



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Μεταπτυχιακή εργασία:

**Σταθεροποίηση-Στερεοποίηση Μικτών Θειούχων
Αποβλήτων, με Χρήση Προσθετικών. Επίδραση του
Χρόνου Γήρανσης**

ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

Εξεταστική επιτροπή: Κ. Κομνίτσας, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων)

Ζ. Αγιουτάντης, Καθηγητής

Β. Περδικάτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ 2004

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος «Περιβαλλοντική διαχείριση στη βιομηχανία μικτών θειούχων». Οι διεργασίες που απαιτούνταν για να ολοκληρωθεί η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο:

- Ανοργάνου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Μηχανικής Πετρωμάτων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Αναλυτικής Χημείας του Γενικού Τμήματος

Ευχαριστώ θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κ. Κομνίτσα για την συμβουλευτική καθοδήγησή του στη διάρκεια της εργασίας και για την συμβολή του στον καθορισμό της τελικής μορφής της. Επίσης ευχαριστώ τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Β. Περδικάτση για την ευγενική διάθεσή του να αξιολογήσει την παρούσα εργασία και νιώθω επιπλέον την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή κ. Ζ. Αγιουτάντη, η συμβολή του οποίου στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας ήταν καθοριστική.

Θεωρώ τουλάχιστον υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ν. Καλλίθρακα για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων, καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Μαυριγιαννάκη Στέλιο, Μωραΐτη Δανιήλ και Καλογήρου Ειρήνη για την ουσιαστική βοήθειά τους. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για την συμπαράστασή τους, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Στους γονείς μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του αέρα, του εδάφους και των νερών αποτελεί μια μόνιμη απειλή της υγείας του ανθρώπου και άλλων οργανισμών. Τα θειούχα ορυκτά που περιέχονται συχνά σε απόβλητα εμπλουτισμού και κυρίως ο σιδηροπυρίτης, οξειδώνονται παρουσία αέρα, νερού και βακτηριδίων. Συνεπώς δημιουργούνται όξινα διαλύματα (όξινη απορροή) με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών ανιόντων και ενός σημαντικού αριθμού ιόντων βαρέων μετάλλων καθώς και άλλων τοξικών συστατικών σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας προληπτικής μεθόδου, όπως η στερεοποίηση και σταθεροποίηση των αποβλήτων με χρήση φθινών και σχετικά αδρανών αλκαλικών πρόσθετων, με σκοπό τον έλεγχο των παραγόντων που επηρεάζουν την δημιουργία όξινης απορροής. Επιπλέον διερευνάται η επίδραση του χρόνου στην αποτελεσματικότητα της στερεοποίησης-σταθεροποίησης των αποβλήτων. Αρχικά γίνεται αναφορά στα μικτά θειούχα απόβλητα και στις επιδράσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων, τα οποία συχνά συναντώνται στα απόβλητα αυτά στην υγεία. Στο δεύτερο κεφάλαιο δίνεται ο ορισμός της όξινης απορροής και αναλύονται οι τρόποι εκτίμησής της. Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται οι μέθοδοι αντιμετώπισης της όξινης απορροής και οι τρόποι σταθεροποίησης-στερεοποίησης που αναφέρονται γενικότερα στη βιβλιογραφία. Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύεται το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας και στο πέμπτο και έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα.

Αφού προσδιορίστηκε το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης του αρχικού απόβλητου (-1050 kg/t) και η τοξικότητά του με βάση τη δοκιμή EPA TCLP, διαπιστώθηκε ότι υπάρχει τάση παραγωγής οξύτητας. Η αντιμετώπιση του προβλήματος έγινε με μια προσπάθεια χημικής και φυσικής σταθεροποίησης του αποβλήτου με τη χρήση αλκαλικών πρόσθετων. Συνεπώς αναμίχθηκαν σε διάφορες αναλογίες το απόβλητο με ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, ασβεστολιθική σκόνη και νερό και προέκυψαν 105 δείγματα. Στόχος ήταν η αύξηση του pH και η δημιουργία κατάλληλων αλκαλικών συνθηκών, προκειμένου να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων, λόγω καταβύθισής τους με την μορφή αδιάλυτων ορυκτών. Η κατανομή των τοξικών συστατικών προσδιορίστηκε σε μερικές περιπτώσεις με την

τεχνική των εκχυλίσεων σε διαδοχικά στάδια και προέκυψαν τα πρώτα δύο βιοδιαθέσιμα κλάσματα μετά από περίοδο 1 και 4 μηνών.

Παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτοποίησης των ιχνοστοιχείων Mn, Cu και Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο γήρανσης 8 μηνών. Αντιθέτως διαπιστώθηκε σε πολλές περιπτώσεις αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe και του Pb. Επιπλέον μελετήθηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις των δειγμάτων που δημιουργούνται με τον χρόνο ή που μεταβάλλονται, με σκοπό να διαπιστωθούν οι φάσεις που πιθανόν «εγκλωβίζουν» στη δομή τους τα μέταλλα. Οι νέες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν γύψος, γιββσίτης και ετρινγκίτης. Τέλος, σε ορισμένα δείγματα έγινε μέτρηση της αντοχής τους σε μονοαξονική θλίψη μετά την πάροδο 1, 6 και 8 μηνών. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού των αλκαλικών πρόσθετων και κυρίως της ιπτάμενης τέφρας αυξάνεται η μηχανική αντοχή των τροποποιημένων δειγμάτων μετά από περίοδο 1 μήνα. Με την πάροδο όμως του χρόνου μειώθηκε η αντοχή τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Μικτά θειούχα απόβλητα.....	1
1.2 Επιδράσεις ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων στην υγεία.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ.....	6
2.1 Ορισμός «όξινης απορροής μεταλλείων».....	6
2.2 Ρόλος των βακτηρίων.....	7
2.3 Διεργασίες δημιουργίας όξινης απορροής.....	8
2.4 Βασική χημεία της όξινης απορροής.....	9
2.5 Μέθοδοι εκτίμησης όξινης απορροής.....	10
2.5.1 Στατικές δοκιμές.....	11
2.5.2 Κινητικές δοκιμές.....	12
2.5.3 Δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας.....	13
2.5.4 Δοκιμές προσδιορισμού βιοδιαθεσιμότητας.....	15
2.5.5 Αρχή της μεθόδου «Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X» (XRD)...	16
2.5.6 Αρχή της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X...	19
2.5.7 Αρχή της δοκιμής μονοαξονικής θλίψης.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ.....	23
3.1 Γενικά.....	23
3.2 Μέθοδοι περιορισμού όξινης απορροής.....	23
3.2.1 Στερεά αδιαπέρατα καλύμματα.....	23
3.2.2 Ανάσχεση ροής επιφανειακού και υπόγειου νερού.....	25
3.2.3 Φυτοκάλυψη αποθέσεων	27
3.3 Προληπτικές μέθοδοι.....	28
3.3.1 Φράγματα διάθεσης αποβλήτων.....	28
3.3.2 Μέθοδοι σταθεροποίησης και στερεοποίησης αποβλήτων...	31
3.3.2.1 Στερεοποίηση	31
3.3.2.2 Γεωχημική σταθεροποίηση.....	32
3.3.2.3 Καταβύθιση μετάλλων.....	34

3.3.2.4	Γεωχημική συμπεριφορά ιχνοστοιχείων.....	34
3.3.2.5	Υλικά που χρησιμοποιούνται για στερεοποίηση.....	37
3.3.2.6	Ιπτάμενη τέφρα, ασβεστόλιθος και ερυθρά ιλύς.....	40
3.4	Μέθοδοι αποκατάστασης.....	47
3.4.1	Ενεργές μέθοδοι.....	48
3.4.2	Τεχνικές εξουδετέρωσης.....	50
3.4.3	Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί	51
3.4.4	Παθητικά συστήματα.....	52
3.4.5	Κατηγορίες υγροτόπων και μηχανισμοί απομάκρυνσης ρυπαντών.....	54
3.4.6	Ανοιχτά ασβεστολιθικά κανάλια.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ- ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....		60
4.1	Χαρακτηρισμός Υλικών.....	61
4.1.1	Μικτά θειούχα απόβλητα.....	61
4.1.1.1	Χημική και ορυκτολογική σύσταση αποβλήτων.....	61
4.1.2	Ιπτάμενη τέφρα.....	62
4.1.2.1	Χημική και ορυκτολογική σύσταση	62
4.1.2.2	Αποτελέσματα δοκιμής TCLP	63
4.1.3	Ερυθρά ιλύς.....	63
4.1.3.1	Χημική και ορυκτολογική σύσταση.....	64
4.1.4	Ασβεστολιθική σκόνη.....	64
4.2	Προετοιμασία δειγμάτων-Περιγραφή αναλυτικών τεχνικών	65
4.2.1	Μέτρηση pH πολφού.....	66
4.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων για ορυκτολογική ανάλυση.....	66
4.2.3	Προετοιμασία δειγμάτων για δοκιμή TCLP.....	66
4.2.4	Προετοιμασία δειγμάτων για προσδιορισμό βιοδιαθέσιμων κλασμάτων.....	68
4.2.5	Ανάλυση με ED-XRF.....	68
4.2.5.1	Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της ανάλυσης με ED- XRF.....	69
4.2.5.2	Έλεγχος της γραμμικότητας τυχαίου δείγματος.....	70

4.2.5.3 Προετοιμασία δειγμάτων για χημική ανάλυση με ED-XRF.....	72
4.2.6 Προετοιμασία δειγμάτων πριν τη δοκιμή σε θλίψη.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	75
5.1 Αποτελέσματα μετρήσεων pH	76
5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης τροποποιημένων αποβλήτων	77
5.2.1 Ορυκτολογική σύσταση μετά από περίοδο 1 μήνα.....	77
5.2.2 Ορυκτολογική σύσταση μετά από περίοδο 4 μηνών.....	78
5.3 Χημική ανάλυση	79
5.3.1 Προσδιορισμός τοξικότητας	79
5.3.2 Προσδιορισμός τοξικότητας μετά από περίοδο 1 μήνα.....	80
5.3.3 Μεταβολή τοξικότητας συναρτήσει του χρόνου.....	100
5.4 Μεταβολή βιοδιαθεσιμότητας συναρτήσει του χρόνου.....	144
5.5 Μεταβολή της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη και του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει του χρόνου.....	147
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	151
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	155
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Μικτά θειούχα απόβλητα

Λόγω της εντατικής μεταλλευτικής δραστηριότητας των τελευταίων δεκαετιών δημιουργήθηκαν σε πολλές περιοχές της Γής εκτεταμένοι σωροί αποβλήτων εμπλουτισμού και εκμετάλλευσης. Τα απόβλητα εμπλουτισμού διακρίνονται σε θειούχα, από επίπλευση και σε οξειδωμένα, από τον υδρομηχανικό εμπλουτισμό (Kontopoulos, 1995). Τα κυριότερα θειούχα ορυκτά που περιέχονται στα απόβλητα εμπλουτισμού είναι σιδηροπυρίτης- FeS_2 , χαλκοπυρίτης- CuFeS_2 , γαληνίτης- PbS , σφαλερίτης- ZnS , αρσеноπυρίτης- FeAsS , κόκκινη σανδαράχη- AsS , μαγνητοπυρίτης FeS .

Τα μικτά θειούχα ορυκτά θεωρούνται σημαντικά από οικονομική άποψη, εφ'όσον τα κοιτάσματά τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μετάλλων όπως ψευδαργύρου, χαλκού, μολύβδου και νικελίου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εκμετάλλευσης μικτών θειούχων ορυκτών στον ελληνικό χώρο, είναι τα ορυχεία του νομού της Χαλκιδικής. Την διαχείριση των ορυχείων αυτών είχε αναλάβει η εταιρεία TVX Hellas από το 1995 ως πρόσφατα (2002). Το κοιτάσμα που εκμεταλλεύεται στο Στρατώνι με ρυθμό 250.000 τόνοι ανά χρόνο, εμπλουτίζεται με την μέθοδο της επίπλευσης με σκοπό να ανακτηθούν ο μολύβδος Pb και ο ψευδάργυρος Zn .

Εμπλουτισμός είναι το σύνολο των διαδικασιών που πρέπει να υποστεί ένα μέταλλευμα για να διαχωριστεί ένα ορυκτό από τα συνυπάρχοντα στερίρα ή «άχρηστα» υλικά. Μοναδική μέθοδος εμπλουτισμού για τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα είναι η επίπλευση. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δημιουργία πολφού του μεταλλεύματος σε κυψέλες. Εντός κάθε κυψέλης υπάρχει αναδευτήρας για να διατηρεί τα στερεά σε αιώρηση, μέσω του οποίου αναρροφάται από το περιβάλλον ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος διαχέεται μέσα στον πολφό υπό μορφή μικρών φυσαλίδων. Στις φυσαλίδες αυτές προσκολλώνται οι κόκκοι του ορυκτού που η επιφάνειά του έχει καταστεί υδρόφοβη μέσω αντιδραστηρίων και ανέρχονται στην

επιφάνεια υπό την επίδραση της άνωσης. Εκεί δημιουργείται αφρός που περιέχει το επιπλεύσαν ορυκτό ο οποίος απομακρύνεται με υπερχειλίση (Σταμπολιάδης, 2001).

Τα θειούχα ορυκτά των αποβλήτων εμπλουτισμού οξειδώνονται παρουσία αέρα, νερού και βακτηριδίων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται όξινα διαλύματα (όξινη απορροή) με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών ανιόντων και διαλελυμένων μετάλλων. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων τα οποία περιέχονται σε θειούχες ενώσεις, η οξείδωση των οποίων δημιουργεί όξινα εκχυλίσματα όπως: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), κοβάλτιο (Co) χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), μολυβδαίνιο (Mo), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ουράνιο (U), βανάδιο (V) και ψευδάργυρος (Zn). Τα στοιχεία αυτά ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους χαρακτηρίζονται ως τοξικά και επικίνδυνα για το περιβάλλον, εφόσον μεταφερθούν στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, με αποτέλεσμα να απειλούν το οικοσύστημα και κατ' επέκταση την υγεία του ανθρώπου (Κομνίτσας, 2002).

Τα στερεά απόβλητα εμπλουτισμού περιλαμβάνουν τα λεπτόκοκκα και αδρόκοκκα τέλματα επίπλευσης, τα στείρα και τα υπερκείμενα και την ιλύ εξουδετέρωσης, η οποία προκύπτει από την επεξεργασία των όξινων νερών και τον καθαρισμό διαλυμάτων. Τα απόβλητα αυτά άμεσα προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση η οποία πρέπει να αντιμετωπιστεί ή να προληφθεί, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας ενός μεταλλείου, πρέπει να γίνονται όλες οι απαραίτητες μετρήσεις για τη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών που διαταράσσονται, εξ' αιτίας διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Πριν και κατά τη λειτουργία του μεταλλείου πρέπει να γίνεται εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (environmental impact assessment) τόσο για το έδαφος όσο και για το νερό. Για την πρόβλεψη της πιθανότητας δημιουργίας όξινης απορροής πρέπει να εφαρμόζεται ένα αναλυτικό πρόγραμμα δοκιμών και αναλύσεων που διαφέρει ανάλογα με τη τοποθεσία, τα γεωλογικά και κλιματολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής και τα χαρακτηριστικά του εξορυσσόμενου μεταλλεύματος. Η μεθοδολογία που θα πρέπει να εφαρμόζεται περιλαμβάνει επιθεώρηση της περιοχής, προσδιορισμό και δειγματοληψία των κυριότερων πηγών ρύπανσης. Τα δείγματα που συλλέγονται υπόκεινται σ' ένα αριθμό πρότυπων στατικών και κινητικών δοκιμών οι οποίες θα αναφερθούν σε επόμενα κεφάλαια.

