε ότι η ύπαρξη της άμμου έχει θετική επίπτωση στην μείωση των τιμών των στοιχείων στα διαλύματα, δείγμα ότι η άμμος συμβάλει στην δέσμευση στοιχείων που εκπλένονται είτε από το χώμα είτε από την τέφρα.

Οι τιμές αυτές που μετρήθηκαν, ως τιμές περιεκτικότητας κατά όγκο διαλύματος, μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τα κριτήρια κινητικότητας ρύπων για την προστασία των εδαφών της πολιτείας του Κονέκτικατ (Appendix B to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies Pollutant Mobility Criteria for Soil). Τα κριτήρια αυτά χωρίζονται σε κριτήρια που εφαρμόζονται σε περιοχές τύπου GA,GAA και GB. Τα κριτήρια των περιοχών που εντάσσονται στην κατηγορία GA,GAA είναι αυστηρότερα από αυτά των περιοχών κατηγορίας GB. Προφανώς περιοχές τύπου GB θεωρείται ότι δεν έχουν τόση ανάγκη προστασίας και διατήρησης υψηλής ποιότητας περιβάλλοντος όσο οι περιοχές τύπου GA,GAA. Στον πίνακα 17 φαίνονται αυτά τα κριτήρια καθώς επίσης και τα κριτήρια προστασίας επιφανειακών υδάτων. Η χρήση των κριτηρίων ποιότητας επιφανειακών υδάτων έχει ως σκοπό να εξετάσει την ύπαρξη ή μη κινδύνου τοξικότητας καθώς στόχος της δημιουργίας αυτών των κριτηρίων είναι η προστασία της υδρόβιας ζωής.

Πίνακας 17: Κριτήρια προστασίας υπογείων και επιφανειακών υδάτων πολιτείας Κονέκτικατ.

	Appendix B to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies Pollutant Mobility Criteria for Soil		Appendix D to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies Surface-water Protection Criteria for Substances in Ground Water
Στοιχείο	GA, GAA Mobility Criteria By TCLP or by SPLP in mg/l (ppm)	GB Mobility Criteria By TCLP or by SPLP in mg/l (ppm)	Surface-Water Protection Criteria in mg/l (ppm)
Ni	0,1	1,0	0,88
Cu	1,3	13	0,048
Cr	0,05	0,5	0,11
Cd	0,005	0,05	0,006
Ba	1	10,0	-
V	0,05	0,5	-
Pb	0,015	0,15	0,013
Zn	5	50	0,123
As	0,05	0,5	0,004
Be	0,004	0,4	0,004
Se	0,05	0,5	-
Sb	0,006	0,06	-
B	0,63	-	-
Co	-	0,1	-
Li	0,014	-	-

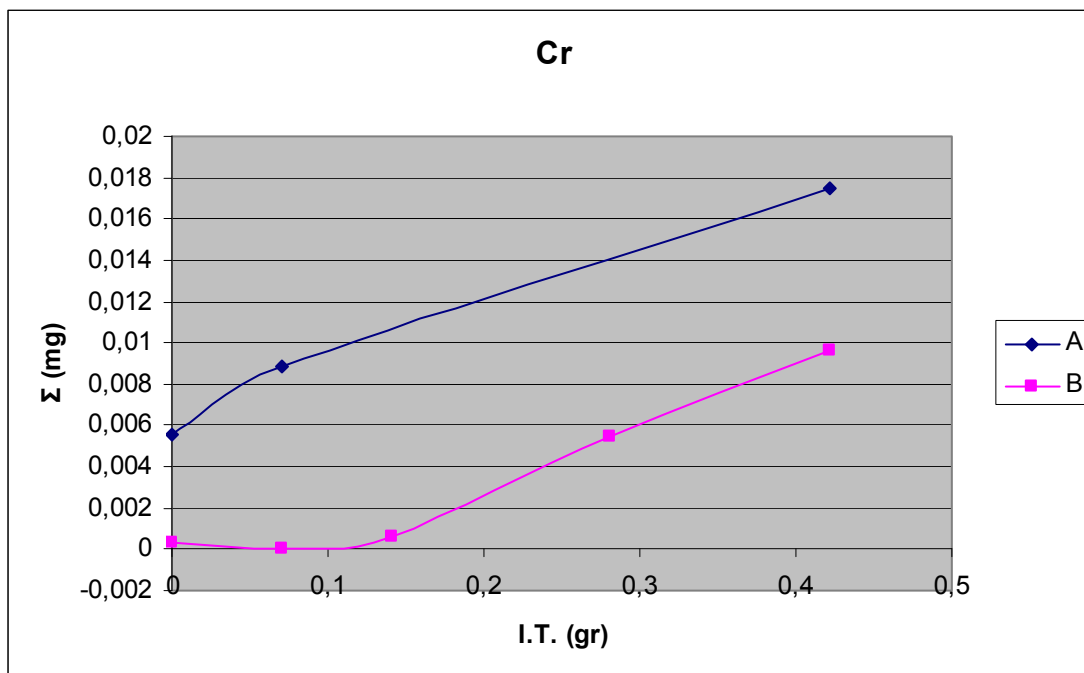
Από την μελέτη των πινάκων των αποτελεσμάτων και την σύγκρισή τους με τα παραπάνω όρια προκύπτει ότι οι τιμές του Ni, του Cu και του Ba είναι μονίμως κάτω από επιτρεπτά όρια των περιοχών GA,GAA. Οι τιμές του Cr και του Cd υπερβαίνουν τα όρια μία φορά ενώ του V αρκετές. Τα λιγότερο αυστηρά όρια των περιοχών GB δεν υπερβαίνονται πουθενά. Ο Pb, το As, το Be, το Se, το Sb και το Co, δεν γίνονται ούτε μία φορά ανιχνεύσιμα με το όριο ανίχνευσης να βρίσκεται 0,001mg/L. Ο Zn, το B και το Li ανιχνεύονται λίγες φορές σε τιμές πολλές τάξεις μεγέθους κατώτερες από τα όριά τους. Στον

παρακάτω πίνακα φαίνονται οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων που παρατηρούνται κατά την διάρκεια των πειραμάτων για τα στοιχεία τα οποία μας ενδιαφέρουν καθώς και τα όρια κινητικότητας και τοξικότητας. Επίσης δίνονται και διαγράμματα της συνολικής ποσότητας στοιχείων που εκπλένονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συναρτήσει της ποσότητας της τέφρας που υπήρχε στα δείγματα αρχικά, και για τα δύο πειράματα (Α χωρίς άμμο, Β με άμμο).

Πίνακας 18: Μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων στοιχείων στα διαλύματα εκχύλισης και όρια κινητικότητας και τοξικότητας.

Στοιχείο	Πείραμα Α5	Πείραμα Β5	Mobility criteria for soil	Surface-water protection criteria (toxicity)
Ni	0,0132	0,0211	0,1	0,088
Cu	0,0237	0,0530	1,3	0,048
Cr	0,0650	0,0451	0,05	0,11
Cd	0,0028	0,0031	0,005	0,006
Ba	0,0378	0,0683	1	-
V	0,0515	0,0676	0,05	-

Χρώμιο

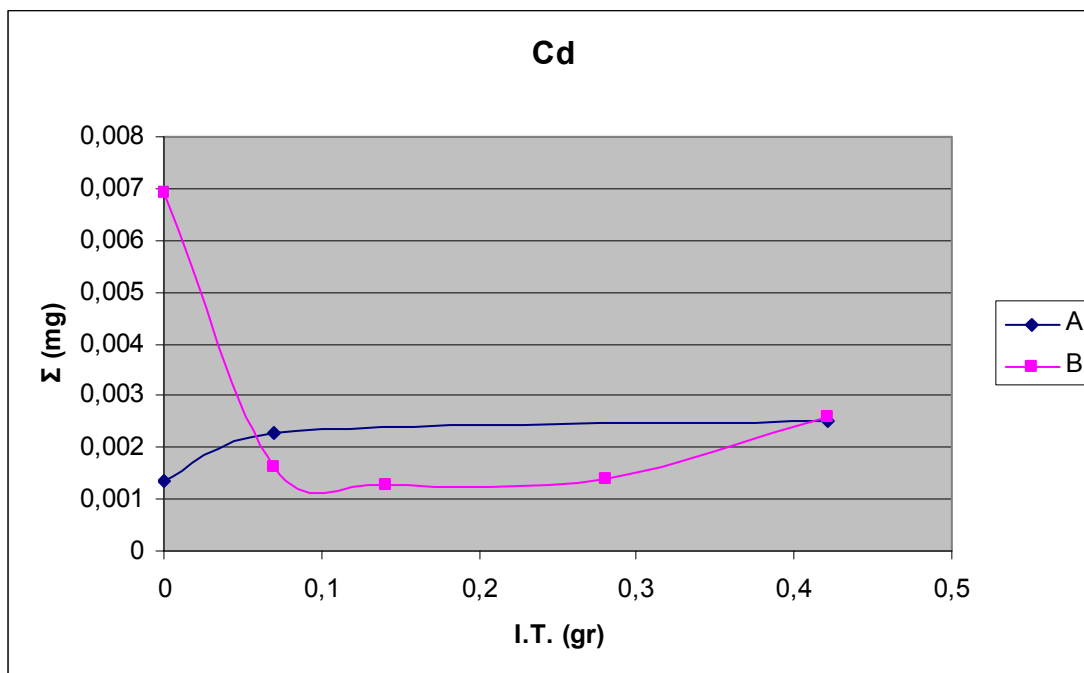


Διάγραμμα 5: Συνολική μάζα χρωμίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.

Το χρώμιο υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια μία φορά και μάλιστα όταν στο μίγμα περιέχεται η μέγιστη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και όταν η πειραματική διαδικασία είναι στην αρχή. Από την αύξηση της συγκέντρωσής του παράλληλα με την αύξηση της συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα συμπεραίνουμε ότι το χρώμιο στο τελικό διάλυμα εξαρτάται από αυτήν. Οι τιμές όμως στα επόμενα διαλύματα πέφτουν θεαματικά μέχρι του μη ανιχνεύσιμου ανεξαρτήτως αρχικής συγκέντρωσης γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το χρώμιο από την τέφρα αν και αρχικά είναι διαθέσιμο για έκπλυση, σύντομα εκπλένεται όλη η δυνατή ποσότητα που μπορεί να εκπλυθεί και η διαθεσιμότητά του σύντομα σταματάει. Η παρουσία άμμου στα δείγματα περιορίζει σημαντικά την έκπλυση από την αρχή ενώ η συσχέτιση αύξησης συμμετοχής τέφρας και αύξησης χρωμίου στο διάλυμα συνεχίζει να ισχύει. Η διαθεσιμότητα και εδώ περιορίζεται πολύ γρήγορα συνεπώς δεν

φαίνεται να υπάρχει κίνδυνος λόγω κινητικότητας του χρωμίου. Τέλος να αναφέρουμε ότι το συγκεκριμένο όριο πάνω στο οποίο βασίζεται η μελέτη μας αφορά την εξασθενή μορφή του χρωμίου που είναι και η πλέον επικίνδυνη. Τα όρια της τρισθενούς μορφής είναι πολύ ελαστικότερα. Αν λάβουμε υπόψη μας ότι μέρος του μετρηθέντος χρωμίου μόνο θα βρίσκεται στην εξασθενή μορφή και το υπόλοιπο στην τρισθενή, λιγότερο επικίνδυνη μορφή, αντιλαμβανόμαστε ότι ο ήδη μικρός κίνδυνος μειώνεται ακόμα περισσότερο. Αν και η ποσότητα χρωμίου που εκπλένεται προς το τέλος των πειραμάτων πέφτει κάτω από τα όρια του μη ανιχνεύσιμου παρατηρούμε στο διάγραμμα ότι η συνολική ποσότητα χρωμίου που εκπλένεται αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα. Αυτό πρέπει να μας επιστήσσει την προσοχή σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά συμμετοχής. Επίσης η θετική επίδραση της άμμου στον περιορισμό της κινητικότητας του χρωμίου γίνεται εμφανής από αυτό το διάγραμμα.

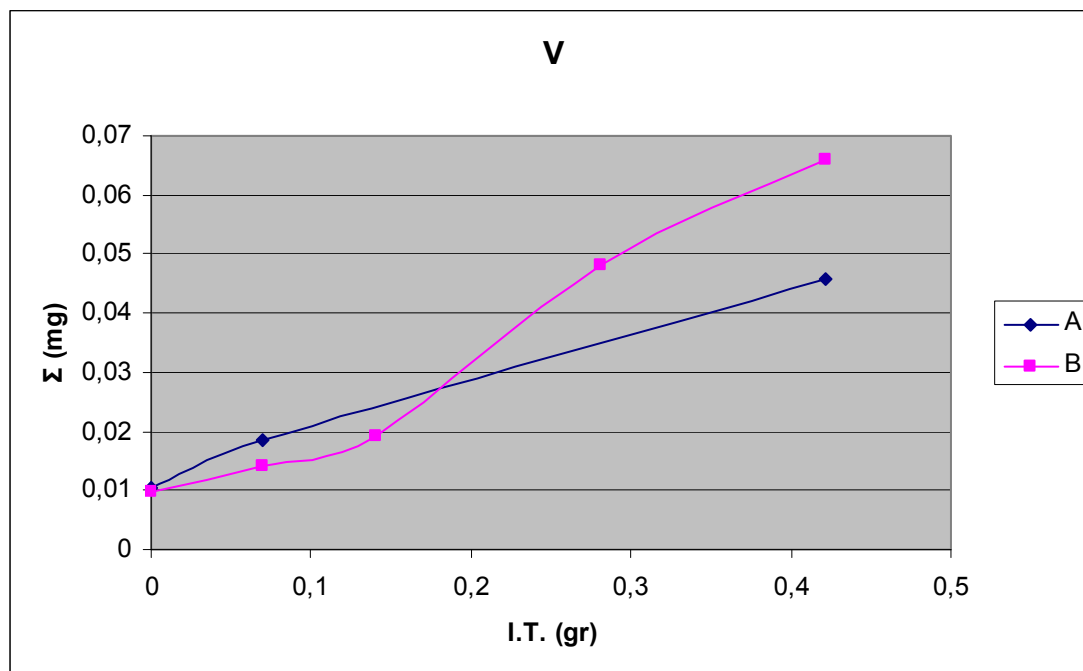
Κάδμιο



Διάγραμμα 6: Συνολική μάζα καδμίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.

Οι τιμές του καδμίου στα διαλύματα παρουσιάζουν μια σταθερότητα ανεξάρτητα από την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο διάλυμα και είναι όλες κάτω από το όριο των 0,005mg/l. Μία μόνο τιμή υπερβαίνει κατά πολύ το όριο και μάλιστα το αξιοσημείωτο είναι ότι διαφέρει κατά μία τάξη μεγέθους από τις υπόλοιπες. Η διαφοροποίηση αυτή εμφανίζεται σε μίγμα χωρίς ιπτάμενη τέφρα και μάλιστα μόνο στην πρώτη μέτρηση. Οι παράγοντες αυτοί συνηγορούν στο να εκτιμήσουμε ότι υπάρχει σφάλμα στην μέτρηση, τυπογραφικό λάθος στα αποτελέσματα ή ακόμα κάποιος άλλος τυχαίος παράγοντας που ανέβασε την τιμή σε αυτήν την περίπτωση, συνεπώς είναι σκόπιμο να αγνοηθεί ως μη αξιόπιστη η συγκεκριμένη μέτρηση. Η μελέτη του διαγράμματος κάνει ακόμα πιο ξεκάθαρη την υπόθεση σφάλματος που κάναμε.

Βανάδιο



Διάγραμμα 7: Συνολική μάζα βαναδίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.

Το βανάδιο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ξεπέρασε αρκετές φορές τα επιτρεπτά όρια. Παρατηρούμε επίσης ότι υπάρχει συσχετισμός ανάμεσα στην αύξηση της ποσότητας ιπτάμενης τέφρας και στην αύξηση του διαλυμένου βαναδίου γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το βανάδιο που εκπλένεται προέρχεται περισσότερο από την τέφρα και λιγότερο από το χώμα. Η παρουσία μάλιστα της άμμου δεν φαίνεται να είναι ικανή να περιορίσει την έκπλυση. Παρατηρούμε επίσης ότι οι υπερβάσεις δεν γίνονται αμέσως αλλά εμφανίζονται από τα δεύτερα δείγματα γεγονός που σημαίνει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης αργεί λίγο να κινητοποιηθεί. Στην συνέχεια όμως ακολουθεί πτώση του διαλυμένου στοιχείου επομένως το διαθέσιμο προς έκπλυση στοιχείο εξαντλείται γρήγορα και δεν φαίνεται κατόπιν να υπάρχει κίνδυνος με την κινητικότητα ούτε αυτού του στοιχείου. Το διάγραμμα επιβεβαιώνει τον συσχετισμό ιπτάμενης τέφρας - παρουσίας

βαναδίου στο διάλυμα καθώς και το γεγονός ότι η παρουσία άμμου δεν είναι ικανή να περιορίσει την κινητικότητα του.

Συμπεράσματα εκχύλισης

Όπως έδειξαν οι δοκιμές εκχύλισης, τα ιχνοστοιχεία στην ιπτάμενη τέφρα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη κινητικότητα. Πολλά αυτά κινούνται συνεχώς σε επίπεδα κάτω από το όριο ανίχνευσης και μόνο το Ni, ο Cu, το Cr, το Cd, το Ba, το Sr και το V εμφανίζονται στα αποτελέσματά μας. Από αυτά, μόνο το Cr και το V υπερβαίνουν τα όρια κινητικότητας υπογείων υδάτων. Το μεν Cr, όπως αναφέραμε ξεπερνάει μόνο στην αρχή του πειράματος με την μεγαλύτερη ποσότητα τέφρας και στην συνέχεια πέφτει αισθητά, ενώ η παρουσία άμμου βελτιώνει ακόμα περισσότερο την κατάσταση. Το δε V θα πρέπει να μας προβληματίσει γιατί με παρουσία άμμου και την μέγιστη ποσότητα τέφρας ξεπερνά τα όρια και οι συγκεντρώσεις του παραμένουν υψηλές σχεδόν σε όλη τη διάρκεια του πειράματος με εξαίρεση το τελευταίο δείγμα. Μάλιστα η αναλογική σχέση που φαίνεται να υπάρχει ανάμεσα στις τελικές συγκεντρώσεις του και την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας δεν αφήνουν περιθώρια αμφιβολιών για το ότι επιπλέον προσθήκη ιπτάμενης τέφρας θα αυξήσει και άλλο την παρουσία του στοιχείου στο διάλυμα. Δεν θα πρέπει όμως να παραβλέψουμε και το γεγονός ότι το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται με ιπτάμενη τέφρα 6%. Ακόμα όμως και έτσι η συγκέντρωση πέφτει στο τελευταίο δείγμα όταν από την στήλη έχουν ήδη διέλθει 1000ml νερού ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν παρουσιάζεται ούτως ή άλλως πρόβλημα. Τελικά ακόμα και για το V για υψηλά ποσοστά εμπλουτισμού δεν φαίνεται να υπάρχει πρόβλημα πλην της αρχής της διαδικασίας, ενώ για ποσοστά χαμηλότερα του 5% δεν υπάρχει καθόλου πρόβλημα. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης θα μας δώσουν περισσότερες πληροφορίες για την εξέλιξη της εκχύλισης.

Μοντελοποίηση

Κατά την διαδικασία εφαρμογής του μοντέλου προέκυψε ότι η μοντελοποίηση δεν γίνεται ικανοποιητικά στα μικρά ποσοστά πρόσμιξης ιπτάμενης τέφρας. Ο λόγος είναι η περιορισμένη διαθεσιμότητα των στοιχείων για εκχύλιση και οι μετρήσεις που κινούνται κοντά στα όρια ανίχνευσης. Θα περιοριστούμε επομένως στην εφαρμογή του μοντέλου στα ποσοστά 4 και 6%. Επιπλέον η απόρριψη των τιμών του πρώτου πειράματος για 4% ιπτάμενη τέφρα, για λόγους που αναλύσαμε παραπάνω, μας περιορίζει στην μοντελοποίηση των πειραμάτων 4 και 6% με προσθήκη άμμου (πειράματα B4 και B5). Τα στοιχεία τα οποία έχουν παρουσία στα συγκεκριμένα διαλύματα εκχύλισης είναι το Ni, ο Cu, το Cd, το Ba, το Sr και το V. Οι τιμές συγκεντρώσεων των Ni, Ba και Sr είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με τα κριτήρια ποιότητας κατά συνέπεια δεν συντρέχουν λόγοι μοντελοποίησης ενώ επιπλέον και η τοξικότητά τους δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή. Το V έχει σημαντική παρουσία στα διαλύματα και επομένως πρέπει να μοντελοποιηθεί ενώ ο Cu αν και δεν έχει ιδιαίτερη παρουσία θα μοντελοποιηθεί λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του στους έμβιους οργανισμούς. Το κριτήριο τοξικότητάς του άλλωστε για τα νερά επιφανείας είναι μόλις 0,048 ppm. Για παρόμοιους λόγους θα μοντελοποιηθεί και το Cd.

Όπως αναφέραμε και στην μεθοδολογία, προσομοιώσαμε την εκχύλιση στην στήλη με εκθετική εξίσωση:

$$C = C_0 e^{-\frac{Q}{V_w(1+k_d)}t}.$$

Η γραμμικοποίηση αυτής της εξίσωσης δίνει όπως είπαμε:

$$\ln C = \ln C_0 - \frac{Q}{V_w(1+k_d)}t.$$

Έχουμε:

πορώδες εδάφους $\varepsilon=0,3$,

όγκο στήλης $V_t=21,2 \text{ cm}^3$,

όγκο νερού $V_w=0,00636 \text{ lt}$,

παροχή νερού $Q=8,11 \cdot 10^{-6} \text{ lt/sec}$

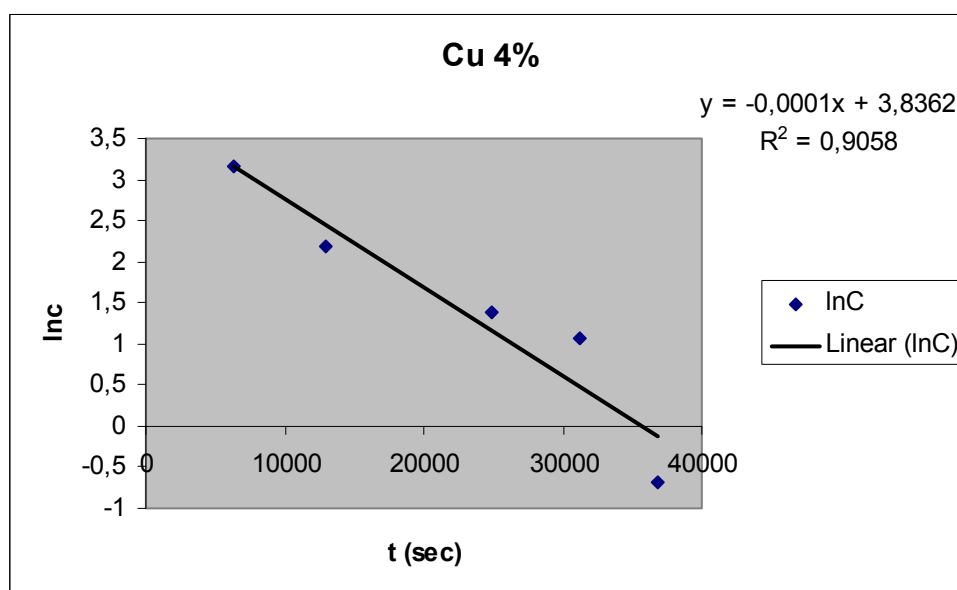
μάζα Ι.Τ. 4 $m_4=0,288 \text{ gr}$.

Μάζα Ι.Τ. 6 $m_6=0,432 \text{ gr}$.

Μοντελοποίηση Χαλκού - Cu

Πίνακας 19: Μοντελοποίηση Χαλκού - Πείραμα B4 (4% I.T. +20% άμμος).