Σήμερα ο σχεδιασμός επεξεργασίας των αποβλήτων εμπλουτισμού γίνεται συχνά από τις εταιρείες που διευθύνουν τα μεταλλεία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Ο

σχεδιασμός αυτός περιλαμβάνει την κατηγοριοποίηση των τελμάτων επίπλευσης (που προέρχονται από τις διεργασίες εμπλουτισμού) σε αδρόκοκκα και λεπτόκοκκα κλάσματα. Τα αδρόκοκκα κλάσματα χρησιμοποιούνται ως υλικό πλήρωσης υπόγειων μεταλλευτικών χώρων και για την κατασκευή φραγμάτων απόθεσης. Ο πολφός των λεπτομερών αποβλήτων συχνά αναμειγνύεται με ιλύ εξουδετέρωσης και διατίθεται σε λίμνες τελμάτων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη μιας προληπτικής μεθόδου, όπως η στερεοποίηση και χημική σταθεροποίηση μικτών θειούχων αποβλήτων, με τη χρήση φθηνών και σχετικά αδρανών αλκαλικών πρόσθετων με σκοπό τον έλεγχο των παραγόντων που επηρεάζουν την δημιουργία όξινης απορροής. Επιπλέον διερευνάται η επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

1.2 Επιδράσεις ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων στην υγεία

Στην παράγραφο αυτή αναλύονται ορισμένες επιπτώσεις επικίνδυνων για τη υγεία του ανθρώπου ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων που συνήθως περιέχονται στα όξινα διαλύματα που παράγονται από απόβλητα μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Η παρουσία αυτών των ιχνοστοιχείων σε όξινα διαλύματα αποτελεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση σε επιφανειακά και υπόγεια νερά και εν γένει σε οικοσυστήματα.

- **Υδράργυρος (Hg)**

Από όλα τα βαρέα μέταλλα ο Hg παρουσιάζεται ως το περισσότερο επικίνδυνο στοιχείο για τον πληθυσμό (Fergusson, 1990). Η τοξικότητά του εξαρτάται από τη χημική μορφή στην οποία βρίσκεται. Οι δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στον υδράργυρο εντοπίζονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο περιφερειακό νευρικό σύστημα και στο αναπαραγωγικό σύστημα. Έχουν σημειωθεί επίσης επιπτώσεις στη λειτουργία των νεφρών και των πνευμόνων καθώς και τερατογενέσεις.

- **Κάδμιο (Cd)**

Το Cd είναι επίσης πολύ τοξικό μέταλλο και είναι υπεύθυνο για πολλούς θανάτους (Fergusson, 1990). Οι πιο σοβαρές επιδράσεις του Cd εντοπίζονται στους

πνεύμονες, στα νεφρά και στα οστά. Έχει ενοχοποιηθεί επίσης για πρόκληση καρκίνου του προστάτη καθώς και για έλλειψη απαραίτητων στοιχείων από τον οργανισμό. Τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από Cd είναι ναυτία, πόνοι, ίλιγγος και μπορούν να φτάσουν σε απώλεια των αισθήσεων και εφόσον η δόση είναι υψηλή, στο θάνατο.

- **Αρσενικό (As)**

Το As είναι το περισσότερο γνωστό από τα τοξικά στοιχεία κυρίως επειδή χρησιμοποιήθηκε πολύ, στο παρελθόν, ως ζιζανιοκτόνο. Η τοξικότητά του εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τη χημική του μορφή. Οι επιδράσεις του As στον άνθρωπο εντοπίζονται στο περιφερειακό νευρικό σύστημα, στο ουροποιητικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, στο συκώτι, στις αναπνευστικές οδούς και στο δέρμα, όπου προκαλείται καρκίνος. Η παρουσία του As στον οργανισμό παρεμποδίζει τη διαδικασία σχηματισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) καθώς και το μηχανισμό επισκευής του DNA. Η τριφωσφορική αδενοσίνη είναι το απαραίτητο ενεργειακό μόριο για τις κυτταρικές λειτουργίες. Τα συμπτώματα που παρατηρούνται από την τοξική δράση του As μοιάζουν πολύ σε αυτά που προκαλούνται από τα άλλα βαρέα μέταλλα και μπορεί να καταλήξουν σε κώμα ή θάνατο.

- **Σελήνιο (Se)**

Το Se είναι το μόνο από τα βαρέα μέταλλα που είναι ταυτόχρονα απαραίτητο και τοξικό στοιχείο. Η τοξικότητά του εξαρτάται από τη χημική μορφή στην οποία βρίσκεται. Το υδρίδιο και το διοξείδιο του Se είναι περισσότερο τοξικά από το στοιχειακό Se. Οι δυσμενείς του επιδράσεις εντοπίζονται στο αναπνευστικό σύστημα, στο δέρμα, τα μαλλιά, τα νύχια, τα δόντια, τα νεφρά, το συκώτι, το αίμα, τη γαστρική κοιλότητα και τη σπλήνα. Ανάλογα με τη δόση και τη χρονική διάρκεια της έκθεσης, τα συμπτώματα που εμφανίζονται είναι πυρετός, πονοκέφαλος, ερεθισμός στα μάτια και στη μύτη, ξηρότητα στο φάρυγγα, πτώση της πίεσης, δερματίτιδα, αιμορραγία, πνευμονικό οίδημα, κατάθλιψη και αδυναμία αναπνοής (Fergusson, 1990).

- **Χρώμιο (Cr)**

Το χρώμιο ανήκει στα στοιχεία που μπορεί να είναι τοξικά και επειδή η συγκέντρωσή του στους λιγνίτες είναι συχνά υψηλή συμπεριλαμβάνεται στα τοξικά

στοιχεία. Το Cr(VI) χαρακτηρίζεται περισσότερο τοξικό από το Cr(III) και πιστεύεται ότι μπορεί να προκαλέσει καρκίνο (Fergusson, 1990).

- **Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος έχει πολλές δυσμενείς επιπτώσεις στον οργανισμό. Επιδρά στο αιμοποιητικό σύστημα, παρεμποδίζοντας τη βιοσύνθεση της αιμίνης, στη λειτουργία των νεφρών, του εγκεφάλου καθώς και στο αναπαραγωγικό σύστημα του ανθρώπου. Δρα ανταγωνιστικά με άλλα στοιχεία και μπορεί να προκαλέσει έλλειψη αναγκαίων στοιχείων. Η δηλητηρίαση από μόλυβδο εμφανίζεται με ναυτία, πόνους, ανορεξία, υπερκινητικότητα, απώλεια ικανότητας συγκέντρωσης, σύγχυση και μπορεί να οδηγήσει σε κώμα ή και σε θάνατο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Όξινη απορροή

2.1 Ορισμός «όξινης απορροής μεταλλείων»

Η πλέον σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι τα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας, τα οποία προκύπτουν από την οξείδωση των θειούχων ενώσεων των στερεών μεταλλευτικών αποβλήτων και αποθέσεων, με τη δράση διαφόρων φυσικοχημικών μηχανισμών. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τις διεργασίες οξείδωσης αναφέρονται διεθνώς ως όξινη απορροή μεταλλείων (acid mine drainage) και χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό pH (<3,5). Περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θειϊκών ανιόντων και ένα σημαντικό αριθμό ιόντων βαρέων μετάλλων καθώς και άλλων τοξικών συστατικών σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Συνεπώς τα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας απειλούν το οικοσύστημα διότι ρυπαίνουν τα νερά και το έδαφος και όταν βαρέα μέταλλα εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα απειλούν την υγεία του ανθρώπου (Κομνίτσας, 2001).

Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM) προκαλείται από μεταλλευτικές δραστηριότητες εξόρυξης άνθρακα, λιγνίτη και πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων. Ο σιδηροπυρίτης, όταν εκτεθεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορεί να οξειδωθεί και να προκαλέσει την παραγωγή όξινων διαλυμάτων όπως στην περίπτωση των αποθέσεων σε λιγνιτωρυχεία.

Πηγές της O.A.M οι οποίες παραμένουν ενεργές για πολλά χρόνια μετά το κλείσιμο των μεταλλείων και των μονάδων εμπλουτισμού, είναι:

- Οι επιφανειακές και υπόγειες μεταλλευτικές δραστηριότητες
- Οι σωροί υπερκείμενων και στείρων
- Τα απόβλητα της επίπλευσης

2.2 Ρόλος των βακτηρίων

Οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του θείου που υπάρχει συχνά σε ορυκτά όπως είναι τα μικτά θειούχα. Τα οξειδωτικά βακτήρια του θείου και του σιδήρου αυξάνονται σημαντικά όταν το pH πέσει κάτω από 3. Υπάρχουν διαφορετικά είδη βακτηρίων που συμμετέχουν στην απομάκρυνση του οργανικού και ανόργανου θείου. Οι πιο συνήθεις μικροοργανισμοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. Αυτότροφα βακτήρια: οξειδώνουν τα θειούχα μεταλλικά ορυκτά (*Thiobacillus Ferrooxidans* και *Thiobacillus Thiooxidans*).
2. Ετερότροφα βακτήρια: οξειδώνουν το οργανικό υλικό και διαλυτοποιούν το οργανικό θείο (*Pseudomonas*).

Συνήθως τα αυτότροφα βακτήρια απομακρύνουν >90% του σιδηροπυρίτη (FeS_2) που περιέχεται συχνά στους σωρούς των αποθέσεων (Κομνίτσας, 2002). Οι βακτηριακοί μηχανισμοί οξείδωσης των θειούχων ενώσεων περιλαμβάνουν άμεσες και έμμεσες αντιδράσεις. Στις άμεσες αντιδράσεις πραγματοποιείται φυσική επαφή των βακτηρίων και των κόκκων των θειούχων ενώσεων. Οι έμμεσες αντιδράσεις όμως συμμετέχουν μόνο στην οξείδωση του Fe^{2+} προς Fe^{3+} στην υδατική φάση. Οι μηχανισμοί της βακτηριακής οξείδωσης του σιδηροπυρίτη περιλαμβάνουν ένα σύνολο αλληλοσχετιζόμενων βιολογικών αντιδράσεων που αναλύονται παρακάτω (Stumm and Morgan, 1981).

- Μικροβιολογική αποικοδόμηση του σιδηροπυρίτη
- Μικροβιολογική και καταλυτική οξείδωση του θειούχου σιδήρου σε θειικό σίδηρο
- Χημική οξείδωση του σιδηροπυρίτη από όξινη θειούχο απορροή

Τα *T.Ferrooxidans* οξειδώνουν τον δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}) του σιδηροπυρίτη σε τρισθενή (Fe^{3+}) και παράγουν όξινη απορροή. Με τη παραπάνω διεργασία τα βακτήρια δημιουργούν όξινο περιβάλλον, ικανό για την οξείδωση των θειούχων μετάλλων και την ανακύκλωση του σιδήρου.

Τα σιδηρούχα ορυκτά που βρίσκονται σε αποθέσεις, εκτίθενται στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό δημιουργεί σε σύντομο χρονικό διάστημα όξινη απορροή (acid mine drainage) στη μεταλλευτική βιομηχανία και ειδικότερα στα ορυχεία επιφανειακής εκμετάλλευσης μικτών θειούχων. Η όξινη απορροή αποτελείται από όξινα

θειϊκά διαλύματα και συνεπώς είναι το φυσικό αποτέλεσμα της βακτηριακής οξείδωσης. Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην ορυκτολογική οξείδωση παίρνουν την ενέργεια που χρειάζεται ο μεταβολισμός τους από τα θειούχα ορυκτά που αποικοδομούν. Η μικροβιακή δραστηριότητα των βακτηρίων στους σωρούς των αποθέσεων περιορίζεται στα πρώτα 10 cm στα οποία εισχωρεί το οξυγόνο. Η ζώνη αυτή παρέχει όλες τις φυσικές και χημικές συνθήκες για την ανάπτυξη των *Thiobacillus*, όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα και πόρους για την είσοδο του οξυγόνου. Μετά από τρία με πέντε χρόνια αναπτύσσεται ένας μεγάλος αριθμός βακτηρίων.

2.3. Διεργασίες δημιουργίας όξινης απορροής

Οι αντιδράσεις δημιουργίας της όξινης απορροής είναι αυτοκαταλυόμενες με αποτέλεσμα όταν αρχίζουν, είναι δύσκολο να ανασταλούν. Συνεπώς είναι εύκολο να προκληθεί σημαντική επιβάρυνση της υγείας ανθρώπων και ζώων διαμέσου διαφόρων οδών έκθεσης στα τοξικά συστατικά.

Η δημιουργία της όξινης απορροής είναι αποτέλεσμα μιας σειράς πολύπλοκων γεω-χημικών και βακτηριακών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν το νερό έρθει σε επαφή με θειούχα μεταλλεύματα και στερεά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν χαρακτηρίζονται τόσο από την ύπαρξη οξύτητας όσο και αλκαλικότητας και περιέχουν εν διαλύσει μέταλλα, μέχρι να ανέβει το pH στο επίπεδο που αρχίζει η καταβύθισή τους. Η οξύτητα και η αλκαλικότητα τους είναι δύο παράμετροι που εκφράζονται σε ισοδύναμη ποσότητα CaCO_3 , mg L^{-1} . Αναλυτικότερα, υπάρχουν δύο στάδια: (Κομνίτσας, 2002)

α) Παραγωγής θειϊκού οξέος, εξ' αιτίας της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητά τους συχνά επιταχύνεται από τη βακτηριακή δραστηριότητα.

β) Εξουδετέρωσης της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά που υπάρχουν συνήθως στους σωρούς των υπερκείμενων και στείων υλικών. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν συνήθως την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων και οξυυδροξειδίων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Η βασική πηγή αλκαλικότητας στα υγρά απόβλητα μεταλλείων είναι τα διαλελυμένα ιόντα HCO_3^-

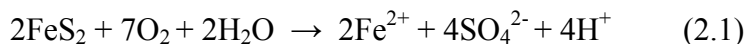
και CO_4^{2-} τα οποία μπορούν να εξουδετερώσουν την οξύτητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι η εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας που προέρχεται από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Ο σιδηροπυρίτης συνυπάρχει μαζί με άλλα στα στείρα και στις αποθέσεις των λιγνιτωρυχείων της Πτολεμαΐδας. Εξ' αιτίας της αλκαλικότητας που εισάγεται στο σύστημα λόγω προσθήκης τέφρας δεν δημιουργείται όξινη απορροή (Τύπου, 2002).

2.4 Βασική χημεία όξινης απορροής

Μερικές αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων. Υπάρχουν διάφορα στάδια δημιουργίας της όξινης απορροής. Τα όξινα παραγόμενα διαλύματα σύντομα αρχίζουν και μεταναστεύουν συμμετέχοντας σε πολλές αντιδράσεις με το περιβάλλον οικοσύστημα. Ένα από τα αποτελέσματα που προκαλούνται κατά τη διαδρομή των διαλυμάτων αυτών είναι η αύξηση του pH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάμιξη τους με επιφανειακά και υπόγεια νερά και στις αντιδράσεις εξουδετέρωσης στη περίπτωση επαφής της όξινης απορροής με αλκαλικά πετρώματα. Επιπλέον πραγματοποιούνται αντιδράσεις ιονεναλλαγής και προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των κόκκων αργιλικών ορυκτών των εδαφών (Κομνίτσας, 2002).