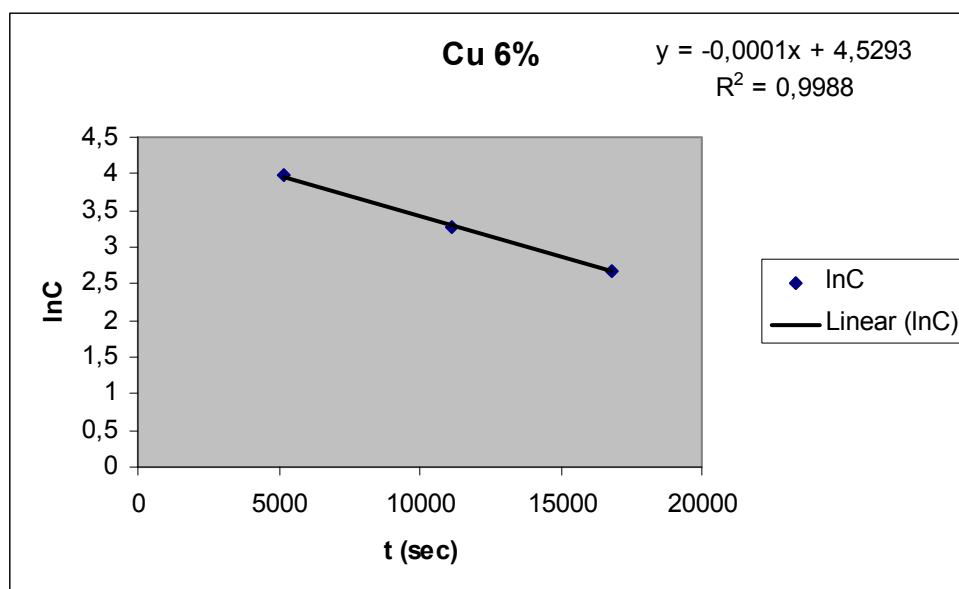
Cu πείραμα B4 (4% I.T. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
6300	23,5	3,16
12900	9,0	2,20
24960	4,0	1,39
31200	2,9	1,06
36900	0,5	-0,69
C ₀ (μg/L)	46,3	
k _d	11,8	
C _p (μg/g)	12,0	
Cu (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	17%	



Διάγραμμα 8: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Χαλκού - Πείραμα B4 (4% I.T. +20% άμμος).

Πίνακας 20: Μοντελοποίηση Χαλκού - Πείραμα B5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Cu πείραμα B5 (6% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
5160	53,0	3,97
11100	26,4	3,27
16800	16,6	2,69
C_0 (μg/L)	92,7	
k_d	11,8	
C_p (μg/g)	16,0	
Cu (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	23%	

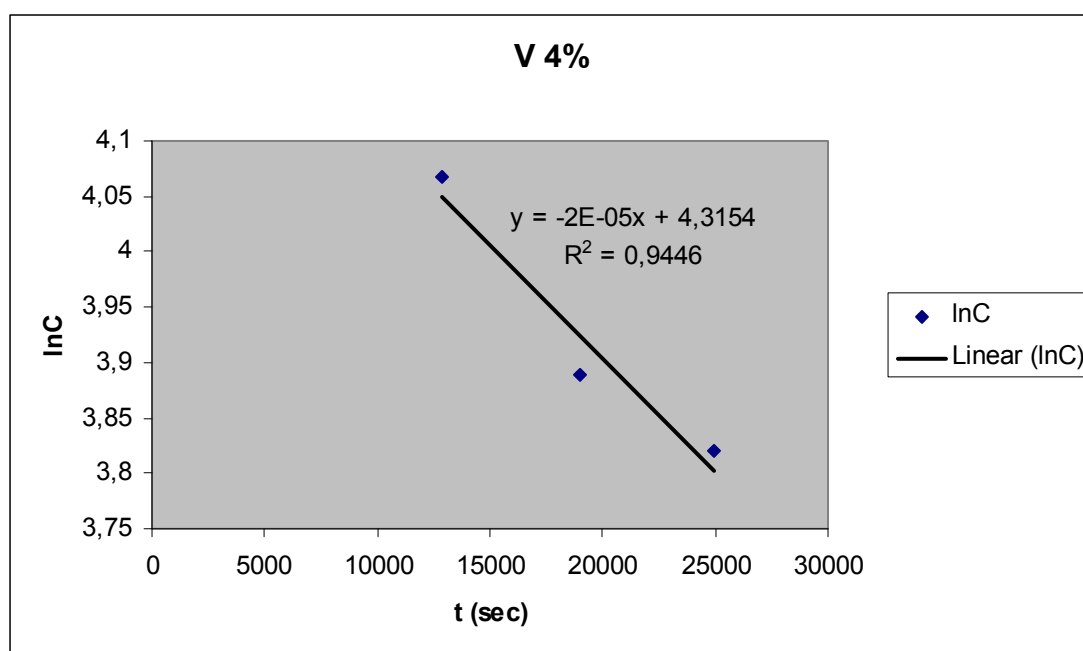


Διάγραμμα 9: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Χαλκού - Πείραμα B5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Μοντελοποίηση Βαναδίου - V

Πίνακας 21: Μοντελοποίηση Βαναδίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).

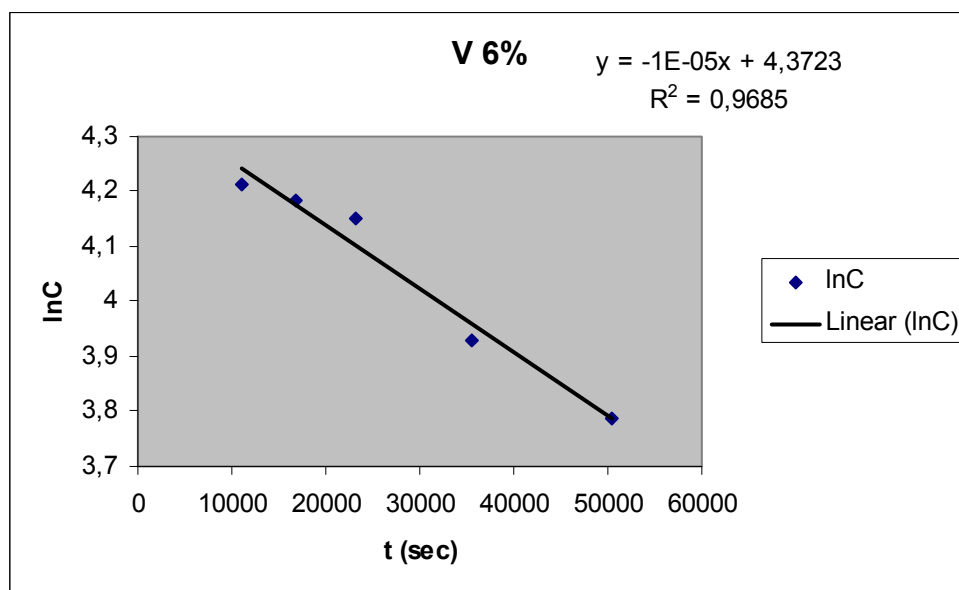
V πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
12900	58,4	4,07
19020	48,9	3,89
24960	45,6	3,82
C ₀ (μg/L)	74,8	
k _d	62,8	
C _p (μg/g)	103,7	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	



Διάγραμμα 10: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Βαναδίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).

Πίνακας 22: Μοντελοποίηση Βαναδίου - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

V πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
11100	67,6	4,21
16800	65,7	4,18
23100	63,6	4,15
35460	50,8	3,93
50400	44,2	3,79
C_0 (μg/L)	79,2	
k_d	126,5	
C_p (μg/g)	147,6	
C_u (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	23%	

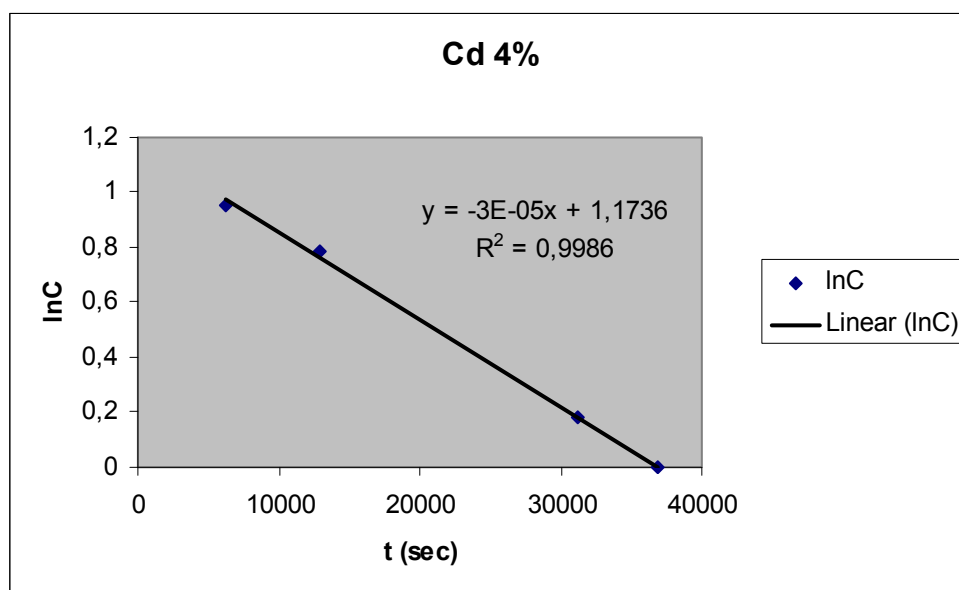


Διάγραμμα 11: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Βαναδίου - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Μοντελοποίηση Καδμίου - Cd

Πίνακας 23: Μοντελοποίηση Καδμίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).

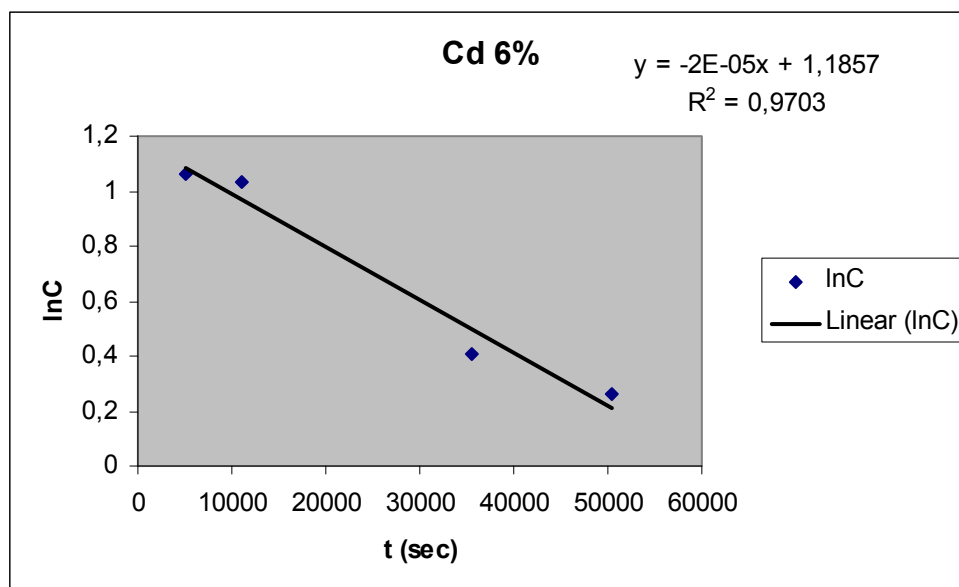
Cd πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
6300	2,6	0,96
12900	2,2	0,79
31200	1,2	0,18
36900	1,0	0
C ₀ (μg/L)	3,2	
k _d	41,5	
C _p (μg/g)	2,96	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	



Διάγραμμα 12: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Καδμίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).