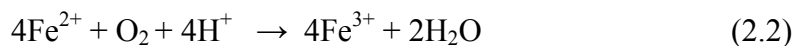
Ο σιδηροπυρίτης είναι σημαντικό ορυκτό που προκαλεί την παραγωγή οξύτητας. Υπάρχουν τέσσερις αποδεκτές χημικές αντιδράσεις που παρουσιάζουν την μετατροπή του σιδηροπυρίτη για τη δημιουργία O.A. (Swaine and Goodargi, 1995).

- Η πρώτη αντίδραση περιλαμβάνει την οξείδωση του σιδηροπυρίτη από οξυγόνο. Το θειούχο ορυκτό οξειδώνεται σε θειϊκό και απελευθερώνεται ο δισθενής σίδηρος. Η αντίδραση αυτή παράγει οξύτητα.

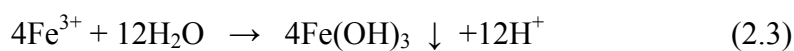


- Η δεύτερη αντίδραση περιλαμβάνει την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} σε τρισθενή Fe^{3+} καταναλώνοντας μέρος των υδρογονοκατιόντων από την (2.1) αντίδραση. Σ' αυτή την περίπτωση υπάρχουν βακτήρια που αυξάνουν το ρυθμό της οξείδωσης. Η παραπάνω οξείδωση γίνεται πολύ πιο αργά όταν το pH είναι

χαμηλό (pH 2-3). Πρόκειται για το «αργό στάδιο» της αντίδρασης παραγωγής οξύτητας.



- Η τρίτη αντίδραση, εάν το pH του προκύπτοντος διαλύματος είναι >3, είναι υδρόλυση του τρισθενούς σιδήρου, και καταβύθισή του ως υδροξείδιο, με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας.



- Η τέταρτη αντίδραση είναι οξείδωση της περίσσειας σιδηροπυρίτη από τον τρισθενή σίδηρο που παράγεται από τα στάδια 2 και 3.

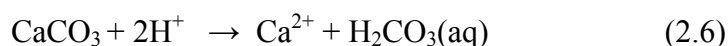


Τα παραπάνω τέσσερα βήματα συμμετέχουν στην συνολική αντίδραση παραγωγής της Ο.Α. μέχρι να καταναλωθεί ο Fe^{3+} . Η συνολική αντίδραση είναι:



Αντιθέτως τα κυριότερα ορυκτά που μπορούν να καταναλώνουν την οξύτητα είναι τα ανθρακικά και τα αλουμινοπυριτικά (π.χ μαρμαρυγίας, ασβεστίτης). Όταν τα ορυκτά αυτά συνυπάρχουν με θειούχα ορυκτά προκαλούν την εξουδετέρωσή τους. Κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων και με την αύξηση του pH, παράγεται γύψος.

Για παράδειγμα ο ασβεστίτης διαλυτοποιείται με την αντίδραση:



Και καταβυθίζεται ως γύψος με την αντίδραση



Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα καταβυθίζονται ως υδροξείδια, παράγοντας οξύτητα. Παραδείγματα τέτοιων υδροξειδίων είναι $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, και $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ανάλογα με τη τελική τιμή του pH.

2.5 Μέθοδοι εκτίμησης όξινης απορροής

Σ' ένα ολοκληρωμένο πρόγραμμα μελέτης κατά τη μεταλλευτική δραστηριότητα είναι απαραίτητα:

1. Ο προσδιορισμός όλων των μεταλλευτικών υλικών
2. Η πρόβλεψη του βαθμού εκχύλισης των μετάλλων και του δυναμικού παραγωγής οξύτητας
3. Η στρατηγική διαχείρισης, η οποία περιλαμβάνει την παρακολούθηση και τη μείωση της όξινης απορροής.

Μετά από μία αντιπροσωπευτική **δειγματοληψία** των αποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις της ορυκτολογικής και χημικής σύστασής τους. Η **ορυκτολογική σύσταση** παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σταθερότητα των διαφόρων φάσεων των αποβλήτων και την πιθανότητα διαλυτοποίησής τους. Κυρίως προσδιορίζεται με τεχνικές περίθλασης ακτίνων X ενώ η σύσταση των φάσεων που περιέχουν τοξικά συστατικά με μικροανάλυση. Η **χημική σύσταση** των στερεών αποβλήτων προσδιορίζεται με τεχνικές διαλυτοποίησης και μέτρησης της % συγκέντρωσης των ιόντων σε υδατικά διαλύματα, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Ανάλογα με την ακρίβεια των μετρήσεων χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές όπως XRF (X-Ray Fluorescence). Το ολικό θείο προσδιορίζεται με συσκευή LECO. Με τα παραπάνω διαπιστώνεται η φύση των αποβλήτων και η συγκέντρωση των επικίνδυνων συστατικών.

Επιπλέον λαμβάνονται υπ' όψη τα **γεωτεχνικά χαρακτηριστικά** των αποβλήτων όπως η διαπερατότητα, η υγρασία, η πυκνότητα και η κατανομή μεγέθους των κόκκων. Τα παραπάνω μπορούν να βοηθήσουν στην επιλογή των κατάλληλων δοκιμών εκχύλισης.

2.5.1 Στατικές δοκιμές

Σκοπός αυτών των δοκιμών είναι ο προσδιορισμός του **δυναμικού παραγωγής οξύτητας** από απόβλητα της βιομηχανίας μικτών θειούχων. Δυναμικό παραγωγής οξύτητας ορίζεται η τάση ενός στερεού αποβλήτου να οξειδωθεί, με αποτέλεσμα να παράγονται εκχυλίσματα με χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών συστατικών (Κομνίτσας, 2002). Ο όρος αυτός επιτρέπει τη γνώση της ποσότητας CaCO_3 που απαιτείται για να εξουδετερώσει την παραγόμενη από το απόβλητο οξύτητα και εκφράζεται ως ποσότητα CaCO_3 ανά kg αποβλήτου.

Οι στατικές δοκιμές δίνουν πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής οξύτητας ανεξάρτητα από το χρόνο και υπολογίζουν την ισορροπία των υλικών τα

οποία έχουν τη τάση να παράγουν οξύτητα και των υλικών που την καταναλώνουν. Οι πιο σημαντικές στατικές δοκιμές περιλαμβάνουν :

- 1) Υπολογιστική μέθοδο οξέων και βάσεων (Acid-Base Accounting Technique)
- 2) Μέθοδο προσομοίωσης βιολογικής οξειδωτικής δράσης (B.C. Research Initial Test, Canada)
- 3) Μέθοδο υπολογισμού καθαρής παραγωγής οξύτητας (Net Acid Production Tests)

Η μέθοδος οξέων και βάσεων βασίζεται στον προσδιορισμό του καθαρού δυναμικού εξουδετέρωσης (Net Neutralization Potential, NNP) ενός απόβλητου. Αυτό προκύπτει από την αφαίρεση του μέγιστου δυναμικού παραγωγής οξύτητας από το δυναμικό εξουδετέρωσης $NNP = NP - MAP$. Αν το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης είναι αρνητικό τότε το απόβλητο θα παράγει μελλοντικά οξύτητα. Το μέγιστο δυναμικό παραγωγής οξύτητας (MAP, Maximum Acid Potential) εκφράζεται σε μονάδες κιλών ισοδύναμου $CaCO_3$ ανά τόνο υλικού και προσδιορίζεται με πολλαπλασιασμό της ολικής περιεκτικότητας του απόβλητου σε θείο (ως S% κ.β.) με το συντελεστή 31,25. Έτσι υπολογίζεται η ποσότητα του $CaCO_3$ που απαιτείται για να εξουδετερώσει την οξύτητα που θα παραγόταν από την οξείδωση του ολικού θείου στο δείγμα. Το δυναμικό εξουδετέρωσης (NP, Neutralization Potential) εξαρτάται από την ποσότητα των αλκαλικών ορυκτών που υπάρχουν σ' ένα απόβλητο και υπολογίζεται με βάση την ποσότητα HCl που καταναλώνεται από το δείγμα. Στη συνέχεια μετατρέπεται σε μονάδες $CaCO_3/t$ απόβλητου. Η σχέση που το υπολογίζει δίδεται παρακάτω:

$$NP, \text{ kg } CaCO_3/t \text{ υλικού} = (gHCl \text{ καταν.}/g \text{ δειγμ.}) * (50/36,5) * 1000$$

και προκύπτει από την αντίδραση: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

Η μέθοδος προσομοίωσης βιολογικής οξειδωτικής δράσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας που οφείλεται στην οξειδωτική δράση βακτηρίων σε μεταλλευτικά απόβλητα και στείρα.

2.5.2 Κινητικές δοκιμές

Τα υλικά που παρουσιάζουν σημαντική παραγωγή οξύτητας υπόκεινται σε **κινητικές δοκιμές**, που προσδιορίζουν τον πραγματικό ρυθμό παραγωγής/εξουδετέρωσης οξύτητας, με βάση τον χρόνο και την ποιότητα της παραγόμενης απορροής. Οι πειραματικές κινητικές δοκιμές έχουν ως σκοπό να

προσομοιάσουν τις διαδικασίες της γεωχημικής οξειδωσης με επιταχυνόμενο ρυθμό. Παρέχουν όμως ημιποσοτικές πληροφορίες της ποιότητας της όξινης απορροής διότι οι δοκιμές αυτές δεν προσομοιώνουν με μεγάλη ακρίβεια τις πραγματικές συνθήκες της περιοχής διάθεσης των αποβλήτων. Με τη χρήση όμως μαθηματικών μοντέλων είναι δυνατόν να προκύψει ακριβέστερη εκτίμηση της όξινης απορροής για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι πιο σημαντικές κινητικές δοκιμές είναι:

- Εκχύλιση σε κελιά υγρασίας
- Εκχύλιση σε στήλες
- Δοκιμή πολλαπλών εκχυλίσεων

Η εκχύλιση σε κελιά υγρασίας συντελεί στην απομάκρυνση και συλλογή των προϊόντων οξειδωσης εξασφαλίζοντας τον έλεγχο του αέρα, της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Κατά την πειραματική διαδικασία, ένα στρώμα αποβλήτου υποβάλλεται σε κύκλους υγρασίας-ξηρασίας ανάλογους με αυτούς που επικρατούν στη περιοχή διάθεσης. Η ποιότητα της παραγόμενης απορροής προσδιορίζεται από τη μέτρηση του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, της οξύτητας, της αλκαλικότητας, της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης τοξικών ιόντων. Τα κελιά αυτά σχεδιάζονται για να προβλέπουν τον ρυθμό διαλυτοποίησης των ορυκτών που μπορούν να αντιδράσουν στα αρχικά στάδια, χωρίς την παρεμβολή της συσσώρευσης των δευτερογενών ορυκτών.

Η εκχύλιση σε στήλες (πλαστικές) προσδιορίζει τον ρυθμό και τις διακυμάνσεις της ποιότητας της παραγόμενης απορροής σε συνεχή βάση. Το ύψος των στηλών που πληρώνονται με το υπό εξέταση υλικό, μεταβάλλεται. Στο άνω μέρος διοχετεύεται νερό και συλλέγεται το εκχύλισμα. Στη περίπτωση αυτή μπορούν να διαφοροποιηθούν διάφορες μεταβλητές όπως είναι οι κύκλοι υγρασίας/ξηρασίας, το ύψος της στάθμης του νερού στη μάζα του αποβλήτου και ο ρυθμός έκπλυσης. Με τους κύκλους υγρασίας/ξηρασίας μπορεί να προσομοιωθεί ικανοποιητικά η βροχόπτωση. Εάν ο ρυθμός έκπλυσης είναι αργός τότε δεν απομακρύνονται όλα τα προϊόντα αντίδρασης με αποτέλεσμα οι δευτερογενείς ενώσεις που δημιουργούνται να παραμένουν εντός της μάζας του υλικού.

Η δοκιμή πολλαπλών εκχυλίσεων προσομοιώνει την εκχύλιση που θα υποστεί ένα απόβλητο, όταν αυτό αποτελεί σε μια ακατάλληλη χωματερή. Προβλήματα αυτών των μεθόδων εμφανίζονται στις περιπτώσεις που τα υπό εξέταση υλικά έχουν επιφανειακά οξειδωμένα στρώματα ή περιβάλλονται τοπικά από μικρή ποσότητα

ανθρακικών ορυκτών. Και στις δύο περιπτώσεις προκύπτουν λανθασμένες εκτιμήσεις της όξινης απορροής. Συμπερασματικά, βάση των κινητικών δοκιμών, μπορούν να επιλεγθούν οι τεχνικές ελέγχου και εξυγίανσης, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση (Κομνίτσας, 2002).

2.5.3. Δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας

Ως τοξικότητα ορίζεται ο βαθμός στον οποίο ένα απόβλητο ή ένα μίγμα αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει βλάβες στην υγεία ανθρώπων και ζώων. Η πιο συνήθης δοκιμή για τον χαρακτηρισμό της τοξικότητας είναι σύμφωνα με την EPA η TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Αυτή η δοκιμή βασίζεται στο χειρίστο σενάριο της συναπόθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων με οικιακά απόβλητα σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Περιλαμβάνει εκχύλιση δείγματος με χρήση οργανικών οξέων, όπως το οξικό (CH_3COOH) και προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαλυμένων τοξικών στοιχείων στο εκχύλισμα.

Πριν τη δοκιμή T.C.L.P πραγματοποιείται η δοκιμή pH πολφού (paste pH) για να διαπιστωθεί το κατάλληλο διάλυμα διήθησης κάθε δείγματος. Η τελευταία ακολουθεί τα παρακάτω βήματα: (Κομνίτσας, 2002).

1. Ζυγίζονται 5g δείγματος (λειοτριβημένο)
2. Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 500ml και προστίθεται 96.5 γραμμάρια απεσταγμένο νερό
3. Καταγράφεται η ένδειξη pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για τη πειραματική διαδικασία το πρώτο διάλυμα εκχύλισης.
4. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθεται στην κωνική 3,5 ml 1N HCl και ακολουθεί ανάδευση για 10 λεπτά για να αντιδράσει με το δείγμα.
5. Ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν $\text{pH} < 5$, τότε χρησιμοποιείται το πρώτο διάλυμα εκχύλισης, διαφορετικά χρησιμοποιείται το δεύτερο.

Τα διαλύματα εκχύλισης είναι:

1^ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7ml CH_3COOH σε 500ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3ml 1N NaOH και αραίωση με απεσταγμένο νερό μέχρι 1L.

2^ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7ml CH₃COOH σε 500ml απιονισμένου νερού και αραιώση μέχρι 1L.

Μετά τη διαδικασία επιλογής διαλύματος εκτελείται η δοκιμή T.C.L.P ακολουθώντας τα παρακάτω στάδια: (Κομνίτσας, 2002).

- Ζυγίζονται 100g υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).
- Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 100 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος
- Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται για 18±2 ώρες
- Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.

2.5.4 Δοκιμές προσδιορισμού βιοδιαθεσιμότητας

Ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα ενός τοξικού συστατικού χαρακτηρίζεται το ποσοστό του συστατικού αυτού που μεταφέρεται από ένα επικίνδυνο απόβλητο, άμεσα ή έμμεσα σε ένα έμβιο οργανισμό. Η δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας δίνει πληροφορίες για τη τάση διαλυτοποίησης των μετάλλων και για την προέλευση και το δυναμικό της κινητικότητας ενός ρυπαντή κάτω από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος εκχύλισης στη περίπτωση αυτή εκτός από την εκχύλιση με EDTA, είναι η εκχύλιση σε πολλαπλά διαδοχικά στάδια. Χρησιμοποιεί κατάλληλα αντιδραστήρια, ώστε να προσδιορίζεται στο καθένα η κατανομή των ρυπαντών. Διακρίνουμε πέντε κλάσματα στη περίπτωση αυτή: (Κομνίτσας, 2002).

- **Το υδατοδιαλυτό:** το κλάσμα αυτό περιέχει τα μεταλλοιόντα που συγκρατούνται με μηχανισμούς ιοντοανταλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφιση αυτών των ιόντων από την επιφάνεια των εδαφών γίνεται με ανάμιξη του εδάφους με διαλύματα αλάτων, π.χ. MgCl₂.

- **Το ανθρακικό:** στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρυπαντών, καθώς και τα μεταλλοίοντα που υπάρχουν σε ανθρακικά συστατικά του εδάφους.
- **Το αναγώγιμο:** το κλάσμα αυτό περιλαμβάνει τα ιόντα που βρίσκονται υπό μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων, είτε είναι εγκλεισμένα σε οξείδια Fe-Mg.
- **Το οξειδωτικό:** περιλαμβάνει τα μεταλλοίοντα που βρίσκονται υπό μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων, π.χ. θειούχα ορυκτά
- **Το υπολειμματικό:** πρόκειται κυρίως για τα μεταλλοίοντα που βρίσκονται στο πλέγμα δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών.

Τα πρώτα δύο στάδια συνήθως είναι τα πιο σημαντικά, γιατί αντιπροσωπεύουν τα ευδιάλυτα κλάσματα των μετάλλων. Το αναγώγιμο και οξειδωτικό κλάσμα αντιπροσωπεύουν αυτά που κινητοποιούνται κάτω από αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες. Το υπολειμματικό κλάσμα αντιπροσωπεύει τις σταθερές μορφές των μετάλλων. Η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα δεν αποτελεί ακριβή ποσοτική ανάλυση των ιδιαίτερων χημικών μορφών ή της συσσώρευσης των μετάλλων σε γεωχημικές φάσεις.

2.5.5 Αρχή της μεθόδου «περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)»

Στα πλαίσια εκτίμησης της όξινης απορροής πραγματοποιούνται ορυκτολογικές αναλύσεις των υπό εξέταση αποβλήτων για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Συνεπώς είναι απαραίτητο να γίνει αναφορά στις αρχές της μεθόδου XRD.

Ως ακτίνες X χαρακτηρίζονται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μεταξύ 0,1 και περίπου 100 \AA (Κωστάκης, 1999). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απ' ευθείας μέτρηση των γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προκύπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Κωστάκης, 1999). Συνεπώς με τον τρόπο αυτό μπορεί να διερευνηθεί η μικροδομή των στερεών σωμάτων και να εντοπισθούν οι κρυσταλλικές ενώσεις των υλικών που πρόκειται να μελετηθούν.

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες ([http://www.iclabs./info/ICLABS brochure.doc](http://www.iclabs./info/ICLABS%20brochure.doc)):

- **τη λυχνία των ακτίνων X.** Οι ακτίνες X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού. Στο εσωτερικό ενός σωλήνα ακτίνων X θερμαίνεται ένα κατάλληλα διαμορφωμένο μεταλλικό νήμα σε θερμοκρασία πυρακτώσεως μέσω ηλεκτρικού ρεύματος, που περνάει από το νήμα βολφραμίου. Κατά τη πυράκτωση του νήματος ελευθερώνονται ηλεκτρόνια από την επιφάνειά του, έτσι το μεταλλικό νήμα λειτουργεί ως κάθοδος. Τα απελευθερωμένα ηλεκτρόνια επιταχύνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται από την εφαρμογή υψηλής τάσης.
- **τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως,** που είναι μια γεννήτρια. Η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων X και ενός μεταλλικού τεμαχιδίου (χαλκού, σιδήρου, κοβαλτίου, κ.τ.λ). Το μέταλλο αυτό είναι στερεωμένο στο εσωτερικό του σωλήνα απέναντι από το νήμα, αποτελώντας την άνοδο. Τα ηλεκτρόνια επομένως κινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου πάνω στην άνοδο και την διεγείρουν σε ακτινοβολία ακτίνων X (χαρακτηριστική ακτινοβολία) των οποίων το μήκος κύματος και η ένταση εξαρτώνται από το υλικό της ανόδου και την τάση του ηλεκτρικού πεδίου (Κωστάκης, 1999). Για να επιτευχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν οι ακτίνες των ανεπιθύμητων μηκών κύματος (λ). Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με τη χρησιμοποίηση ηθμών (φίλτρων) ακτινοβολίας, που επιτρέπουν τη σχεδόν πλήρη απάλειψη της ακτινοβολίας K β (του χαρακτηριστικού φάσματος) μιας ανόδου. Ένας ηθμός ακτινοβολίας είναι ένα λεπτό έλασμα ενός στοιχείου του οποίου η ακμή απορρόφησης K βρίσκεται σε μια τιμή λ λίγο μικρότερη από το λ της K α και μεγαλύτερη από το λ της K β του στοιχείου της ανόδου. Τα στοιχεία της ανόδου της λυχνίας είναι χαλκός (Cu), μολυβδαίνιο (Mo), κοβάλτιο (Co), άργυρος (Ag) και βολφράμιο (W).
- **τον απαριθμητή ακτίνων X,** ο οποίος περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta / \text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ / min , ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή. Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως

και το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X των προερχόμενων από τη λυχνία, ώστε να πληρείται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων (hkl) η εξίσωση του Bragg. Κατά την περιφορά του απαριθμητή με σταθερή ταχύτητα κατά 170 μοίρες είναι δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων, που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d.

- **το γωνιόμετρο**, το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X.
- **την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων**
- **τη μονάδα του υπολογιστή**, ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, μέσω αυτού ελέγχονται οι κορυφές του ακτινογραφήματος, απομακρύνεται ο θόρυβος μέσω κατάλληλου προγράμματος, αναγνωρίζονται οι φάσεις των ορυκτών και τέλος διαχωρίζονται οι επικαλυπτόμενες γραμμές.

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες X για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg το 1913. Η περίθλαση των ακτίνων X στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν ακτίνες X προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (σχήμα 2.1). Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d, τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

$$\lambda = \frac{2d\eta\mu\theta}{n}$$

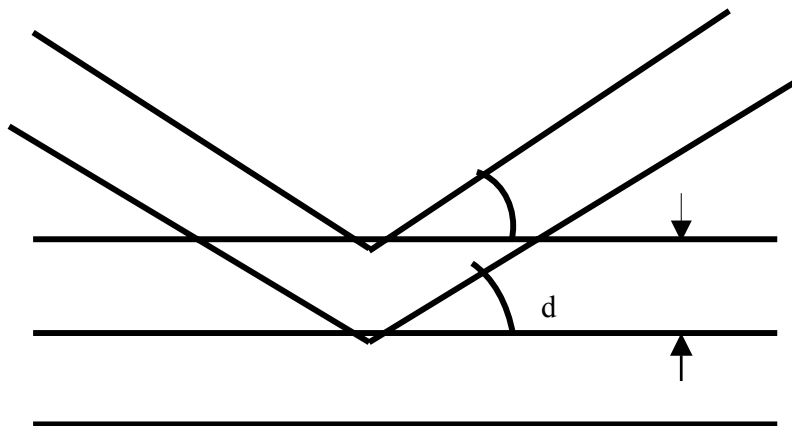
Όπου:

λ : μήκος κύματος

d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ : γωνία πρόσπτωσης

n : τάξη ανάκλασης



Σχήμα 2.1: Περίθλαση των ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg (Whiston, 1987)

2.5.6 Αρχή της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η χημική ανάλυση με την μέθοδο XRF είναι ένας τρόπος εκτίμησης της χημικής σύστασης των αποβλήτων που παράγουν όξινη απορροή. Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X χρησιμοποιείται για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Η μέθοδος αυτή διακρίνεται βάση του τρόπου ανίχνευσης των ακτίνων X που παράγονται από το δείγμα, σε ED-XRF (energy dispersive) και WD-XRF (wavelength dispersive). Στη δεύτερη περίπτωση η ανίχνευση γίνεται αφού οι παραγόμενες από το δείγμα ακτίνες X διαχωριστούν με βάση το μήκος κύματος, ενώ στη πρώτη ο διαχωρισμός τους γίνεται μέσα στον ανιχνευτή με βάση την ενέργεια που έχουν. Η ενέργεια των ακτίνων X βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 1-50 KeV.

Η αρχή της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X βασίζεται στο φαινόμενο εκδίωξης ηλεκτρονίων από εσωτερικές στοιβάδες που προκαλείται από βομβαρδισμό ενός ατόμου με φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης από αυτή των ηλεκτρονίων του. Στην περίπτωση αυτή οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των θέσεων αυτών συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων X (Περδικάκης, 2002).

Οι ακτίνες X δημιουργούνται από τον ιονισμό εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων (της K ή της L) ή με την απότομη επιβράδυνση ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων (φρενάρισμα) στο ηλεκτροστατικό πεδίο των ατόμων. Στην δεύτερη περίπτωση παράγεται το συνεχές φάσμα το οποίο περιέχει λίγες πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος γι' αυτό είναι ανεπιθύμητο. Στη πρώτη περίπτωση προκαλείται παραγωγή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας η οποία αποκαλείται με το όνομα της σειράς της στοιβάδας που ιονίζεται. Από την σειρά K διακρίνονται οι γραμμές Kα και Kβ.

Ο ιονισμός ενός ηλεκτρονίου εσωτερικής στοιβάδας με τη μέθοδο ED-XRF πραγματοποιείται με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία πρέπει να έχει ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια ιονισμού του ιονιζόμενου ηλεκτρονίου, άρα να βρίσκεται και αυτή στη περιοχή των ακτίνων X. Ένα φασματοφωτόμετρο ED-XRF αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- **Τη πηγή παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας :** Οι πιο συνηθισμένες πηγές παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X είναι τα ραδιοϊσότοπα ή οι χαμηλής ισχύος σωλήνες ακτίνων X. Ιδιαίτερη σημασία έχει η ενέργεια των χαρακτηριστικών τους ακτίνων μια και οι ακτίνες X ενός ραδιοϊσοτόπου μπορούν να ιονίσουν μόνο τα στοιχεία που έχουν ενέργεια ιονισμού μικρότερη από τις παραγόμενες πρωτογενείς ακτίνες. Η χρήση μικρής ισχύος σωλήνων παραγωγής ακτίνων X παρέχει ορισμένα πλεονεκτήματα απέναντι στα ραδιοϊσότοπα όπως υψηλότερη απόδοση σε πρωτογενείς ακτίνες X, μεγαλύτερη ποικιλία ενεργειών ακτίνων X και δυνατότητα διακοπής των ακτίνων X κλείνοντας την ηλεκτρική παροχή. Τα μειονεκτήματα των σωλήνων αυτών είναι η αστάθεια στον αριθμό των παραγόμενων ακτίνων λόγω αστάθειας του παρεχόμενου ηλεκτρικού δυναμικού (Καλλίθρακας, 1993).
- **Τον ανιχνευτή:** Η ανίχνευση των ακτίνων X μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση αναλογικών ανιχνευτών (proportional counters) και ανιχνευτών σπινθηριστών (scintillator counters) είτε με τη χρήση ημιαγωγών ανιχνευτών ακτίνων X (semiconductor detectors). Οι τελευταίοι είναι πιο ακριβοί αλλά έχουν το πλεονέκτημα της καλύτερης διακριτικής ικανότητας και άρα της ταυτόχρονης ανάλυσης των στοιχείων του δείγματος. Παρ' όλα αυτά είναι δυνατόν στο

φάσμα να προκύψουν και αλληλεπικαλύψεις στοιχείων και σε αυτήν την περίπτωση απαιτούνται παραπάνω υπολογισμοί για τον διαχωρισμό τους. Οι ημιαγωγοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται αποτελούνται ή από κρυστάλλους πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου (Si (Li)) ή από κρυστάλλους καθαρού γερμανίου (Ge). Όταν μια ακτίνα X εισχωρήσει σε έναν τέτοιο κρύσταλλο, απορροφάται μεταφέροντας έναν αριθμό ηλεκτρονίων στην στοιβάδα αγωγής. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται με τη βοήθεια εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και δίνουν έναν ηλεκτρικό παλμό η ένταση του οποίου είναι ανάλογη με την ενέργεια της ανιχνευθείσας ακτίνας (Καλλίθρακας, 1993). Είναι απαραίτητο να κρύνει ο ανιχνευτής στη θερμοκρασία υγρού αζώτου ώστε να μειώνεται ο θόρυβος και να επιτυγχάνεται η βέλτιστη ανάλυση. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί ανιχνευτές που ψύχονται ηλεκτρικά (φαινόμενο Peltier) χωρίς να απαιτούν τη χρήση υγρού αζώτου.

- **Το ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης και καταγραφής:** όπου το ηλεκτρικό σήμα με τη σειρά του ενισχύεται στον ενισχυτή του συστήματος, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον υπολογιστή. Κάθε φορά που παράγεται παλμός από τον ADC δημιουργείται ένας αριθμός που αντιπροσωπεύει ένα κανάλι. Κάθε κανάλι αντιπροσωπεύει ένα μικρό φάσμα ενεργειών. Τα δεδομένα συλλέγονται στον υπολογιστή και καταγράφονται υπό τη μορφή φάσματος πολλών διαύλων. Το φάσμα που προκύπτει απεικονίζεται σαν μια σειρά από εντάσεις (peaks) (Whiston, 1987).

Σε σύγκριση με ένα κλασσικό φασματοφωτόμετρο μπορεί να παρατηρηθεί η απουσία του μονοχρωμάτορα και η διάταξη υπό γωνία (μεταξύ αρχικής ακτινοβολίας και ανιχνευόμενης), απόρροια του γεγονότος ότι εκμεταλλεύεται η ακτινοβολία που εκπέμπει το δείγμα και όχι αυτή που απορροφάται.

Οι πρωτογενείς ακτίνες X_1 που εκπέμπονται από την πηγή προκαλούν την εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X_2 από το δείγμα, λόγω διέγερσής του (φθορισμός). Οι ενέργειες των ακτίνων X_2 είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των X_1 και εξαρτώνται από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Στη συνέχεια αφού ανιχνευτούν οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες από τον ανιχνευτή μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα. Από την ενέργεια των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών

προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος και η συγκέντρωσή τους σε αυτό (Καλλίθρακας, 1993).