Πίνακας 24: Μοντελοποίηση Καδμίου - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Cd πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
5160	2,9	1,06
11100	2,8	1,03
35460	1,5	0,40
50400	1,3	0,26
C ₀ (μg/L)	3,27	
k _d	62,8	
C _p (μg/g)	3,0	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	



Διάγραμμα 13: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Καδμίου - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Συμπεράσματα μοντέλου

Η μοντελοποίηση της στήλης με το εκθετικό μοντέλο αποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος της εκχύλισης λαμβάνει χώρα με την έναρξη της διαδικασίας. Μάλιστα, όπως είδαμε καθαρά στον χαλκό, ένα μικρό ποσοστό μόνο της τάξης του 20% του στοιχείου είναι σε εκχυλίσιμη μορφή. Δυστυχώς

δεδομένα χημικών αναλύσεων για τα υπόλοιπα στοιχεία που μοντελοποιήσαμε (Cd και V) δεν έχουμε, ώστε να γνωρίζουμε τι ποσοστό μάζας και αυτών δύναται να εκχυλιστεί. Επίσης περιοριστικά είναι και τα δεδομένα εκχύλισης για την μοντελοποίηση καθώς τα χαμηλού εμπλουτισμού δείγματα δεν μπορούν να φανούν χρήσιμα και απομένουν μόνο τα δείγματα με 4 και 6% ιπτάμενη τέφρα. Πειράματα με μίγματα υψηλότερου εμπλουτισμού θα βοηθούσαν σίγουρα να αποκτήσουμε καλύτερη εικόνα για την σχέση των k_d και των ποσοστών εκχύλισης με την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας. Ούτως ή άλλως στα χαμηλά ποσοστά εμπλουτισμού η ιπτάμενη τέφρα δεν φαίνεται να έχει ιδιαίτερη επίδραση. Τέλος χρήσιμη θα ήταν και η συνέχιση των πειραμάτων για μερικά δείγματα ακόμα καθώς επίσης και η εκτέλεση τριπλών όμοιων πειραμάτων για την μείωση των πειραματικών σφαλμάτων.

Ειδικά για την περίπτωση του Cu να σχολιάσουμε ότι η k_d έμεινε ανεπηρέαστη, στο 11,8, από την μεταβολή του ποσοστού εμπλουτισμού ενώ το ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας μεταβλήθηκε ελαφρά από 17% σε 23%. Μπορούμε να πούμε ότι η προσαρμογή του μοντέλου στην περίπτωση του χαλκού είναι ικανοποιητικά καλή. Στην περίπτωση του V αντίθετα είχαμε έντονη μεταβολή του k_d με την αλλαγή ποσοστού τέφρας, ενώ στο Cr αν και η αλλαγή δεν ήταν μεγάλη δεν θα πρέπει να παραβλέψουμε ότι οι συγκεντρώσεις του είναι κοντά στο 1ppb (όριο ανίχνευσης της μεθόδου ICP AES) οπότε τα αποτελέσματα θεωρούνται επισφαλή.

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα αυτής της εργασίας αφορούν μόνο τα αποτελέσματα των χημικών στοιχείων και πειραματικών συνθηκών που εξετάστηκαν.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση λιγνίτη που παράγεται σε τεράστιες ποσότητες σε Δυτική Μακεδονία και Μεγαλόπολη Αρκαδίας. Η εφαρμογή της με διάφορους τρόπους, πλην της απόρριψης, εκτός από τα προφανή περιβαλλοντικά οφέλη, έχει τεράστια σημασία για τη ΔΕΗ.

Η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό γεωργικών εφαρμογών έχει ακόμα μεγαλύτερη σημασία γιατί στην Ελλάδα εφαρμόζεται μόνο σε πειραματικό στάδιο. Η επέκταση της εφαρμογής της θα δώσει μία ακόμα νέα διέξοδο στο μείζον ζήτημα της διάθεσης της τέφρας ενώ ταυτόχρονα μπορεί να βοηθήσει και την αγροτική παραγωγή παρέχοντας ένα φθινό τρόπο αντιμετώπισης ορισμένων προβλημάτων ορισμένων εδαφών που σε αντίθετη περίπτωση ίσως απαιτούσαν δαπανηρά λιπάσματα ή άλλους τρόπους εμπλουτισμού. Λαμβάνοντας υπόψη το κόστος της απόρριψης και αποκατάστασης που βαρύνει την ΔΕΗ, το περιβαλλοντικό κόστος και το κόστος υγείας που πληρώνουν οι κοινωνίες των περιοχών που γειτνιάζουν με τις εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής, το οικονομικό όφελος που μπορεί να έχει η πώληση της τέφρας για τη ΔΕΗ αλλά και την βοήθεια που μπορεί να προσφέρει στον κλάδο της αγροτικής οικονομίας, αντιλαμβανόμαστε την τεράστια σημασία της εφαρμογής.

Κίνδυνοι από την εφαρμογή της τέφρας σε καλλιέργειες μπορεί να προκύψουν, όπως αναλύθηκε λεπτομερώς σε προηγούμενες ενότητες. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της μελέτης του ΙΓΜΕ και την ανάλυση των αποτελεσμάτων που διενεργήθηκε στα πλαίσια αυτής της

εργασίας, δεν φάνηκαν να προκύπτουν ιδιαίτεροι κίνδυνοι από την εφαρμογή της τέφρας.

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν ήταν ιδιαίτερα χαμηλές και δεν μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα άμεσης έκθεσης. Δεν πρέπει να παραλείψουμε να αναφέρουμε το γεγονός ότι μετρήσεις για ορισμένα στοιχεία όπως το As, το Ba, το Sb, το Be, το Cd, ο Hg, το Se, το Th και το V δεν έγιναν. Ορισμένα από αυτά τα στοιχεία είναι πολύ επικίνδυνα ενώ μερικά από αυτά όπως το V, το Ba και το Cd είναι παρόντα στις εκχυλίσσεις αρά περιέχονται και μέσα στην τέφρα σε συγκεντρώσεις άγνωστες. Τιμές όλων των στοιχείων, σε αρκετές περιπτώσεις μεγαλύτερες από αυτές των πειραμάτων, συναντήσαμε στην βιβλιογραφία και σε μερικές περιπτώσεις σημειώνονταν υπερβάσεις. Σε όλα αυτά πρέπει να συνυπολογίσουμε το γεγονός ότι σε περίπτωση εφαρμογής τέφρας στο έδαφος, το ποσοστό συμμετοχής στο μίγμα σπάνια θα ξεπεράσει το 5% και είναι απίθανο να φτάσει το 10% επομένως οι συγκεντρώσεις στοιχείων, δεδομένου ότι το έδαφος είναι απαλλαγμένο από αυτά, αναμένεται να μειωθούν κατά μία τάξη μεγέθους τουλάχιστον. Αυτό το γεγονός μας δίνει ακόμα μεγαλύτερη βεβαιότητα ότι κίνδυνοι άμεσης έκθεσης δεν θα υπάρξουν.

Σε ότι αφορά την έκπλυση, τα πειράματα έδειξαν χαμηλή κινητικότητα για όλα τα στοιχεία, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων. Η όλη κινητικότητα παρουσιάστηκε στην αρχή των πειραμάτων και γρήγορα οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν. Η προσαρμογή μοντέλου επιβεβαίωσε ότι τα κρίσιμα στάδια της εκχύλισης είναι στην αρχή και σύντομα η κινητικότητα περιορίζεται αρκετά. Μπορούμε να πούμε ότι εφ' όσον προβλήματα δεν παρουσιάζονται με την αρχή της διαδικασίας, δεν θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Για συγκεντρώσεις τέφρας έως 6% δεν υπάρχουν προβλήματα αλλά σε μεγαλύτερα ποσοστά εμπλουτισμού ίσως υπάρξουν. Επιπλέον πειράματα που θα μελετήσουν την τύχη των στοιχείων όταν αυτά φύγουν από το μίγμα

εδάφους τέφρας (π.χ. δέσμευση από το υπέδαφος κάθε περιοχής) ίσως δώσουν ακόμα μεγαλύτερη ασφάλεια για υψηλότερα ποσοστά εμπλουτισμού. Επίσης να αναφέρουμε ξανά ότι η έλλειψη πειραμάτων εκχύλισης με δείγματα μεγαλύτερου ποσοστού εμπλουτισμού καθώς και η έλλειψη δεδομένων χημικής ανάλυσης για στοιχεία όπως το V και το Cd περιόρισαν σημαντικά την λειτουργικότητα και τις δυνατότητες του μοντέλου

Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό μπορεί να έχει τεράστια σημασία αλλά το γεγονός ότι αποτελεί ένα βιομηχανικό παραπροϊόν δυνητικά επικίνδυνο, δεν πρέπει να μας διαφεύγει. Από τα πειράματα και την ανάλυση που έγινε στα πλαίσια αυτής της εργασίας διαφάνηκε ότι η χρήση της είναι ασφαλής. Αυτό που πρέπει επίσης να μελετηθεί είναι η ραδιενέργειά της, η μελέτη της οποίας ξεφεύγει από το πεδίο ενδιαφέροντος της εργασίας, ενώ και το γεγονός ότι η εμπειρία στην Ελλάδα είναι μηδαμινή σημαίνει ότι υπάρχει πολύ δρόμος ακόμα ως την βεβαιότητα ότι η χρήση της είναι ασφαλής. Πειράματα για εκχύλιση και μετρήσεις έγιναν με τυποποιημένες συνθήκες σε περιβάλλον εργαστηρίου. Θα ήταν σίγουρα φρόνιμο να εντοπιστούν περιοχές όπου η εφαρμογή της τέφρας θα ήταν ωφέλιμη και να γίνουν πειράματα και αναλύσεις με το έδαφος της περιοχής, στην ακριβή αναλογία στην οποία θα γίνει ανάμιξη ώστε να προκύψουν εργαστηριακά αποτελέσματα που να πιστοποιούν εκείνη την περιοχή. Κατόπιν μετά την εφαρμογή, απαραίτητη θα ήταν και η παρακολούθηση της περιοχής τόσο για άμεση έκθεση (μετεωρολογία, διασπορά σωματιδίων) όσο και για την τύχη των στοιχείων που θα εκχυλίζονταν.

Συμπερασματικά η ανάλυση των δεδομένων σε αυτήν την εργασία έδειξε ότι η χρήση της τέφρας ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργικές εφαρμογές είναι ασφαλής, για τα χημικά στοιχεία και τις πειραματικές συνθήκες (εύρος pH) που εξετάστηκαν. Οι αναλύσεις χημικής σύστασης που εξετάσαμε έδειξαν ότι ζήτημα άμεσης έκθεσης δεν υφίσταται. Σε ότι αφορά την κινητικότητα,

κίνδυνοι δεν υπάρχουν για ποσοστά ανάμιξης ιπτάμενης τέφρας έως 6%. Για μεγαλύτερα ποσοστά ανάμιξης ενδέχεται να υπάρξει πρόβλημα, αλλά αυτό θα περιοριστεί μόνο στα αρχικά στάδια της εκχύλισης και σύντομα οι συγκεντρώσεις εκχύλισης θα μειωθούν. Βέβαια, σε αυτήν την περίπτωση τα εκχυλισμένα μέταλλα θα μετακινηθούν κάθετα προς τον υδροφόρο ορίζοντα και θα προσροφηθούν εν μέρει από το έδαφος, περιορίζοντας έτσι τις πιθανές επιπτώσεις στα υπόγεια ύδατα.

Βιβλιογραφία

1. Αναγνωστοπούλου, «Η ρύπανση του περιβάλλοντος», Εκδόσεις Παρατηρητής (1985).
2. Βεράνης Νίκος, προσωπική επικοινωνία.
3. Γερούκη Φ., Βασιλειάδης Ε. και Δημήτρουλα Μ. (2001). «Εδαφογεωχημική-Εδαφολογική Έρευνα περιοχής Κοζάνης - Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου», ΠΕΤΠ Δ. Μακεδονίας. Αδημ. μελέτη ΙΓΜΕ, Αθήνα, 50 σελ.
4. Γεωργούλης Λ., Ψοφογιαννάκης Μ. και Τσαλδάρη Β. (1997). «Μέθοδοι βελτίωσης και απόδοσης Ηλεκτροστατικών Φίλτρων μονάδων στερεών καυσίμων». ΤΕΕ Διημερίδα: Λιγνίτης και Στερεά Καύσιμα της χώρας μας. Παρούσα κατάσταση και προοπτικές. Μάιος 1997, Αθήνα 1-3 σελ.
5. Γιδaráκος Ευάγγελος, Αϊβαλιώτη Μαρία (2005). «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους». Εκδόσεις Ζυγός.
6. Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν. και Κατσίβελα Ε. (2002). «Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών - Επικίνδυνων Αποβλήτων». Εκδόσεις Τζιόλα.
7. Καβουρίδης Β. (2000). «Η αξιοποίηση του λιγνιτικού κοιτάσματος Πτολεμαΐδας. Τα πλεονεκτήματα της λιγνιτικής δραστηριότητας για την ανάπτυξη της Δυτικής Μακεδονίας και της χώρας μας». 1^ο Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ. Ορυκ. & Γεωχ. ΕΓΕ Ορυκτός Πλούτος και Περιβάλλον στη Δυτική Μακεδονία. Φεβρ. 2000, Κοζάνη, Πρακτικά, 137-157 σελ.
8. Κοϊμτσιδής Ν. (2005). «Σχέδιο Εθνικών Προδιαγραφών για την αξιοποίηση τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Ιστορικό της σύστασης του σχεδίου και προοπτικές», σελ. 375-381. 1^ο Πανελλήνιο

Συνέδριο για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση, Θεσσαλονίκη 24-26 Νοεμβρίου 2005.