Μια ειδική διάταξη ED-XRF είναι η μέθοδος φθορισμού ολικής ανάκλασης ακτίνων X. Σε αυτήν το υγρό δείγμα τοποθετείται σε μορφή μικρής σταγόνας (1-10μl) στο κέντρο του ανακλαστήρα από χαλαζία και ξηραίνεται. Ο ανακλαστήρας αυτός ακτινοβολείται από την πρωτογενή δέσμη ακτίνων X υπό πολύ μικρή γωνία ($<1^0$). Υπό αυτές τις συνθήκες η πρωτογενής δέσμη υφίσταται ολική ανάκλαση με αποτέλεσμα τη μείωση του θορύβου από σκέδαση που θα προξενούσε στον ανιχνευτή. Συνεπώς είναι δυνατή η ανίχνευση συγκεντρώσεων σε υγρά δείγματα της τάξης των 50 ppb ή μεγαλύτερες. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

2.5.7 Αρχή της δοκιμής μονοαξονικής θλίψης

Στα πλαίσια εκτίμησης των γεωτεχνικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων που παράγουν όξινη απορροή, πραγματοποιούνται δοκιμές με σκοπό την μέτρηση της αντοχής τους σε μονοαξονική θλίψη.

Ως αντοχή (strength) ενός υλικού είναι η ικανότητά του να ανθίσταται σε εξωτερικές δυνάμεις (τάσεις) η οποία εκφράζεται σε μονάδες τάσης (MPa). Η ικανότητα αυτή των υλικών εξαρτάται από τον τύπο της καταπόνησης (Αγιουτάντης, 2002). Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε καταπόνηση μόνο σε μονοαξονική θλίψη και υπολογίστηκε η αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη (compressive strength). Οι παράμετροι που συνήθως χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν την ελαστική συμπεριφορά ενός σώματος, είναι το μέτρο ελαστικότητας του Young και ο λόγος του Poisson. Η πρώτη εκφράζει τη σκληρότητα ή την ακαμψία ενός υλικού ενώ η δεύτερη εκφράζει την πλευρική παραμόρφωση ενός υλικού λόγω καταπόνησης σε μια διεύθυνση (Αγιουτάντης, 2002).

Η μονοαξονική θλιπτική καταπόνηση αναφέρεται στη περίπτωση που ασκείται μια μόνο ορθή τάση σε μια μόνο πλευρά ενός όγκου πετρώματος ή δοκιμίων όταν πρόκειται για εργαστηριακές δοκιμές. Τα εργαστηριακά δοκίμια είναι συνήθως κυλινδρικά, αλλά αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία είναι κυβικά. Στη συνέχεια φορτίζονται με έλεγχο της μετατόπισης κατά τον Ψ άξονά τους και συγχρόνως καταγράφεται η αντίστοιχη ανηγμένη παραμόρφωση που υφίστανται.

Ο ρυθμός φόρτισης ενός δοκιμίου σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης είναι συνήθως γραμμικός και στις περισσότερες περιπτώσεις ελέγχεται αυτόματα από τη μηχανή δοκιμής. Ένας τυπικός ρυθμός για ψαθυρά πετρώματα που συνίσταται από τη Διεθνή Ένωση για την Μηχανική των Πετρωμάτων είναι 0,5 έως 1 MPa/s ή 72,5 έως 145 psi/s.

Από την αποτύπωση των τιμών τάσης-παραμόρφωσης σε ορθογώνιο σύστημα αξόνων προκύπτει η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης (stress-strain curve) για κάθε δοκίμιο. Η καμπύλη αυτή αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα μέχρι τη διαρροή ή θραύση και το φθίνον τμήμα (μετά τη διαρροή ή θραύση). Συνεπώς προκύπτουν καμπύλες που περιγράφουν είτε ελαστική συμπεριφορά είτε πλαστική συμπεριφορά, είτε συνδυασμό των παραπάνω. Με βάση τον τύπο της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης χαρακτηρίζονται και τα υλικά που εξετάζονται στο εργαστήριο. Συνεπώς διακρίνονται οι παρακάτω τύποι υλικών (Αγιουτάντης, 2002):

- **Γραμμικά ελαστικό υλικό (linearly elastic)**, όταν η σχέση τάσης-παραμόρφωσης είναι της μορφής :

$$\sigma = E\varepsilon$$

- **Τέλεια ελαστικό (perfectly elastic)**, όταν η σχέση τάσης-παραμόρφωσης είναι της μορφής :

$$\sigma = E f(\varepsilon)$$

- **Τέλεια ελαστικό με υστέρηση (hysteresis)**, όταν κατά την αποφόρτισή του ακολουθείται διαφορετική τροχιά στο διάγραμμα τάσεων-παραμορφώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι αντιμετώπισης όξινης απορροής

3.1 Γενικά

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της όξινης απορροής είναι μέθοδοι πρόληψης (preventive methods) και εξουδετέρωσης (remedial methods). Οι τεχνικές πρόληψης είναι προτιμότερες γιατί αποτρέπουν την εμφάνιση του φαινομένου αποκλείοντας την επαφή των θειούχων μεταλλευμάτων με το οξυγόνο και νερό. Οι διορθωτικές τεχνικές επέμβασης περιλαμβάνουν συλλογή και επεξεργασία της όξινης απορροής. Αυτές διακρίνονται σε ενεργές, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως χημική εξουδετέρωση της όξινης απορροής σε κατάλληλες μονάδες και παθητικές, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως καθαρισμό της όξινης απορροής με κατάλληλη επεξεργασία της σε τεχνητούς υγρότοπους (Κομνίτσας, 2002).

3.2 Μέθοδοι περιορισμού όξινης απορροής

Οι μέθοδοι περιορισμού έχουν ως στόχο τον περιορισμό της μετανάστευσης της όξινης απορροής προς το περιβάλλον. Οι σημαντικότερες από αυτές περιλαμβάνουν εφαρμογή υγρών, στερεών ή οργανικών καλυμμάτων.

3.2.1 Στερεά αδιαπέρατα καλύμματα

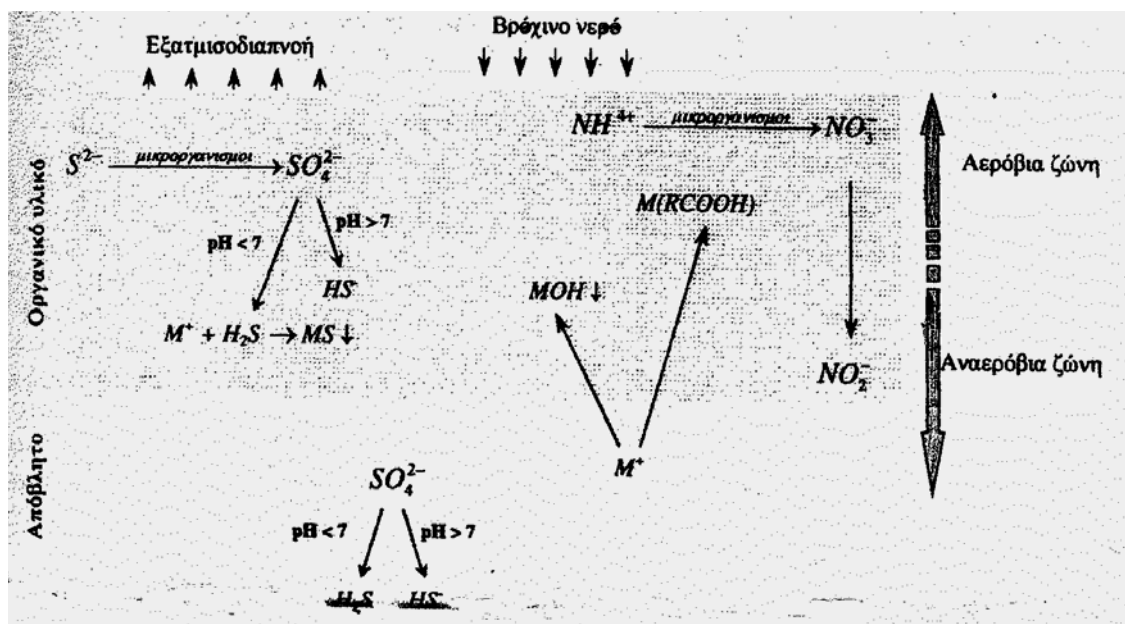
Οι μέθοδοι περιορισμού της όξινης απορροής στηρίζονται συχνά στη δημιουργία **στερεών αδιαπέρατων καλυμμάτων** που εμποδίζουν τη διείσδυση νερού προς τα απόβλητα και συνεπώς μειώνεται η ποσότητα της παραγόμενης όξινης απορροής. Οι τεχνικές αυτές απομόνωσης συνδυάζονται με κατακόρυφα τοιχία γύρω από τη μάζα των σωρών των επικίνδυνων αποβλήτων για τη προστασία του υπόγειου νερού.

Επιπλέον στην περίπτωση που η δημιουργία όξινης απορροής είναι αναπόφευκτη, τότε χρησιμοποιούνται **οργανικά καλύμματα** που στοχεύουν στον περιορισμό της διείσδυσης οξυγόνου και νερού στο πορώδες των αποβλήτων. Συνήθως σε τέτοιες

περιπτώσεις γίνεται εκσκαφή υλικού υπερκείμενου του υδροφόρου ορίζοντα και αντικατάστασή του από ένα πορώδες υλικό. Το υλικό αυτό δρα ως στρώμα φραγμού και εμποδίζει τη μεταφορά τοξικών συστατικών στο υπόγειο νερό. Οργανικά υλικά όπως η βιολογική ιλύς απέδωσαν εξαιρετικά αποτελέσματα λόγω των αντιδράσεων αναγωγής των θειικών και της καταβύθισης θειούχων ενώσεων των μετάλλων που λαμβάνουν χώρα στη μάζα τους.

Στη περίπτωση της βιολογικής ιλύος, ο συνδυασμός της χαμηλής υδραυλικής διαπερατότητας ($4,4 \times 10^{-4}$ cm/s ενώ μειώνεται ανάλογα με την ηλικία της) και της αυξημένης περιεκτικότητας σε υγρασία (40-70%), προσδίδει στο οργανικό κάλυμμα τον χαρακτήρα ενός φυσικού φραγμού. Επομένως εισροή οξυγόνου μπορεί να προκληθεί μόνο από το νερό που συγκρατείται στους πόρους της ιλύος (Peppas et al., 2000). Παρουσία λοιπόν του οξυγόνου και αερόβιων μικροοργανισμών οξειδώνεται το οργανικό φορτίο και παράγεται CO_2 και H_2O με στερεό υπόλειμμα το χούμος. Με την πάροδο του χρόνου μειώνεται η περιεχόμενη υγρασία και δημιουργούνται δύο ζώνες στο στρώμα του οργανικού καλύμματος. Κοντά στην επιφάνεια δημιουργείται η αερόβια ζώνη, όπου παρατηρείται σημαντικός ρυθμός αποδόμησης του οργανικού φορτίου, συρρίκνωση και ρωγμάτωση του καλύμματος και σταδιακή αύξηση της υδραυλικής αγωγιμότητας του. Υπό αερόβιες συνθήκες, τα τυχόν ιόντα θείου μετατρέπονται σε θειικά με τη δράση των μικροοργανισμών. Τα θειικά ανιόντα καθώς μεταφέρονται προς την αναερόβια ζώνη μέσω του νερού κατείσδυσης, μετασχηματίζονται, ανάλογα με pH, σε υδροθειώδη ή υδροθειώδη ιόντα. Στα κατώτερα στρώματα κοντά στη διεπιφάνεια καλύμματος και αποβλήτων, τα μεταλλικά ιόντα εκχειλίζονται από τα απόβλητα και κινούνται προς τα άνω λόγω τριχοειδών φαινομένων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθισή τους ως υδροξείδια ($\text{MOH} \downarrow$) λόγω της αυξημένης αλκαλικότητας, είτε τη συμπλοκοποίηση τους λόγω της ιονεναλλακτικής ικανότητας του οργανικού φορτίου (McNevin, 1998). Οι προηγούμενες διεργασίες φαίνονται στο σχήμα 3.1.

Η βιολογική ιλύς χρησιμοποιείται ως λίπασμα για την ανάπτυξη των φυτών, στη περίπτωση που αποφασιστεί μελλοντική φυτοκάλυψη του καλύμματος. Τα καλύμματα αποτελούνται και από άλλα υλικά όπως βιομηχανικά ορυκτά με αυξημένη ιονεναλλακτική ικανότητα π.χ. ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά και μπεντονίτες.



Σχήμα 3.1: Χημικές αντιδράσεις στην αερόβια και αναερόβια ζώνη του οργανικού υλικού (Κομνίτσας, 2002).

3.2.2. Ανάσχεση ροής επιφανειακού και υπόγειου νερού

Ως μέθοδοι περιορισμού θεωρούνται επίσης η ανάσχεση ροής επιφανειακού και υπόγειου νερού προς τις περιοχές διάθεσης στερεών αποβλήτων καθώς και η ανάσχεση ροής των υπόγειων ρυπασμένων νερών προς τον υδροφόρο ορίζοντα (Κομνίτσας, 2002). Η πρώτη περίπτωση πραγματοποιείται με τεχνικές εκτροπής, οι οποίες περιλαμβάνουν κατασκευή τάφρων ή αναχωμάτων των οποίων τα τοιχώματα καλύπτονται με γεωμεμβράνη. Συχνά προτιμάται η κάλυψη των αποβλήτων με υλικά χαμηλής διαπερατότητας καθώς και με πλαστικές γεωμεμβράνες. Οι πλαστικές γεωμεμβράνες είναι πολύ ακριβές γι' αυτό και χρησιμοποιούνται για την απομόνωση κυρίως μικρών τμημάτων υλικών που παράγουν όξινη απορροή. Η στεγανοποίηση με εδαφικό κάλυμμα όπως στρώμα από χαλίκια και άμμο εμποδίζει κατά πολύ την κατείσδυση όξινων εκχυλισμάτων.

Οι αλκαλικοί τάφροι επαναφόρτισης (alkaline recharge trenches) είναι επιφανειακά χαντάκια πληρωμένα με αλκαλικά υλικά, τα οποία μπορούν να εξουδετερώσουν μέρος της παραγόμενης όξινης απορροής λόγω προσθήκης αλκαλικότητας στο επιφανειακό

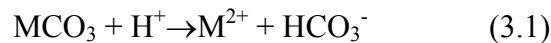
νερό. Αυτά τα συστήματα κατασκευάζονται στην επιφάνεια αποθέσεων με σημαντικό δυναμικό παραγωγής οξύτητας και μετά την τοποθέτησή τους παρατηρήθηκε μείωση της παραγόμενης όξινης απορροής κατά 90%. Μίγμα από τσιμέντο και τέφρα που πληρώνει τα κενά των πετρωμάτων χρησιμοποιείται για την απομόνωση των πετρωμάτων που παράγουν όξινη απορροή από το υπόγειο νερό (συχνά εφαρμόζεται σε αποκατεστημένα τμήματα υπαίθριων μεταλλευτικών έργων). Επιπλέον αντίστοιχα πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται για το κλείσιμο διόδων που παρατηρούνται σε υπόγεια έργα, που είναι εγκατελειμμένα ή περιλαμβάνουν δραστηριότητες εξόρυξης μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Οι κυριότερες δίοδοι περιλαμβάνουν στοές και πηγάδια αερισμού και μεταφοράς μεταλλευμάτων (Κομνίτσας, 2002).

Με την προσθήκη αλκαλικών υλικών στα θειούχα απορρίμματα καταστέλλεται η γένεση όξινης απορροής. Η ανάμιξη ασβεστολιθικής άμμου στους σωρούς συμβάλει στη σταθεροποίηση του υλικού και στη ενίσχυση του δυναμικού εξουδετέρωσης του συστήματος. Επιπλέον συμβάλει στην καταστολή της δράσης των οξύφυλλων βακτηρίων μέσω της αύξησης του pH και μειώνει το ρυθμό οξείδωσης του σιδηροπυρίτη λόγω της κάλυψης του από στερεά προϊόντα οξείδωσης. Η καταβύθιση των προϊόντων αυτών οδηγεί στη δημιουργία ενός στρώματος με πολύ μικρή διαπερατότητα που εμποδίζει τη διείσδυση νερού και αέρα στα κατώτερα στρώματα του σωρού. Σταθεροποίηση μέσω φωσφορικών εφαρμόζεται κυρίως σε οξειδωμένα απορρίμματα στα οποία υπάρχει υψηλή κινητικότητα Pb. Η δράση των φωσφορικών μειώνει το φυτοδιαθέσιμο/ευδιάλυτο κλάσμα των τοξικών στοιχείων, μέσω της δέσμευσης των μεταλλικών ρύπων σε μορφή δυσδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων (Κομνίτσας, 2002).

3.2.3 Φυτοκάλυψη αποθέσεων

Στη περίπτωση μεταλλείων που έχουν εγκαταλειφθεί ή κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους, η φυτοκάλυψη των αποθέσεων αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο περιορισμού του φορτίου της όξινης απορροής. Συνήθως οι αποθέσεις αποτελούνται από υλικά που προέρχονται από τα υπερκείμενα ή ενδιάμεσα του κοιτάσματος στρώματα καθώς και από τα απόβλητα επίπλευσης μετά από την απομάκρυνση νερού. Τα υλικά αυτά αναμιγνύονται συνήθως με αλκαλικά υλικά όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα ώστε να εξουδετερώνεται η τάση για παραγωγή οξύτητας.

Στις περισσότερες αποθέσεις τα θειούχα ορυκτά βρίσκονται σε επαφή με μια ποικιλία άλλων ορυκτών που καταναλώνουν την οξύτητα που παράγεται από την οξείδωση των θειούχων. Τα ορυκτά αυτά είναι κυρίως ανθρακικά, πυριτικά και αργιλοπυριτικά (Plumlee, 1999). Τα κυριότερα ορυκτά που συμμετέχουν στην εξουδετέρωση της όξινης απορροής είναι ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο δολομίτης $[(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$ και ο μαγνησίτης (MgCO_3). Τα ορυκτά αυτά καταναλώνουν την παραγόμενη οξύτητα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



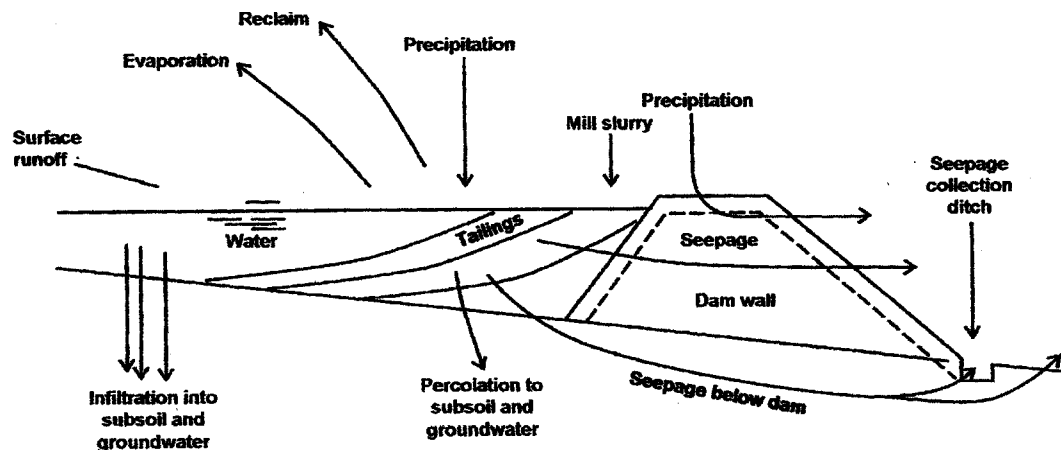
Κάποια άλλα ορυκτά που μπορούν να δράσουν κατά της οξύτητας είναι ορυκτά του Cu και του Zn σε ξηρά περιβάλλοντα, όπως σμισθονίτης (ZnCO_3), αζουρίτης $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ και μαλαχίτης $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$. Κάποια άλλα πυριτικά ορυκτά του Al και του Ca που συναντώνται συχνά στις μεταλλικές αποθέσεις είναι ο K-ούχος άστριος (KAlSi_3O_8) και το πλαγιόκλαστο ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Σύμφωνα με τη μελέτη ερευνητών, η παρουσία ορυκτών που καταναλώνουν οξύτητα στις αποθέσεις, μειώνει σημαντικά την παραγωγή της όξινης απορροής και βελτιώνει τη ποιότητα των εκχυλισμάτων (Τριανταφυλλίδης, 2002). Συχνά μειώνεται στις αποθέσεις η ποσότητα ροής της όξινης απορροής λόγω στεγανοποίησής τους και μεταβάλλεται η ποιότητα του νερού από όξινο σε αλκαλικό. Η στεγανοποίηση των αποθέσεων προκαλείται συνήθως με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας. Συνιστάται σε τέτοιες περιπτώσεις η ανάσχεση του επιφανειακού νερού με σκοπό τη μείωση της ποσότητας του νερού που εισέρχεται στο ορυχείο.

3.3 Προληπτικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι αυτές στοχεύουν στη πρόληψη της δημιουργίας όξινης απορροής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με άντληση και επεξεργασία των όξινων εκχυλισμάτων στους ελεγχόμενους χώρους διάθεσης, η οποία κοστίζει πολύ. Η ελεγχόμενη διάθεση των αποβλήτων σε κατάλληλες περιοχές και στη συνέχεια η απομόνωσή τους πραγματοποιείται με σκοπό να αποκλειστεί η επαφή τους με το οξυγόνο και το νερό. Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας είναι μια από τις καταλληλότερες μεθόδους ελαχιστοποίησης της όξινης απορροής.

3.3.1 Φράγματα διάθεσης αποβλήτων

Τα φράγματα διάθεσης αποβλήτων (tailing dams) έχουν αδιαπέρατα πλευρικά τοιχώματα και πυθμένα και χρησιμοποιούνται για την διάθεση των αποβλήτων εμπλουτισμού. Ο σχεδιασμός ενός τυπικού φράγματος φαίνεται στο σχήμα 3.2. Η διάθεση του πολφού των αποβλήτων πραγματοποιείται συχνά με την τεχνική της ταχείας ξήρανσης ώστε να διαχωρίζονται οι στερεές και υγρές φάσεις του. Τα νερά αντλούνται στις εγκαταστάσεις εμπλουτισμού για να επαναχρησιμοποιηθούν, είτε αποθηκεύονται σε δεξαμενές για μελλοντική χρήση, είτε διοχετεύονται σε επιφανειακούς αποδέκτες, μετά από επεξεργασία τους. Τα δάπεδά τους κατασκευάζονται από εδαφικά ή συνθετικά υλικά (από πολυαιθυλένιο) των οποίων η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα των παραγόμενων εκχυλισμάτων. Βέλτιστη συμπεριφορά επιτυγχάνεται όταν ένα συνθετικό δάπεδο τοποθετηθεί επί ενός αργιλικού στρώματος (Κομνίτσας, 2002).

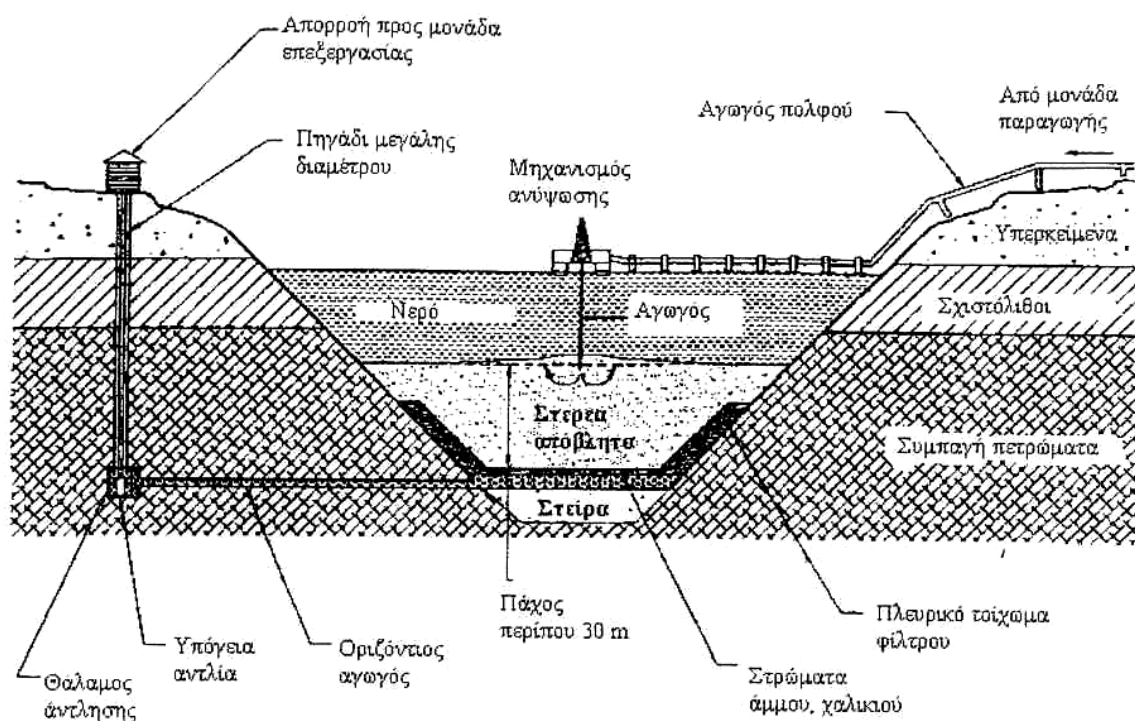


Σχήμα 3.2: Τυπικός σχεδιασμός φράγματος απόθεσης (European Commission, 2002)

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σ' αυτές τις περιοχές πραγματοποιείται με τις τεχνικές:

- 1) Ταχείας ξήρανσης (sub – aerial disposal)
 - 2) Διατήρησης υπερκείμενου υδατικού διαλύματος (sub – aqueous disposal).
- 1) Η πρώτη τεχνική περιλαμβάνει περιμετρική διάθεση σε τακτά χρονικά διαστήματα του πολφού χαμηλής πυκνότητας, σε στερεά λεπτά στρώματα εντός μιας περιοχής διάθεσης, με κλίση προς το κέντρο της. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται γρήγορη απομάκρυνση του επιφανειακού νερού, λόγω αποστράγγισης κι εξάτμισης και συνεπώς ταχεία ξήρανση των προκύπτοντων στρωμάτων των στερεών αποβλήτων. Συνεπώς εξασφαλίζεται ο διαχωρισμός των στερεών και υγρών φάσεων και δημιουργείται ένα φράγμα ξηρών αποβλήτων, τα οποία με τη πάροδο του χρόνου πακτώνονται και δημιουργούν αδιαπέρατα πλευρικά τοιχώματα. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αποκατάσταση της περιοχής διάθεσης στη συνέχεια με φυτοκάλυψη. Τα συστήματα αυτά συνοδεύονται από συστήματα συλλογής της περίσσειας νερού ή των παραγόμενων εκχυλισμάτων. Η απομάκρυνση περίσσειας νερού ελαχιστοποιεί την πιθανότητα μελλοντικών διαρροών και αστοχίας των πλευρικών τοιχωμάτων (Κορνίτσας, 2002).

2) Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη διάθεση υγρών αποβλήτων υπό μορφή αραιού πολφού (25-50% στερεά) σε περιοχές που ονομάζονται λίμνες τελμάτων (tailing ponds). Στη περίπτωση αυτή επιτυγχάνεται η καθίζηση των στερεών με τη βαρύτητα, ενώ παράλληλα διατηρείται ένα στρώμα νερού πάνω από το στρώμα των στερεών αποβλήτων (σχήμα 3.3). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι επαρκές το πάχος του στρώματος νερού ώστε να εμποδίζεται η μεταφορά οξυγόνου στα στερεά απόβλητα και συνεπώς η οξείδωσή τους. Επιπλέον για τη σωστή λειτουργία των λιμνών αυτών είναι απαραίτητη η στεγανοποίηση του πυθμένα και των πλευρικών τοιχωμάτων. Το επίπεδο νερού της λίμνης πρέπει να είναι χαμηλό ώστε να αποφεύγονται υπερχειλίσεις σε περίπτωση πλημμύρων. Ο συντελεστής αυτός ασφαλείας πρέπει να βρίσκεται σε ισορροπία με την ανάγκη να παραμείνει μια συγκεκριμένη ποσότητα νερού στη λίμνη, γιατί τα στερεά χρειάζονται συγκεκριμένο χρόνο για να καταβυθιστούν (Κομνίτσας, 2002).



Σχήμα 3.3: Διάθεση αποβλήτων με την τεχνική διατήρησης υπερκειμένου υδατικού καλύμματος (Mittal and Holl, 1996).

3.3.2 Μέθοδοι σταθεροποίησης και στερεοποίησης αποβλήτων

Γενικά

Μια εναλλακτική μέθοδος πρόληψης της όξινης απορροής, με λιγότερο κόστος, είναι η επί τόπου στερεοποίηση και γεωχημική σταθεροποίηση των αποβλήτων που εκτίθενται στην ύπαιθρο. Στόχος της έρευνας αυτής είναι η ανάπτυξη τεχνολογίας μέσω της οποίας στερεοποιείται ο πολφός αποβλήτων με κάποιο συνδετικό υλικό κατά τη διαδικασία διάθεσης αποβλήτων σε φυσικό περιβάλλον, για τη μείωση της απελευθέρωσης των τοξικών τους στοιχείων. Με την μέθοδο αυτή αποφεύγονται και τυχόν κατολισθήσεις των σωρών διάθεσης.

Η μέθοδος της στερεοποίησης και γεωχημικής σταθεροποίησης είναι αποδεκτή από το γραφείο Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Μελέτες που έχουν γίνει, απέδειξαν ότι η μέθοδος αυτή είναι πιο αποτελεσματική σε ανόργανα απόβλητα απ' ότι σε οργανικά (Minocha et al., 2002).

3.3.2.1. Στερεοποίηση

Η μέθοδος της στερεοποίησης έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μονάδα παραγωγής χρυσού στον Καναδά. Τα απόβλητα αυτής περιέχουν σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, χαλαζία, ανθρακικά άλατα, κτλ. Στα στερεοποιημένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν πειράματα τριαξονικής θλίψης με σκοπό των προσδιορισμό των κατώτερων και ανώτερων οριακών γεωτεχνικών ιδιοτήτων (συνοχή, γωνία εσωτερικής τριβής) που απαιτούνται. Οι γεωτεχνικές αυτές ιδιότητες διαφοροποιούνται ανάλογα με τη γεωμετρία και τις συνθήκες διάθεσης των αποβλήτων. Στα πειράματα αυτά διαπιστώθηκε ότι οι μηχανικές ιδιότητες των αποβλήτων είναι διαφορετικές ανάλογα με το περιεχόμενο συνδετικό υλικό, γεγονός που συμβάλει στον καθορισμό των γεωτεχνικών ιδιοτήτων των αποβλήτων για συγκεκριμένη κλίση και ύψος των αποθέσεων (Zou & Huang, 2003).