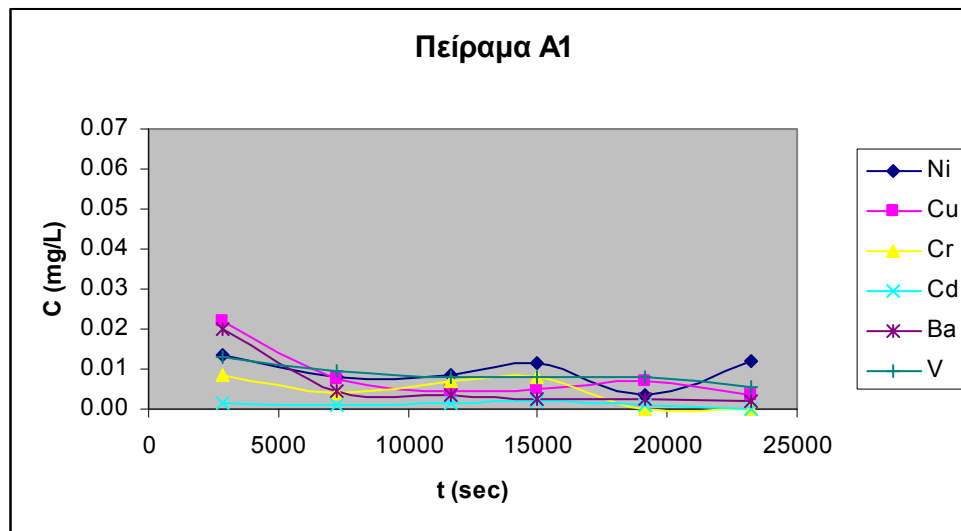
9. Κολοβός Ν. (2005). «Αξιολόγηση των Γεωλογικών και κοιτασματολογικών Μελετών σε Λιγνιτικά Πολυστρωματικά Κοιτάσματα», 2^ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικών Γεωλογίας Ορυκτών και Γεωχημείας, σελ. 173-177.
10. Κουιμτζή, «Χημεία Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Ζήτη (1994).
11. Ματσή Θ. και Κεραμίδας Ζ. (1996). «Επίδραση της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας στο pH και την αλατότητα τριών εδαφών και στην πρόσληψη βορίου και φωσφόρου από φυτά rye-grass». 6^ο Παν. Εδαφολογικό Συνέδριο, Ναύπλιο 1996, πρακτικά, 211-221 σελ.
12. Μπούσιος Αιμ. και Κούκουζας Ν. (1997). «Παρουσίαση του έργου της ομάδας εργασίας για την σύνταξη προδιαγραφών στο σκυρόδεμα. Ποιοτικές διαβαθμίσεις στις χημικές αναλύσεις των Ι.Τ. των ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαΐδας». Διημερίδα ΚΤΕΣΚ Χρήση της ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές. Οκτ. 1997 Κοζάνη, Πρακτικά Α, 5-21 σελ.
13. Νικολαΐδης Νικόλαος, Δημητριάδης Αλέξανδρος, Βέργου-Βήχου Αικατερίνη, Βασιλειάδης Ευριπίδης, Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Θεοδωράτος Παναγιώτης, Βαρελίδης Νίκος, Ζαμάνη Αλεξάνδρα. «Περιβαλλοντικό Σχέδιο Διαχείρισης για την Αποκατάσταση του Εδάφους στην Αστική Περιοχή του Λαυρίου». Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών.
14. Οικονομόπουλος Αλέξανδρος Π. (2000). «Επιλεγμένες Βιομηχανικές Διεργασίες με Σημαντικές Αέριες Εκπομπές». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης.
15. Οικονομόπουλος Αλέξανδρος Π. (2000). «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης.

16. Οικονομόπουλος Αλέξανδρος Π. (2001). «Χημεία και Έλεγχος Ρύπανσης Ατμόσφαιρας». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης.
17. Τραχανάς Στέφανος (2001). «Συνήθεις Διαφορικές Εξισώσεις, Μέθοδοι Λύσεις και Εφαρμογές». Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
18. Τσίμας Σ., Μουτσάτσου-Τσίμα Α. (2005). «Διαχείριση ιπτάμενης τέφρας ΔΕΗ. Ουτοπία και πραγματικότητα», 431-439. 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση, Θεσσαλονίκη 24-26 Νοεμβρίου 2005.
19. Adriano D. and Weber J. (2001). "Influence of Fly Ash on Soil Physical Properties and Turfgrass Establishment". *Journal of Environmental Quality* 30:596-601.
20. Androutsopoulos G.P. - Hatzilyberis K.S. 2001, *Electricity Generation and Atmospheric Pollution: "The Role of Solid Fuels Gasification"*. *Global Nest: the Int. J.* Vol 3, No 3, pp 171-178, 2001.
21. Clark B., Ritchey K. and Baligar V. (1999). "Benefits and Constraints for Use of FGD Products on Agricultural Land". *Int. Ash Utilization Symp. Univ. of Kentucky*, paper 22.
22. Cooper C. David, Alley F. C. (2002). «Έλεγχος Αέρια Ρύπανσης, Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας». Εκδόσεις Τζιόλα.
23. Filippidis A., Georgakopoulos A. (1992). "Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece". *Fuel* 1992, vol. 71, Apr. 373 376.
24. Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A. and Filippidis A. (1992). "Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite Greece, in relation to some problems in human health". *Trends in Mineral.* 1., 301-305.

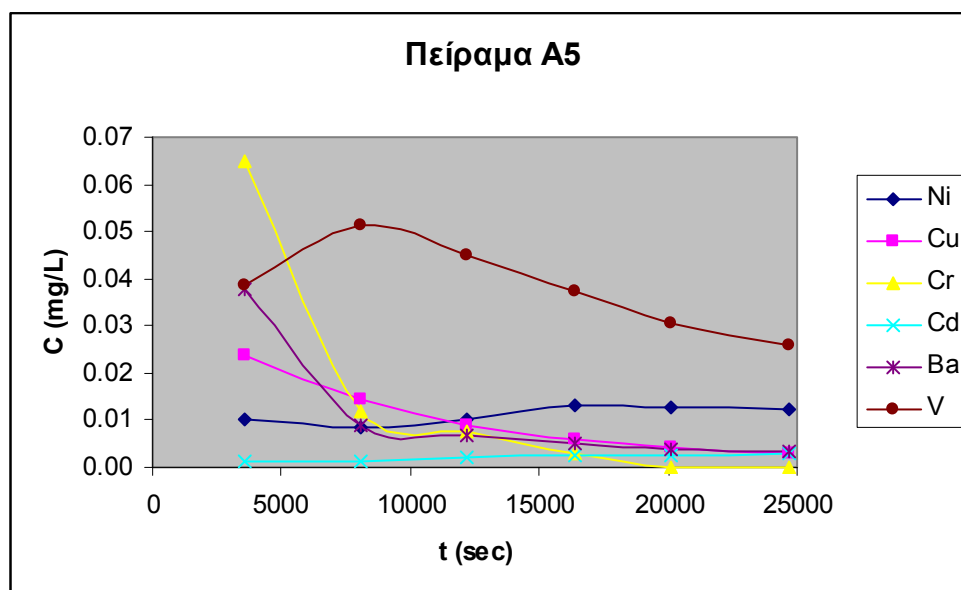
25. Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. (2002). "Leachability of Major and Trace Elements of Fly Ash from Ptolemais Power Station, Northern Greece". *Energy Sources* 24: 103-113
26. Georgakopoulos A. (2003). "Chemistry and morphology of fly ash samples from the main lignite power stations of Northern Greece". 8th Inter. Conference on Env. Scien. And Tech., Lesvos Island, Greece, 8-10 Sept., 256-263.
27. Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Drakoulis A. (2004). "Mineralogy and organic matter content of bottom ash samples from Agios Dimitrios power plant, Greece". *Bul. of the Geol. Soc. of Greece*, vol. XXXVI. Pp. 320-326.
28. Karanatsios and Englert 1985. "Mass Flow Studies of a Lignite Power Plant by Means of Instrumental Neutron Activation Analysis". Institut für Kernchemie der Universität zu Köln.
29. Koukouzas C. and Kotis Th. (1998). "Ptolemais basin, NW Greece. Field trip Guidebook". *Mediterranean Neogene Cyclostratigraphy in marine-continental paleoenvironments*. R.C.M.N.S. Patras, 1-17pg.
30. Miller W. (1992). "Utilization of Coal Fly Ash, final report". Dep. of Envir. Eng. Sciences, Univ. of Florida
31. O' Neil, "Environmental Chemistry", Chapman & Hall (1993).
32. Rethman N., Reynolds K., Kruger R., Ramagadza E. and Toit E. (1999). "SLASH for flower and vegetable production in the Informal Sector in South Africa". *Ash Utilization Symp. Univ. of Kentucky*, paper 26
33. Rogbek J. and Knutz (1996). "Coal bottom ash as light fill material in construction". *Waste Management* 16, 125-128.
34. Sakorafa V., Michailidis K. and Burragato F. (1996). "Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece". *Vol. 75 no 4*, pp419-423

- 35.Schnoor Jerarld L. (1996). «Περιβαλλοντικά Μοντέλα, Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα Νερό και Έδαφος». Εκδόσεις Τζιόλα.
- 36.Skodras G., Karangelos D., Anagnostakis M., Hinis E., Grammelis P. and Kakaras E. (2005). "Coal Fly Ash Utilization in Greece". Intern. Ash Utilization Symposium and the World of Coal Ash conference, 8 p.
- 37.Sumner E., Fey V. and Noble D. (1991). "Soil Acidity". Eds B. Ulrich and M.E. Sumner, Springer-Verlag, New York.
- 38.Sutton M. (1999). "Autoclaved Cellular Concrete, the Future of Fly Ash". Int. Ash Utilization Symp. Univ. of Kentucky, paper 73.
- 39.Swaine D. (1990). "Trace elements in coal". London, Butterworths.
- 40.Swaine J. and Goodarzi F. (1997). "Environmental Aspects of Trace Elements in Coal". Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 312 p.
- 41.Ιστοσελίδα ΔΕΗ: <http://www.dei.gr/>
- 42.Ιστοσελίδα υπηρεσίας προστασίας περιβάλλοντος πολιτείας Κονέκτικατ Η.Π.Α.: <http://www.ct.gov/dep/site/default.asp>
- 43.Ιστοσελίδα USA EPA: <http://www.epa.gov/>
- 44."State of Connecticut, Department of Environmental Protection, Comprehensive List of Approved Additional Polluting Substances Criteria and Alternative Criteria". Revised as of October 24, 2005.
- 45."STATE OF CONNECTICUT, REGULATION OF DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION, concerning REMEDIATION STANDARD". January 30, 1996.