3.3.2.2 Γεωχημική σταθεροποίηση

Με τη μέθοδο της στερεοποίησης επιτυγχάνεται παράλληλα με τη μηχανική και η χημική σταθεροποίηση των αποβλήτων. Τόσο η στερεοποίηση όσο και η γεωχημική σταθεροποίηση οφείλονται στη δημιουργία δευτερογενών ενώσεων, η καταβύθιση των οποίων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, προκαλεί την στερεοποίηση των αποβλήτων (Somot et al., 2002).

Επι τόπου μελέτες από διάφορους ερευνητές, έχουν αποδείξει ότι η μακροχρόνια γεωχημική σταθερότητα των στερεοποιημένων αποβλήτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ένας εκ των οποίων είναι η φύση των δευτερογενών αδιάλυτων ορυκτών. Τα ορυκτά αυτά καταβυθίζονται, μειώνουν την διαπερατότητα των στερεοποιημένων αποβλήτων και ακινητοποιούν τους ρυπαντές.

Παρά το γεγονός ότι τα δευτερογενή ορυκτά που προκαλούν τη στερεοποίηση δεν έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια μέχρι σήμερα, εκτιμάται ότι είναι υδροξείδια που δημιουργούνται σε αλκαλικό περιβάλλον λόγω προσθήκης αλκαλικών πρόσθετων ή συνδετικών υλικών στα απόβλητα. Πρόκειται για φάσεις που συνθέτονται από στοιχεία όπως Fe, Cu, Zn, Mg και ορισμένες φορές από Al, πιθανότατα με οξυυδροξείδια. Θα μπορούσαν να αποτελούνται επίσης από θειικές, ανθρακικές και αργιλοπυριτικές πολυσύνθετες φάσεις. Εξ' αιτίας της καταβύθισης των δευτερογενών αυτών αδιάλυτων φάσεων αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου η γεωχημική σταθερότητα των στερεοποιημένων αποβλήτων (Somot et al., 2002).

Σύμφωνα με ερευνητές, τα ορυκτά που είναι υπεύθυνα για τη στερεοποίηση, είναι κυρίως τα ασβεστοπυριτικά υδροξείδια C-S-H (όπου S: SiO_2 , C: CaO , H: H_2O) και πιθανόν ο ετρινγκίτης $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Somot et al., 2002). Σύμφωνα με μελετητές, έχει διαπιστωθεί ότι ο ετρινγκίτης παίζει σημαντικό ρόλο μόνο στα αρχικά στάδια ανάπτυξης της αντοχής των στερεοποιημένων αποβλήτων και η καταβύθισή του προκαλεί αύξηση της αντοχής του υλικού (Somot et al., 2002). Ορισμένοι ερευνητές προσπάθησαν στο παρελθόν να διαπιστώσουν την ικανότητα του ετρινγκίτη να φιλοξενεί στη δομή του, ανάλογα με τις συνθήκες pH, ρυπαντές όπως βαρέα μέταλλα και άλλα επικίνδυνα ιχνοστοιχεία (Perkins & Palmer, 2000). Έχει αναγνωριστεί μια σειρά φάσεων που προκύπτουν από την αποσταθεροποίηση του ετρινγκίτη λόγω μεταβολής του pH από

αλκαλικό σε όξινο (Myneni et al, 1998). Ο ετρινγκίτης είναι σταθερός μόνο σε $\text{pH} > 10.7$, συνθήκες που δημιουργούνται με τη προσθήκη μεγάλου ποσοστού τέφρας σε απόβλητα μικτών θειούχων όπως στη περίπτωση του Λαυρίου. Σε χαμηλότερο pH : 10,7-9,5 λόγω ανάμιξης μικρότερου ποσοστού τέφρας με τα απόβλητα του Λαυρίου παρατηρήθηκε ότι ο ετρινγκίτης διαλύεται σε γύψο και υδροξείδια Al που ελέγχουν τη δράση των Ca^{2+} , Al^{3+} και SO_4^{2-} .

Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι πολλά δισθενή κατιόντα μπορούν να αντικαταστήσουν το Ca^{2+} του ετρινγκίτη (Li et al., 2001). Ερευνητές ανέφεραν στο παρελθόν ότι ο ετρινγκίτης φιλοξενεί τα στοιχεία Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} στη θέση του M^{2+} στην κρυσταλλική δομή του (Li et al., 2001). Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι ότι φιλοξενεί σε ορισμένα τμήματα του πλέγματός του ιόντα που αντικαθιστούν άλλα χωρίς να αλλάζει η δομή του, π.χ. στη θέση του Al^{3+} του ετρινγκίτη μπορεί να ενσωματωθεί Fe^{3+} και Mn^{3+} . Η δημιουργία του επιπλέον προκαλεί σημαντική διόγκωση του υλικού (Xenidis et al., 2001).

3.3.2.3 Καταβύθιση μετάλλων

Τα μέταλλα απομακρύνονται από το διάλυμα όταν μεταβληθούν οι γεωχημικές συνθήκες με δύο τρόπους. Είτε με την καταβύθιση κάποιων αδιάλυτων ενώσεων (θειικά ή ανθρακικά άλατα και υδροξείδια), είτε μέσω διαδικασιών ρόφησης των κατιόντων των μετάλλων από τα ορυκτά και την οργανική ύλη που βρίσκονται στα ιζήματα του πυθμένα των ρεμάτων.

Μεγαλύτερη τάση προσρόφησης των κατιόντων των μετάλλων από το διάλυμα παρουσιάζουν τα αργιλικά ορυκτά και τα ένυδρα οξείδια και υδροξείδια του Fe και του Mn . Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στους εξής λόγους: (Skarpelis, 1999).

- Κύριο χαρακτηριστικό των ορυκτών αυτών είναι η παρουσία ομάδων OH^- στο πλέγμα τους και ιδιαίτερα στις εξωτερικές στιβάδες. Με την αύξηση του pH το επιφανειακό ενεργό φορτίο και η ενεργότητα του OH^- αυξάνονται και ευνοείται η πρόσληψη των θετικά φορτισμένων ιόντων από το διάλυμα.
- Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι το πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων τους, το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ειδική επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό ευνοεί τις

διαδικασίες ρόφησης και προσρόφησης των κατιόντων των μετάλλων στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών και των υδροξειδίων.

3.3.2.4 Γεωχημική συμπεριφορά ιχνοστοιχείων

Στο υποκεφάλαιο αυτό αναλύεται η γεωχημική συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων που έχουν εντοπιστεί στα μικτά θειούχα απόβλητα και μελετώνται στη παρούσα εργασία.

Σίδηρος (Fe)

Ο Fe φιλοξενείται κατά κύριο λόγο στο πλέγμα του σιδηροπυρίτη. Όταν ο σιδηροπυρίτης έρχεται σε επαφή με τον αέρα τότε οξειδώνεται και παρουσία άφθονου νερού ο Fe μπορεί να μεταφέρεται εν διαλύσει ως δισθενής Fe^{2+} ή $\text{Fe}(\text{OH})^+$. Σύμφωνα με ερευνητές, οι μορφές του δισθενούς σιδήρου είναι σταθερές για τιμές pH μεταξύ 5 και 8 σε συνθήκες μη οξειδωτικές (Τριανταφυλλίδης, 2002). Αντίθετα σε οξειδωτικό περιβάλλον και στις ίδιες συνθήκες pH ο δισθενής Fe οξειδώνεται και καθιζάνει αμέσως ως υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (π.χ. γκαιτίτης, φερριυδρίτης). Όταν οι συνθήκες γίνουν ακόμα πιο όξινες με $\text{pH} < 3$ και οξειδωτικές ($E_h > +0,8\text{mV}$) τότε ο δισθενής οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο και μπορεί να μεταφέρεται εν διαλύσει ως Fe^{3+} ή $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Ερευνητές διαπίστωσαν ότι με την άνοδο της τιμής του pH η μεταφορά του σιδήρου εν διαλύσει είναι αδύνατη, κι' έτσι καθιζάνει ο Fe^{3+} με τη μορφή ένυδρων οξειδίων (π.χ. γκαιτίτης, φερριυδρίτης) και σπανιότερα ως γαιροσίτης $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$. Τα ένυδρα οξείδια του τρισθενούς σιδήρου έχουν ισχυρή ικανότητα ρόφησης ιχνοστοιχείων στη δομή τους όπως το As. Γενικά για να μεταφερθεί ο σίδηρος εν διαλύσει είτε ως δισθενής είτε ως τρισθενής στα διαλύματα, πρέπει να επικρατούν ασθενώς όξινες και μη οξειδωτικές συνθήκες για τον πρώτο και πολύ όξινες και οξειδωτικές για τον δεύτερο (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος εμφανίζεται κυρίως στο πλέγμα του γαληνίτη, η οξείδωση του οποίου απελευθερώνει τον δισθενή Pb. Ο Pb είναι πολύ δυσδιάλυτο μέταλλο και η μετακίνηση του εν διαλύσει γίνεται μόνο σε πολύ όξινα διαλύματα με τιμές $\text{pH} < 2$. Σε συνθήκες με τιμές pH μεταξύ 2 και 6 ο Pb συνήθως καθιζάνει σχηματίζοντας ένυδρα θειϊκά και φωσφορικά άλατα με τον Fe. Σύμφωνα με ερευνητές, σε διαλύματα με τιμές $\text{pH} > 6$ απομακρύνεται από το διάλυμα προσροφούμενος στην επιφάνεια του γκαϊτίτη (Τριανταφυλλίδης, 2002). Σε συνθήκες πολύ υψηλού pH όπου δεν είναι δυνατή η μετακίνησή του σχηματίζει επιτόπου αδιάλυτα οξειδωμένα παράγωγα, όπως ο κερουσίτης (PbCO_3), ανγκλεσίτης (PbSO_4) και οξείδιο (PbO).

Ψευδάργυρος (Zn)

Ο Zn απαντά κυρίως στο πλέγμα του σφαλερίτη η οξείδωση του οποίου προκαλεί την απελευθέρωσή του με τη μορφή δισθενούς Zn. Σε αντίθεση με τον Pb, ο Zn αποτελεί ένα αρκετά ευκίνητο μέταλλο το οποίο σε διαλύματα με τιμές $\text{pH} < 6$ μεταφέρεται εν διαλύσει με τη μορφή του Zn(OH)_2 . Σε τιμές pH μεταξύ 6 και 8 ο Zn καθιζάνει σχηματίζοντας ένυδρα οξείδια και παρουσία ανθρακικών ορυκτών σμισθονίτη. Αντίθετα διάφοροι ερευνητές διαπίστωσαν σε διαλύματα με τιμές pH μεγαλύτερες του 8, ότι ο Zn παρουσιάζεται αδιάλυτος και καθιζάνει κυρίως με τη μορφή του σμισθονίτη (Τριανταφυλλίδης, 2002). Επιπλέον σε πολύ όξινα διαλύματα, όταν η τιμή του pH γίνει μεγαλύτερη του 3 ο Zn προσροφάται στην επιφάνεια υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου που καθιζάνουν π.χ. του γκαϊτίτη.

Χαλκός (Cu)

Ο Cu απαντά κυρίως στο πλέγμα των θειούχων ορυκτών όπως του χαλκοσίτη και του χαλκοπυρίτη, τα οποία όταν οξειδώνονται απελευθερώνουν το μέταλλο στο διάλυμα. Σε σχέση με τον Zn και τον Pb, ο Cu παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στη συμπεριφορά του διότι εμφανίζεται σε δύο καταστάσεις οξείδωσης, Cu^+ και Cu^{2+} . Σε διαλύματα με τιμές pH μικρότερες του 6 εμφανίζεται κινητικός ενώ σε διαλύματα με τιμές pH μεταξύ 6 και 8.3 είναι ελάχιστα κινητικός, λιγότερο και από τον Pb (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Όταν ο Fe και ο Cu απελευθερώνονται ταυτόχρονα στο διάλυμα λόγω οξείδωσης τότε η συνύπαρξη των ζευγών Fe^{2+} - Fe^{3+} και Cu^+ - Cu^{2+} εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε διάλυμα με τιμές pH μεγαλύτερες του 6 ο σίδηρος οξειδώνεται από Fe^{2+} σε Fe^{3+} και ο χαλκός ανάγεται από Cu^{2+} σε Cu^+ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και Cu_2O .

Με pH μικρότερο από 6 τα κατιόντα του χαλκού συνυπάρχουν με τα κατιόντα του σιδήρου και μεταφέρονται εν διαλύσει (Τριανταφυλλίδης, 2002). Όταν η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι μικρή και η συγκέντρωση του σιδήρου σημαντική, τότε ακόμα και σε συνθήκες με $\text{pH} < 6$ ο χαλκός απομακρύνεται διότι τα κατιόντα του προσροφώνται στην επιφάνεια του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ που καταβυθίζεται στο διάλυμα.

Στις συνθήκες αυτές είναι πιθανή η απόθεση μεταλλικού χαλκού. Ο Cu έχει τη μεγαλύτερη τάση από όλα τα βασικά μέταλλα να απορροφάται στην επιφάνεια ένυδρων οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου και αργιλικών ορυκτών όταν το pH του διαλύματος βρίσκεται μεταξύ 6 και 8. Επίσης στη περίπτωση αυτή σχηματίζει και δευτερογενή ορυκτά. Σε διάλυμα με τιμές pH μεγαλύτερες του 8 σχηματίζει δυσδιάλυτες ανθρακικές ενώσεις όπως ο αζουρίτης και μαλαχίτης (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Μαγγάνιο (Mn)

Το Mn εμφανίζεται κυρίως στο πλέγμα ανθρακικών ορυκτών όπως του ροδοχρωσίτη (MnCO_3) αλλά και σε ίχνη στο πλέγμα του σφαλερίτη. Όταν απομακρυνθεί από τα ορυκτά τότε μπορεί να μεταφερθεί εν διαλύσει με μεγάλη ευκολία. Παρουσιάζει πολλές καταστάσεις οξείδωσης (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) αλλά στα διαλύματα επικρατεί η μορφή Mn^{+2} καθώς αυτή ευνοεί τη μετακίνησή του (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Σε διαλύματα με τιμές $\text{pH} < 7$ το Mn^{2+} μεταφέρεται εν διαλύσει ενώ σε τιμές $\text{pH} > 7$ οξειδώνεται σε Mn^{3+} και Mn^{4+} , με αποτέλεσμα την καθίζηση ανθρακικών ορυκτών (MnCO_3) και ιδιαίτερα οξειδίων (Mn_2O_3) και υδροξειδίων [$\text{Mn}(\text{OH})_2$]. Η καταβύθιση υδροξειδίων λαμβάνει χώρα σε τιμές pH και Eh υψηλότερες από αυτές που απαιτούνται για την καταβύθιση των υδροξειδίων του σιδήρου (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Θειικά ανιόντα (SO_4^{2-})

Τα θειικά ανιόντα στο διάλυμα προέρχονται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Κατά την οξείδωση τους το S οξειδώνεται από S^{2-} σε S^{6+} . Εκτός από SO_4^{2-} έχουν προσδιοριστεί και άλλες μορφές του θείου όπως S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ και SO_3^{2-} . Συνήθως σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, τα θειικά ανιόντα είναι το κύριο προϊόν της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (Τριανταφυλλίδης, 2002).