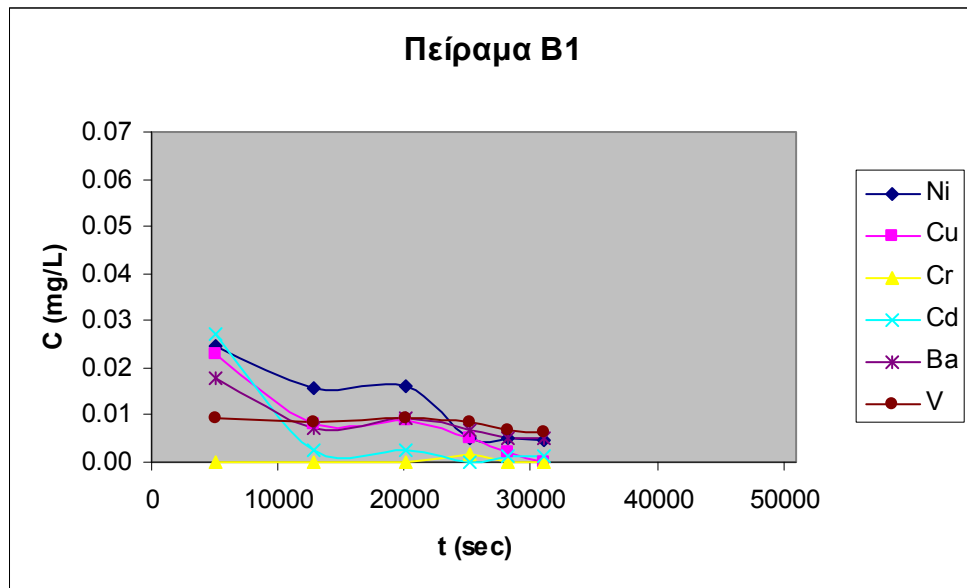
Παράρτημα



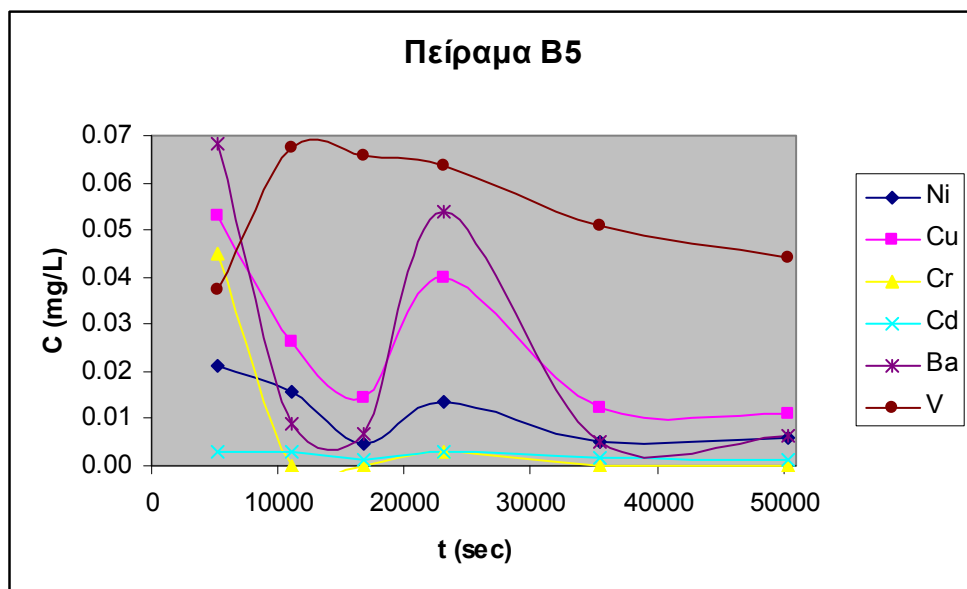
Διάγραμμα 1: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος A1.



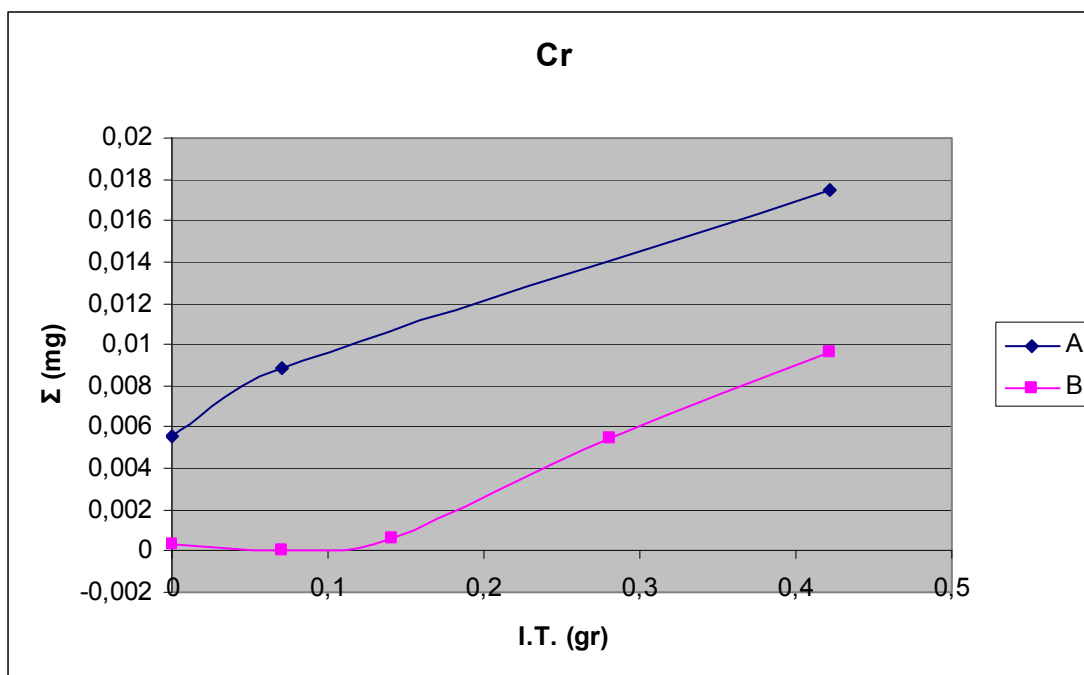
Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος A5.



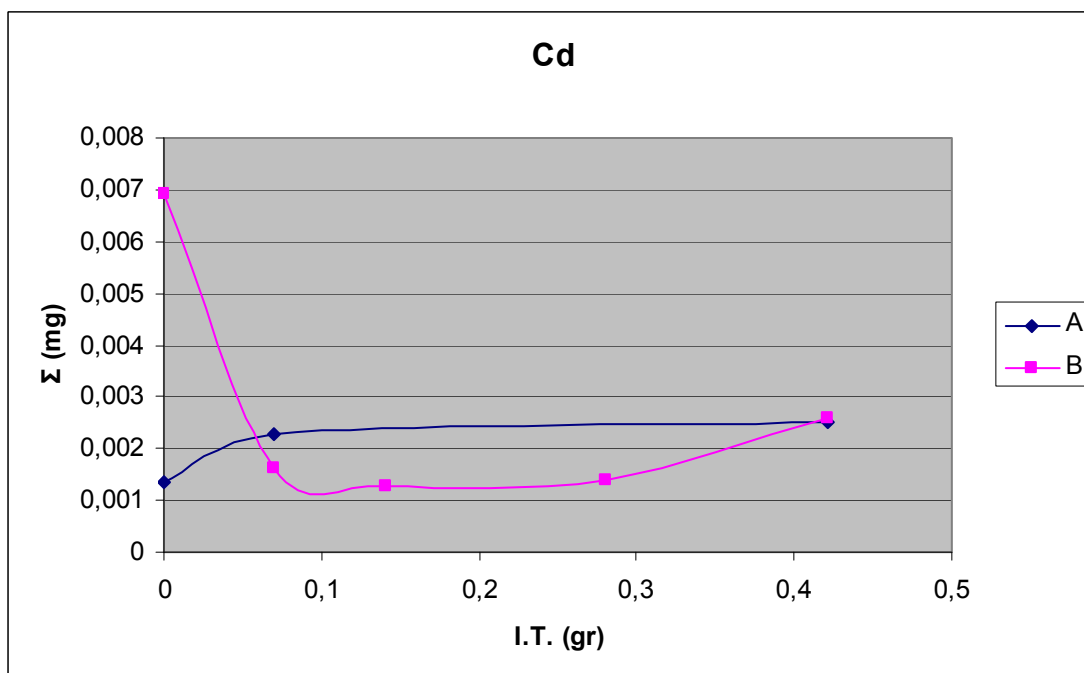
Διάγραμμα 3: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος B1.



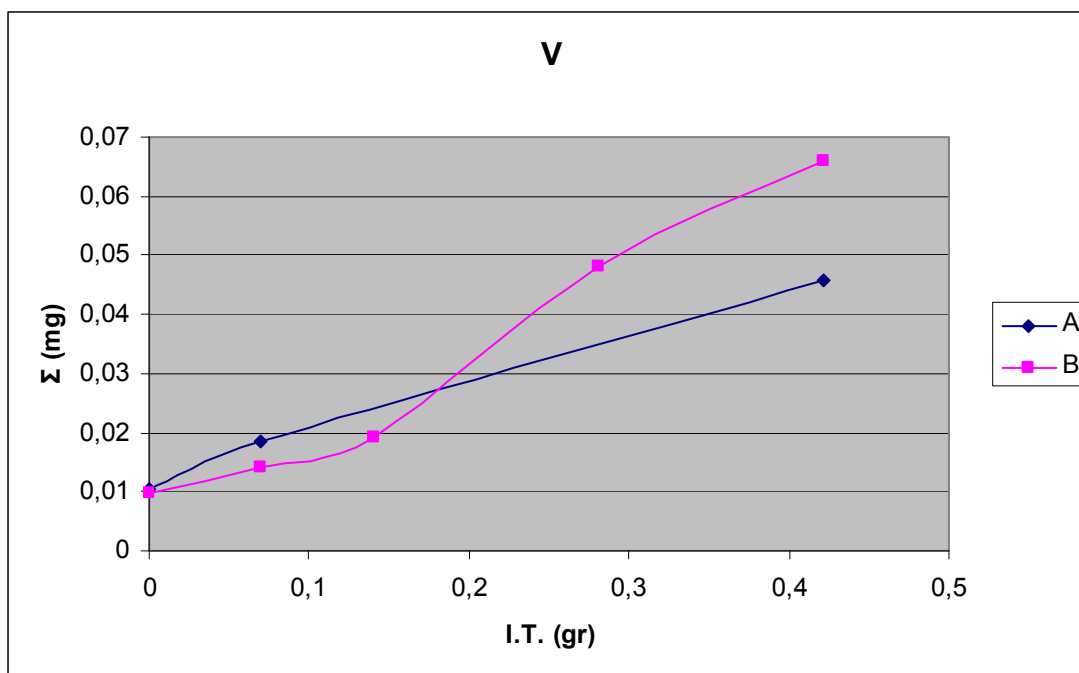
Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα εκχύλισης πειράματος B5.



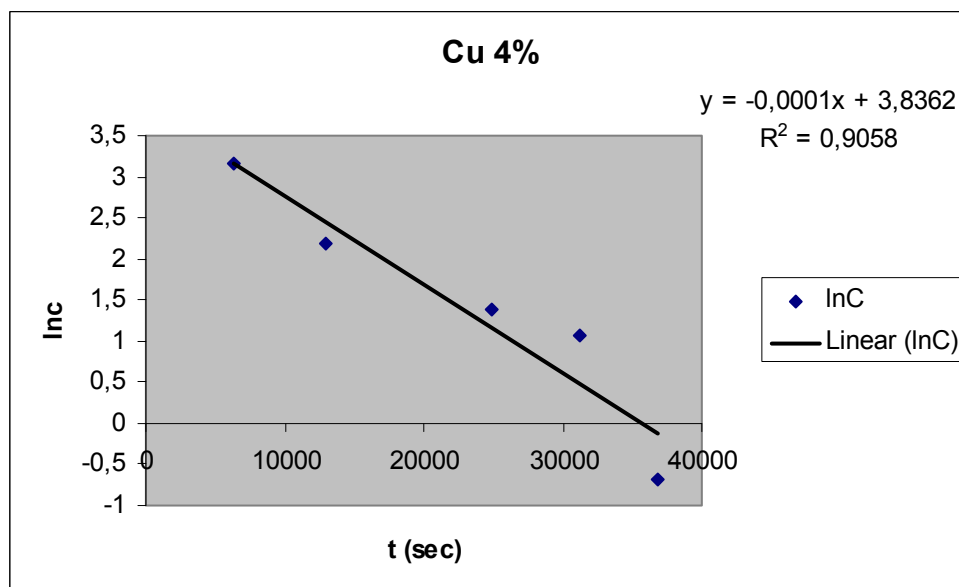
Διάγραμμα 5: Συνολική μάζα χρωμίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.



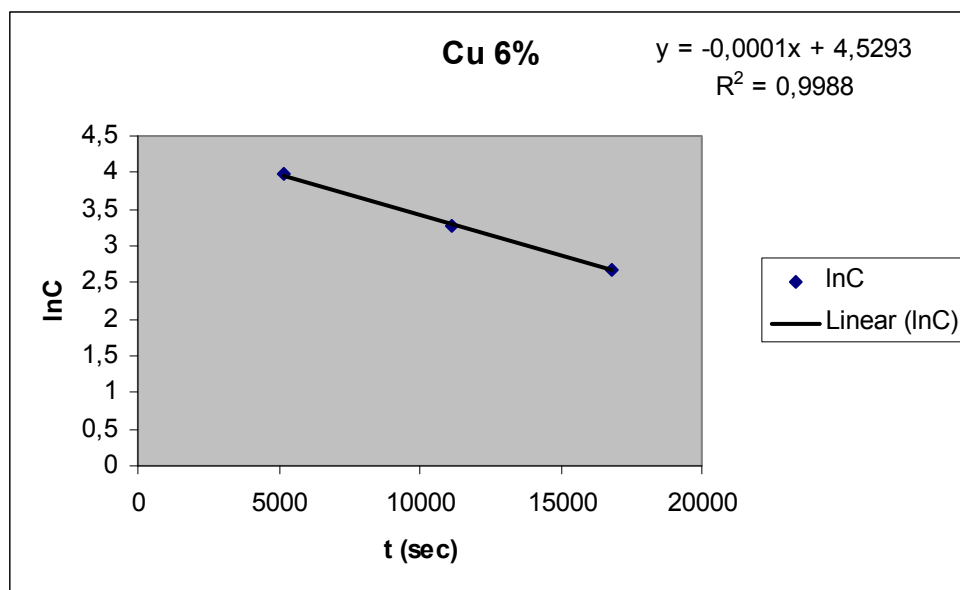
Διάγραμμα 6: Συνολική μάζα καδμίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.



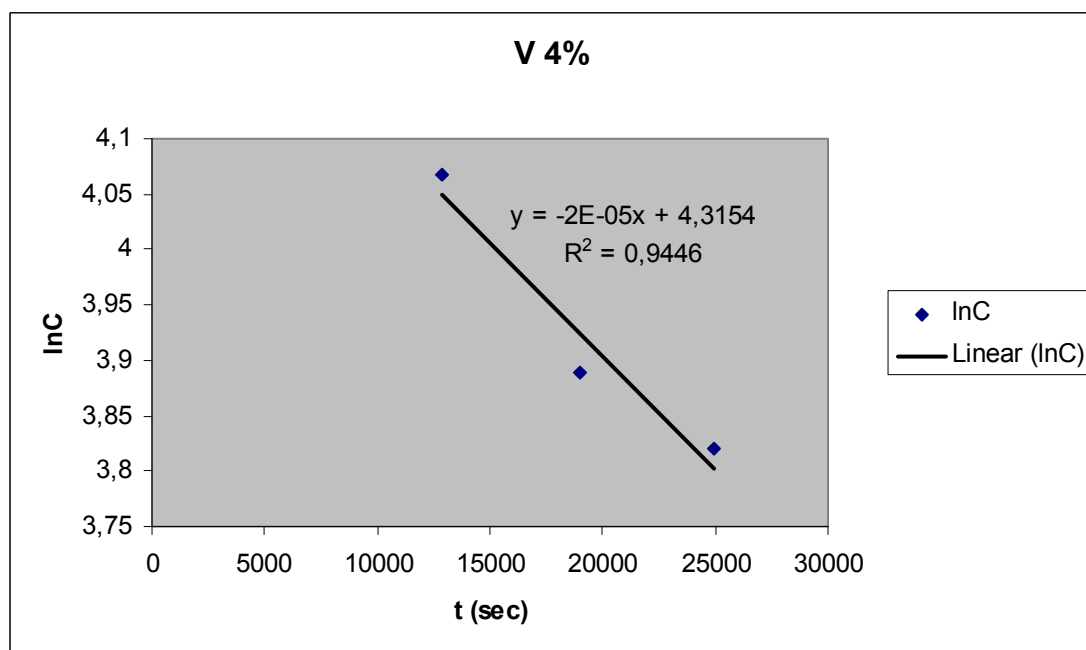
Διάγραμμα 7: Συνολική μάζα βαναδίου στα διαλύματα εκχύλισης κάθε πειράματος συναρτήσει της μάζας ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα κάθε πειράματος.



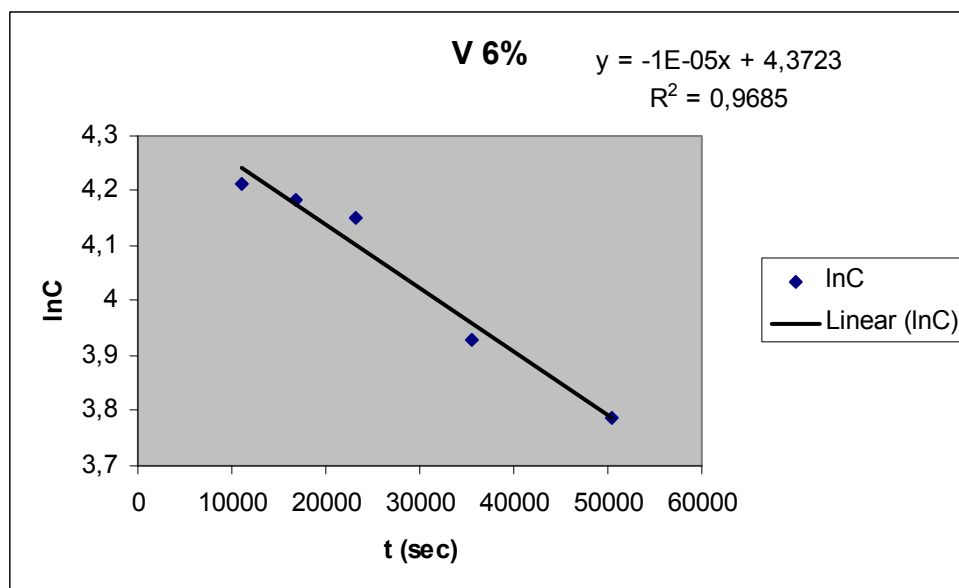
Διάγραμμα 8: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Χαλκού - Πείραμα Β4 (4% I.T. +20% άμμος).



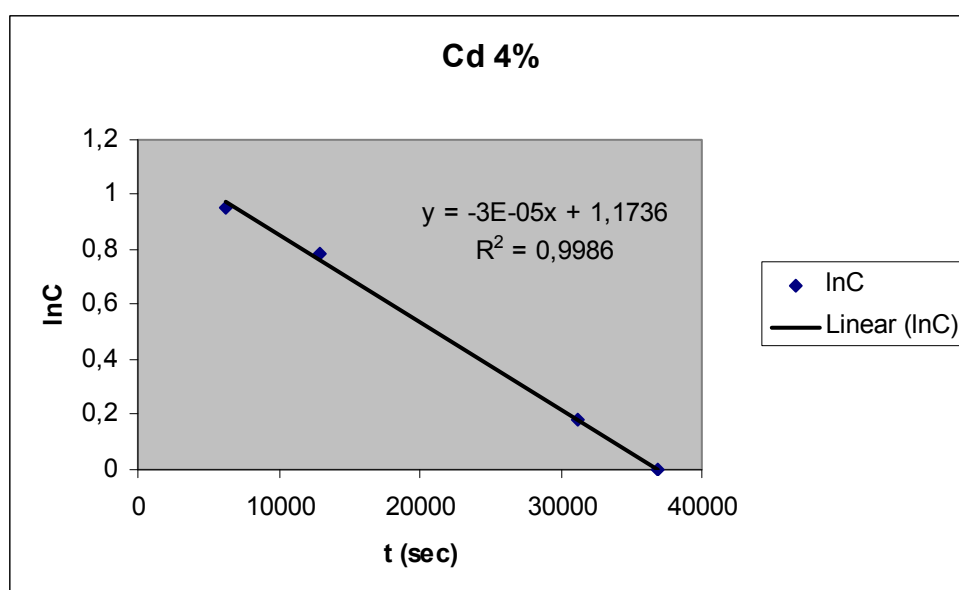
Διάγραμμα 9: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Χαλκού - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).



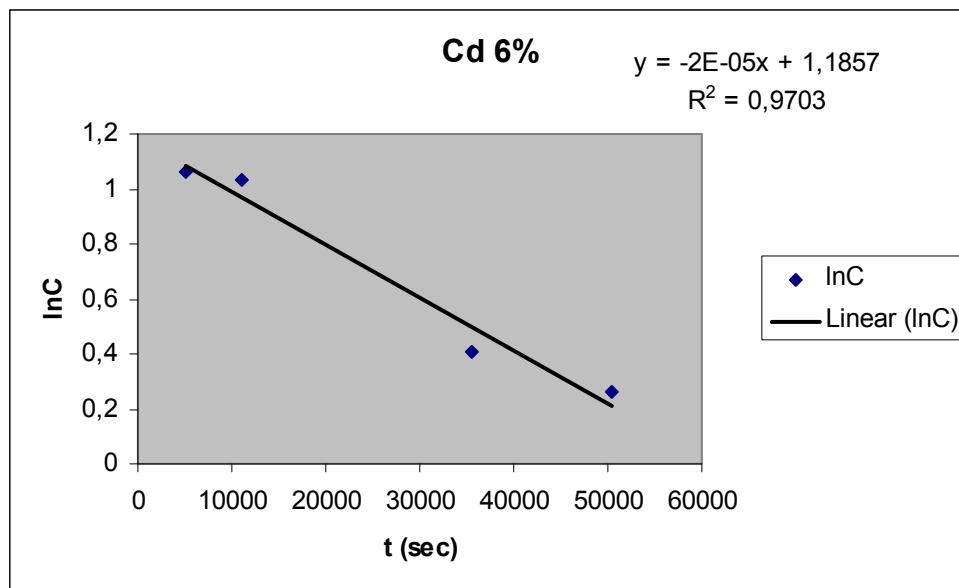
Διάγραμμα 10: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Βαναδίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).



Διάγραμμα 11: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Βαναδίου - Πείραμα Β5 (6% I.T. +20% άμμος).



Διάγραμμα 12: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Καδμίου - Πείραμα Β4 (4% I.T. +20% άμμος).



Διάγραμμα 13: Γραφική παράσταση μοντελοποίησης Καδμίου - Πείραμα B5 (6% I.T. +20% άμμος).

Πίνακας 1: Λιγνιτικοί ΑΗΣ στην Ελλάδα και ισχύς τους (ΔΕΗ 2004).

ΑΗΣ	Νομός	Μονάδες	Ισχύς (MW)
Άγιος Δημήτριος	Κοζάνης	5	1595
Αμύνταιο (Φιλώτας)	Φλώρινας	2	600
Καρδία	Κοζάνης	4	1250
ΛΙΠΙΤΟΛ	Κοζάνης	2	43
Πτολεμαΐδα	Κοζάνης	4	620
Φλώρινα (Αχλάδα - Μελίτη)	Φλώρινας	1	330
Μεγαλόπολη Α	Αρκαδίας	3	550
Μεγαλόπολη Β	Αρκαδίας	1	300

Πίνακας 2: Παράγωγή λιγνιτικής τέφρας στην Ελλάδα.

Πεδίο	Ιπτάμενη τέφρα	Υγρή τέφρα
Δυτική Μακεδονία	9.970.000	591.000
Μεγαλόπολη	2.000.000	500.000
Σύνολο	11.970.000	1.091.000

Πίνακας 3: Προδιαγραφές προτύπου ASTM 618 για ιπτάμενες τέφρες.

Ιδιότητες	Κατηγορία F	Κατηγορία C
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (min %)	70	50
SO_3 (max %)	5	5
Υγρασία (max %)	3	3
LOI (max %)	6	6

Πίνακας 4: Σύσταση ελληνικών ιπτάμενων τεφρών ανά ΑΗΣ.

	Άγιος Δημήτριος	Καρδία	Πτολεμαΐδα	Αμύνταιο	Φλώρινα	Μεγαλόπολη
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (min %)	46,74	59,52	44,92	42,06	86,08	73,61

Πίνακας 5: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Xenidis et.al., 2002).

Κύρια στοιχεία	(%) κ.β.	Ιχνοστοιχεία	(ppm)
Al ₂ O ₃	13,04	As	25
SiO ₂	31,85	Cd	14
Fe ₂ O ₃	5,56	Cr	425
CaO	33,89	Co	68
MgO	4,48	Mn	339
Na ₂ O	0,29	Ni	461
K ₂ O	0,76	Pb	138
Ti ₂ O	0,71	Zn	87
LOI	2,67	Se	3

Πίνακας 6: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας για τους ΑΗΣ της ΔΕΗ.

ΑΗΣ	Στοιχείο (% κ.β.)						Class (ASTM 618)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	LOI	
Αγ. Δημήτριος	29,45	11,43	5,86	46,74	42,13	3,97	C
Πτολεμαΐδα	39,50	14,59	5,43	59,52	28,50	4,91	C
Καρδία	26,14	10,80	7,97	44,91	43,82	2,80	C
Αμύνταιο	36,14	12,06	6,34	54,54	33,87	4,15	C
Φλώρινα	52,20	25,21	7,67	85,08	4,57	1,14	F
Μεγαλόπολη	47,55	16,66	9,41	73,62	16,26	2,81	Ενδιάμεση

Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις (ppm) ιχνοστοιχείων σε ΙΤ των ελληνικών ΑΗΣ και γαιάνθρακες των ΗΠΑ και της Μεγ. Βρετανίας.

Στοιχείο	Αχλάδα	Φιλώτα	Πτολεμαΐδα	Καρδιά	Αγ. Δημήτριο	Μεγαλόπολη	ΗΠΑ	Μ. Βρετανία
As	<20	15-29	7-27	29	24	20	286 (100-300)	4-128
B		6-33	2,0-57	8-100	26-112	0,6-1,5	290	5-310
Ba		396-503	266-435	208-350	187-390	258	100-1000	0-36000
Be		2-3	3	2	2-3	0,19-2		
Bi		0,3	0,4	0,3	0,5-0,3	0,5		
Cd	<1	<1	0,9-2	<1	1	<1,0-1,7	<0,5	<1-4
Ce		62-65	78-90	44-63	49-90	50		
Co	(30)**	11-31	18-32	17-22	16-30	20-44	10-90	2-115
Cr	(18)	134-150	190-460	215-290	262-459	22-145	218	33-192
Cu	(96)	43-97	66-107	37-47	38-58	15-94	185(30-200)	33-474
Ga		15-42	20-40	13-31	13-33	39		
Hg		0,15-0,35	0,5-0,07	0,3-0,9	0,15-1,62			<0,01-0,61
Ln		<2	<2	<2	<2			
La		28-32	35-46	27-32	31-40	24		
Li	89	27-37	37-100	33-57	41-89	7-34	270	
Mn	42	35-552	32-234	62-307	32-265	45-223	290	103-1555
Mo	38	8	6-8	7-8	6-12	5-115	46	2-81
Nb		8-12	7-10	3-7	3-7	13		
Ni	14	121-160	163-434	223-321	220-457	59-171	169(30-200)	35-583
Pb	184	14-20	20-42	17-25	21-36	11-179	114 (120-270)	<1-976
Rb		58-68	55-75	46-54	77	57		
Sb		0,6-0,7	1,3-2,0	0,9-1,5	0,7-1,0	1,7		1-325
Sc		11-15	15-18	10-13	12-17	16		
Se		6-13	8-13	7-10	6-8	1,0-6,4	11(5-30)	<1-162
Sn		1,3-1,7	1,4-2,0	0,6-1,7	0,9-1,7	3,7		<10-1847
Sr		266-403	313-395	365-512	353-498	36-98	76-2600	
Ta		0,6-0,7	1,5-7,5	0,5-1,0	0,5-10	0,8		
Te		<5	<5	<5	<5			
Th		10-14	13-20	9-13	9-16	27	21-24	
Ti		2598	2877	1675	1836		8500	
U		10-18	16-54	25-40	29-31	102	<10	
V		125-144	117-205	140-167	140-158	145-275	8-210	96-1339
Y		27	33	19	21	25		
Zn	71	85-167	69-339	70-176	75-319	44-144	30-100	
Zr		27-66	40-71	37-65	41-60	68	254(200-450)	49-918

Δεδομένα από: Γερούκη 2001, Georgakopoulos et.al. 2002, Georgakopoulos 2003.

Πίνακας 8: Βαρέα μέταλλα και τοξικά στοιχεία, πηγές και επιδράσεις στην υγεία (Αναγνωστοπούλου 1985).

Στοιχείο	Πηγές	Επιδράσεις
Pb	Καυσαέρια αυτοκινήτων, καύση άνθρακα, βιομηχανία, χρώματα	Καταστροφή εγκεφαλικών κυττάρων, σπασμοί, θάνατος
V	Καύση άνθρακα και πετρελαίου, βιομηχανία	Παρεμπόδιση σχηματισμού φωσφολιπιδίων και θειούχων αμονιζέων
Mn	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Πνευμονία, πυρετός
As	Βιομηχανία	Δερματίτιδα, μελάνωση, γαστρεντερίτιδα, διάτρηση ρινικού διαφράγματος
Ni	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Δερματίτιδα, κεφαλόπονοι, ναυτία, ίλιγγοι
Cd	Βιομηχανία	Γαστρεντερικές διαταραχές, διαταραχές αναπνευστικού, καρκινογένεση
Hg	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Δερματίτιδα, τρεμούλιασμα, παραισθήσεις
Be	Καύση άνθρακα, βιομηχανία	Καταστροφή πνευμόνων, επιμήκυνση λεμφατικών αδένων, αδυνάτισμα
Se	Καύση άνθρακα, μεταλλουργία	Ψυχική κατάπτωση, ίκτερος, ρινικό αιμάτωμα, ζάλη, κεφαλόπονοι, πτώση μαλλιών και νυχιών

Πίνακας 9: Μέσες και μέγιστες τιμές στοιχείων στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας όλων των ΑΗΣ.

Στοιχείο	Μέση τιμή (ppm)	Μέγιστη τιμή (ppm)	Τυπική απόκλιση
Mn	41,0	80	14,0
Cr	26,8	50	8,1
Ni	34,3	300	31,0
Cu	66,1	108	23,9
Zn	57,5	170	21,3
Pb	97,0	320	61,8
Co	21,3	33	8,4
Li	25,9	93	23,2

Πίνακας 10: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ και κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου.

Στοιχείο	DEC Connecticut (ppm)		SALs Λαυρίου (ppm)	
	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	1400	-	-	-
Cr	100	100	140	140
Ni	1400	7500	1500	40000
Cu	2500	76000	2300	60000
Zn	20000	610000	20000	610000
Pb	500	1000	500	1000
Co	70	-	-	-
Li	136	4100	-	-

Πίνακας 11: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ, κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου και δεδομένα σύστασης ιπτάμενης τέφρας από παλαιότερες μελέτες.

Στοιχείο	ppm		DEC Connecticut		SALs Λαυρίου	
	min	max	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	32	552	1400	-	-	-
Cr	22	460	100	100	140	140
Ni	14	457	1400	7500	1500	40000
Sr	36	512	-	-	-	-
Cu	15	107	2500	76000	2300	60000
Zn	44	339	20000	610000	20000	610000
Pb	11	184	500	1000	500	1000
Co	11	44	70	-	-	-
Li	7	100	136	4100	-	-
Mo	5	115	-	-	-	-
As	15	29	10	10	25	25
Ba	187	503	4700	140000	5500	140000
Be	0,19	2	2	2	2	2
Cd	-	2	34	1000	40	1000
Hg	0,07	0,9	20	610	20	600
Sb	0,6	2	27	8200	30	800
Se	6	13	340	1000	-	-
Sn	0,6	2	2000	2000	-	-
V	117	275	470	140000	550	140000

Πίνακας 12: Κριτήρια άμεσης έκθεσης πολιτείας Κονέκτικατ, κριτήρια αποκατάστασης εδάφους πόλης Λαυρίου και δεδομένα σύστασης υγρής τέφρας.

Στοιχείο	ppm			DEC Connecticut (ppm)		SALs Λαυρίου (ppm)	
	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή	Τυπική απόκλιση	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές	Κατοικημένες περιοχές	Βιομηχανικές περιοχές
Mn	22,6	35	6,9	1400	-	-	-
Cr	35,1	75	13,2	100	100	140	140
Ni	46,0	88	14,8	1400	7500	1500	40000
Cu	32,6	48	7,0	2500	76000	2300	60000
Pb	31,2	67	8,0	500	1000	500	1000
Zn	58,9	74	8,9	20000	610000	20000	610000
Co	24,1	38	5,8	70	-	-	-
Li	9,8	14	2,6	136	4100	-	-

Πίνακας 17: Κριτήρια προστασίας υπογείων και επιφανειακών υδάτων πολιτείας Κονέκτικατ.

	Appendix B to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies Pollutant Mobility Criteria for Soil		Appendix D to Sections 22a-133k-1 through 22a-133k-3 of the Regulations of Connecticut State Agencies Surface-water Protection Criteria for Substances in Ground Water
Στοιχείο	GA, GAA Mobility Criteria By TCLP or by SPLP in mg/l (ppm)	GB Mobility Criteria By TCLP or by SPLP in mg/l (ppm)	Surface-Water Protection Criteria in mg/l (ppm)
Ni	0,1	1,0	0,88
Cu	1,3	13	0,048
Cr	0,05	0,5	0,11
Cd	0,005	0,05	0,006
Ba	1	10,0	-
V	0,05	0,5	-
Pb	0,015	0,15	0,013
Zn	5	50	0,123
As	0,05	0,5	0,004
Be	0,004	0,4	0,004
Se	0,05	0,5	-
Sb	0,006	0,06	-
B	0,63	-	-
Co	-	0,1	-
Li	0,014	-	-

Πίνακας 18: Μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων στοιχείων στα διαλύματα εκχύλισης και όρια κινητικότητας και τοξικότητας.

Στοιχείο	Πείραμα A5	Πείραμα B5	Mobility criteria for soil	Surface-water protection criteria (toxicity)
Ni	0,0132	0,0211	0,1	0,088
Cu	0,0237	0,0530	1,3	0,048
Cr	0,0650	0,0451	0,05	0,11
Cd	0,0028	0,0031	0,005	0,006
Ba	0,0378	0,0683	1	-
V	0,0515	0,0676	0,05	-

Πίνακας 19: Μοντελοποίηση Χαλκού - Πείραμα B4 (4% I.T. +20% άμμος)

Cu πείραμα B4 (4% I.T. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
6300	23,5	3,16
12900	9,0	2,20
24960	4,0	1,39
31200	2,9	1,06
36900	0,5	-0,69
C ₀ (μg/L)	46,3	
k _d	11,8	
C _p (μg/g)	12,0	
Cu (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	17%	

Πίνακας 20: Μοντελοποίηση Χαλκού - Πείραμα B5 (6% I.T. +20% άμμος)

Cu πείραμα B5 (6% I.T. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
5160	53,0	3,97
11100	26,4	3,27
16800	16,6	2,69
C ₀ (μg/L)	92,7	
k _d	11,8	
C _p (μg/g)	16,0	
Cu (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	23%	

Πίνακας 21: Μοντελοποίηση Βαναδίου - Πείραμα B4 (4% I.T. +20% άμμος).

V πείραμα B4 (4% I.T. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
12900	58,4	4,07
19020	48,9	3,89
24960	45,6	3,82
C ₀ (μg/L)	74,8	
k _d	62,8	
C _p (μg/g)	103,7	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	

Πίνακας 22: Μοντελοποίηση Βαναδίου - Πείραμα B5 (6% I.T. +20% άμμος).

V πείραμα B5 (6% I.T. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
11100	67,6	4,21
16800	65,7	4,18
23100	63,6	4,15
35460	50,8	3,93
50400	44,2	3,79
C ₀ (μg/L)	79,2	
k _d	126,5	
C _p (μg/g)	147,6	
Cu (ppm), αρχική	69	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	23%	

Πίνακας 23: Μοντελοποίηση Καδμίου - Πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. +20% άμμος).

Cd πείραμα Β4 (4% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
6300	2,6	0,96
12900	2,2	0,79
31200	1,2	0,18
36900	1,0	0
C ₀ (μg/L)	3,2	
k _d	41,5	
C _p (μg/g)	2,96	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	

Πίνακας 24: Μοντελοποίηση Καδμίου - Πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. +20% άμμος).

Cd πείραμα Β5 (6% Ι.Τ. + 20%)		
t (sec)	C (μg/L)	lnC
5160	2,9	1,06
11100	2,8	1,03
35460	1,5	0,40
50400	1,3	0,26
C ₀ (μg/L)	3,27	
k _d	62,8	
C _p (μg/g)	3,0	
Cu (ppm), αρχική	-	
Ποσοστό εκχυλίσιμης μάζας	-	