Τα θειικά ανιόντα διατηρούνται εν διαλύσει με ευκολία ανεξάρτητα του pH (Skarpelis, 1999). Θειικά ορυκτά που δημιουργούνται δευτερογενώς λόγω οξείδωσης και καταβύθισης είναι η γύψος (CaSO_4) και ο γιαροσίτης [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$].

3.3.2.5 Υλικά που χρησιμοποιούνται για στερεοποίηση

Σήμερα διερευνάται η καταλληλότητα υλικών που χρησιμοποιούνται για την στερεοποίηση των αποβλήτων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στερεοποίησης είναι τα κυλινδρικά καλούπια στερεοποιημένων αποβλήτων όπου τα απόβλητα αναμιγνύονται με ιπτάμενη τέφρα και τσιμέντο. Τα στερεοποιημένα αυτά κυλινδρικά καλούπια αφήνονται να ωριμάσουν στο φυσικό περιβάλλον και μόνο η επιφάνεια τους εκτίθεται άμεσα. Στη περίπτωση αυτή τα στερεοποιημένα απόβλητα έχουν αυξημένη αντοχή και πυκνότητα αλλά μετά από δέκα χρόνια χάνονται οι αρχικές ιδιότητές τους εξ' αιτίας των κύκλων υγρασίας-ξηρασίας (Fitch & Cheeseman, 2003). Παρά το γεγονός ότι το τσιμέντο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πρόσθετο υλικό, είναι ακριβό και γι' αυτό τον λόγο δεν θεωρείται ιδανικό υλικό για τη στερεοποίηση των αποβλήτων.

Επιπλέον όταν υπάρχει αρκετό νερό στους πόρους των αποβλήτων τότε η χρήση του τσιμέντου για την στερεοποίηση σωρού μικτών θειούχων αποβλήτων δεν είναι αποτελεσματική. Έρευνες απέδειξαν ότι πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι η χρήση υλικού HiFa. Αποτελείται κυρίως από Ca-Al-SO_4 και έχει πολύ καλές ιδιότητες ως συνδετικό υλικό στερεοποίησης διότι απορροφάει μεγάλες ποσότητες νερού και αναπτύσσει από νωρίς αντοχή. Πραγματοποιήθηκε δοκιμή τριαξονικής καταπόνησης σε κυλινδρικά δείγματα, που περιείχαν μίγμα του παραπάνω συνδετικού υλικού και μικτών θειούχων αποβλήτων, με σκοπό τη μελέτη των γεωτεχνικών ιδιοτήτων τους. Διαπιστώθηκε ότι όσο περισσότερο ήταν το ποσοστό συνδετικού υλικού στα μικτά

θειούχα απόβλητα τόσο πιο σκληρά ήταν τα στερεοποιημένα δείγματα και συμπεριφέρονταν ως πέτρωμα. Όσο λιγότερο το ποσοστό τους σε συνδετικό υλικό τόσο πιο όλκιμα γίνονται και με μικρότερη αντοχή. Παρά την αποτελεσματικότητα αυτού του υλικού στερεοποίησης δεν θεωρείται ιδανικό διότι κοστίζει λίγο περισσότερο από το τσιμέντο (Zou & Huang, 2003).

Η ιπτάμενη τέφρα θεωρείται ότι είναι ένα βιομηχανικό απόβλητο που παράγεται από την καύση του λιγνίτη και αποτίθεται σε μεγάλες ποσότητες στο φυσικό περιβάλλον. Επιπλέον διασκορπίζεται εύκολα, συνεπώς αποτελεί ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα. Μερική αξιοποίησή της μπορεί να γίνει εάν χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό υλικό στερεοποίησης αποβλήτων. Πρόσφατα ένα υλικό γνωστό ως Fal-G που αποτελείται από ιπτάμενη τέφρα, γύψο και άσβεστο παράγεται σε μικρές ποσότητες στην Ινδία για τη χρήση του ως υλικό στερεοποίησης σε κατασκευαστικά έργα (Bhanumatidas & Kalidas, 1996).

Ένα νέο υλικό στερεοποίησης με υψηλή αντοχή, καλή σταθερότητα, καλή πυκνότητα και εξαιρετική ικανότητα συγκράτησης νερού έχει αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας ως κύρια αρχικά υλικά ιπτάμενη τέφρα, φθοριούχο γύψο, φωσφογύψο, τσιμέντο, πολφός CaO και ασβεστολιθική άργιλο (Singh & Garg, 1999). Η φθοριούχος γύψος, φωσφογύψος και ο πολφός ασβέστου είναι βιομηχανικά παράγωγα προερχόμενα από μονάδες παραγωγής υδροφθορικού οξέος και λιπασμάτων. Διαπιστώθηκε ότι η αντοχή του παραπάνω μίγματος στερεοποίησης αυξήθηκε με χημικά πρόσθετα όπως CaCl_2 , Na_2SO_4 . Η ανάπτυξη της αντοχής του οφείλεται στη δημιουργία των ασβεστοπυριτικών υδροξειδίων C-S-H και του ετρινγκίτη. Το συνδετικό αυτό υλικό αναπτύσσει μεγαλύτερη αντοχή και πυκνότητα σε σχέση με το αντίστοιχο με τσιμέντο. Τα συνδετικά αυτά υλικά μπορούν να αντικαταστήσουν μερικώς (μέχρι 25%) το τσιμέντο που προορίζεται για σκυρόδεμα χωρίς επιζήμια αποτελέσματα στην αντοχή (Singh & Garg 1999).

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής στερεοποιημένων αποβλήτων χαμηλότερης υδραυλικότητας που αποτελούνται από 5 υλικά διαφορετικής βιομηχανικής επεξεργασίας όπως μίγμα τσιμέντου και γύψου, ασβεστοπυριτικό άλας, σχιστολιθικό υλικό και πολφός από εγκατάσταση επεξεργασίας ρυπασμένων νερών (Hong et al., 1999). Σε αυτά προστέθηκε ένα ορυκτολογικό μίγμα με 80% ανυδρίτη και 20% ιπτάμενη τέφρα ως ποζολανικό υλικό. Τα δείγματα

τοποθετήθηκαν σε καλούπια και μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη και κάμψη. Υψηλότερες τιμές αντοχής παρατηρήθηκαν στα στερεοποιημένα δείγματα που περιλάμβαναν τον πολφό, το μίγμα τσιμέντου και γύψου και 10% ορυκτολογικό μίγμα με ανυδρίτη, ενώ οι χαμηλότερες παρατηρήθηκαν στον πολφό από εγκατάσταση επεξεργασίας ρυπασμένων νερών. Χωρίς το ορυκτολογικό μίγμα οι τιμές αντοχής σε κάμψη δεν ήταν οι προαπαιτούμενες σύμφωνα με πρότυπες τιμές σε κανένα από τα στερεοποιημένα απόβλητα. Επιπλέον ανιχνεύθηκαν ο ετρινγκίτης και άλλα ένυδρα ασβεστοπυριτικά ορυκτά (Ca-S-H) με ανάλυση XRD και SEM. Η δημιουργία αυτών οφείλεται στην ποζολανική αντίδραση της τέφρας με τον ανυδρίτη (Hong et al., 1999).

Μελέτες στερεοποίησης πραγματοποιήθηκαν σε απόβλητα αποτελούμενα από συνθετικό πολφό βαρέων μετάλλων που περιείχε νιτρικά άλατα των στοιχείων Cr, Ni, Cd, Hg (Minocha et al., 2002). Ως συνδετικά πρόσθετα υλικά στερεοποίησης χρησιμοποιήθηκαν τσιμέντο, τσιμέντο-ιπτάμενη τέφρα, ιπτάμενη τέφρα-CaO και διερευνήθηκε η επιρροή οργανικών ουσιών σε αυτά όπως γράσο, λάδι, τριχλωροεθυλένιο, φαινόλη. Τα στερεοποιημένα με αυτόν τον τρόπο απόβλητα τοποθετήθηκαν σε καλούπια και μελετήθηκαν χρονικά οι φυσικές ιδιότητές τους. Παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα των στερεοποιημένων με τσιμέντο αποβλήτων είχε τη χαμηλότερη τιμή ενώ η υψηλότερη τιμή διαπιστώθηκε στα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα-CaO. Επιπλέον η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε χρονικά και στους τρεις συνδυασμούς συνδετικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Η προσθήκη γράσου, λαδιού και φαινόλης άσκησε φθοροποιό επίδραση στην αντοχή και στην ανθεκτικότητα των υπό εξέταση συνδετικών συστημάτων. Αντίθετα η προσθήκη τριχλωροεθυλενίου προκάλεσε διαφορετικά αποτελέσματα σε κάθε συνδετικό σύστημα ανάλογα με την συγκέντρωσή του (Minocha et al., 2002).

Τέλος έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα σταθεροποίησης και στερεοποίησης με τσιμέντο και ιπτάμενη τέφρα σε πολφό Zn που προέρχεται από τις διαδικασίες επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων σε εργοστάσιο γαλβανισμού του Zn (Li et al., 2001). Με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων μελετήθηκε το είδος των μορφών Zn στο στερεοποιημένο απόβλητο με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού σύνδεσης των βαρέων μετάλλων στα σταθεροποιημένα απόβλητα. Στα στερεοποιημένα δείγματα τόσο με τσιμέντο όσο και με τέφρα, εμφανίστηκαν 2 καινούργιες κρυσταλλικές φάσεις, ο

ασβεστίτης και το ZnO. Οι δύο αυτές ορυκτολογικές φάσεις διαπιστώθηκαν υπό μορφή βελόνων με ανάλυση SEM. Πρόκειται για μη σταθερές φάσεις με αυξημένο ποσοστό Zn, γι' αυτό κατά την εξαγωγή του δεύτερου κλάσματος (ανθρακικό) σε pH=5 και του τρίτου (αναγώγιμο) σε pH=2 παρατηρήθηκε αυξημένη εκχύλιση Zn. Η αυξημένη εκχύλιση Zn κατά την εξαγωγή του δεύτερου κλάσματος ήταν το αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης του ZnO και άλλων προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου. Επιπλέον στη περίπτωση της προσθήκης τέφρας παρατηρήθηκε αυξημένη εκχύλιση Zn κατά την εξαγωγή του δεύτερου κλάσματος λόγω του χαλαρού δεσμού μεταξύ του Zn και της επιφάνειας των κόκκων της τέφρας (Li et al., 2001).

Σύμφωνα με μελετητές, διαπιστώθηκε η αρνητική επίδραση της τέφρας στη σταθεροποίηση άλλων βαρέων μετάλλων, όπως Pb, Se, Cr, Cd, Mg. Στην παραπάνω μελέτη ο Zn συμμετείχε τόσο ως άμορφη φάση $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, όσο και ως κρυσταλλική (ως οξείδια) στην επιφάνεια των κόκκων του τσιμέντου (C-S-H) αλλά παρ' όλα αυτά δεν διαπιστώθηκε ετρινγκίτης (Li et al., 2001).

3.3.2.6 Ιπτάμενη τέφρα, ασβεστόλιθος και η ερυθρά ιλύς

Η ιπτάμενη τέφρα, ο ασβεστόλιθος και η ερυθρά ιλύς αποτελούν ενεργά αλκαλικά μέσα χαμηλού κόστους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν, σύμφωνα με τη προηγούμενη παράγραφο, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από όξινα εκχυλίσματα, μέσω των διεργασιών δημιουργίας δευτερογενών ορυκτολογικών φάσεων (παράγραφος 3.3.2.2). Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται τα παραπάνω υλικά για την επί τόπου στερεοποίηση-σταθεροποίηση μικτών θειούχων απόβλητων γι' αυτό και αναλύονται οι ιδιότητες τους στις παρακάτω παραγράφους.

Ιδιότητες και κατηγορίες ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και η ετήσια παραγωγή της εκτιμάται ότι είναι 200 εκατομμύρια τόνοι. Το 40% της παραγωγής τέφρας χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές οι οποίες συμπεριλαμβάνουν τη βιομηχανία τσιμέντου, την κατασκευή αναχωμάτων και την κατασκευή δρόμων. Η ετήσια παραγωγή

ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα εκτιμάται στους 8 εκατομμύρια τόνους, από τους οποίους το μεγαλύτερο μέρος χρησιμοποιείται στην αποκατάσταση των υπαίθριων ορυχείων. Το 12% αυτής χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τσιμέντου (Xenidis et al., 2001).

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σφαιρικά άμορφα σιδηρο-αλουμινοπυριτικά ορυκτά μεγέθους ιλύος και χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαπερατότητα, χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Kontopoulos et al., 1995). Οι ιπτάμενες τέφρες έχουν ποζολανικές ιδιότητες, γι' αυτό και τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να εξευρεθούν τρόποι χρησιμοποίησής τους σε τομείς όπως τα δομικά υλικά. Ποζολανικά υλικά είναι τα αργιλλοπυριτικά τα οποία παρουσία υγρασίας και σε συνθήκες θερμοκρασίες αντιδρούν χημικά με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σχηματίζοντας υλικά με υδραυλικές ιδιότητες. Οι ιπτάμενες τέφρες εμφανίζουν πολύ μεγάλες διακυμάνσεις στη χημική τους σύσταση, ιδιαίτερα αυτές που παράγονται στην Ελλάδα, συγκρινόμενες μ' αυτές του εξωτερικού.

Ένας από τους λόγους που χρησιμοποιείται αυτό το υλικό στην παρούσα εργασία είναι τα χαρακτηριστικά της τέφρας που προαναφέρθηκαν.

Οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: (Δημητρούλα και άλλοι, 1997)

1. Ιπτάμενες τέφρες τύπου F, με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου (<5%) που προέρχονται από τη καύση κυρίως των λιθανθράκων.
2. Ιπτάμενες τέφρες τύπου C, με αυξημένη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου (10-35%), που προέρχονται από τη καύση λιγνιτών.

Οι ιπτάμενες τέφρες της πρώτης κατηγορίας είναι αργιλλοπυριτικής σύστασης, ενώ οι ιπτάμενες τέφρες της δεύτερης κατηγορίας είναι ασβεσταργιλικής και ασβεστοπυριτικής σύστασης και εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες στους διάφορους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Πτολεμαΐδας ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία με υψηλό ποσοστό Ca, σε αντίθεση με αυτές της Μεγαλόπολης.

Δεδομένου ότι η ιπτάμενη τέφρα έχει ποζολανικές ιδιότητες, έχει χρησιμοποιηθεί με σκοπό την μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των αποβλήτων, μειώνοντας την διαπερατότητά τους. Με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζεται η οξείδωση των αποβλήτων εφόσον αυτά δεν έρχονται σ' επαφή με αέρα και νερό. Η τύπου C ιπτάμενη τέφρα έχει διαπιστωθεί ότι ελέγχει την παραγωγή οξύτητας με 2 μηχανισμούς: (Xenidis et al., 2001)

α)Ο πρώτος μηχανισμός είναι η παραγωγή αλκαλικότητας στο σύστημα και η εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας.

β)Ο δεύτερος αναφέρεται στη μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την αποτροπή διείσδυσης νερού στα απόβλητα και κατ' επέκταση την αποτροπή οξείδωσής τους.

Παράδειγμα στερεοποίησης αποβλήτων μικτών θειούχων με ιπτάμενη τέφρα

Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε απόβλητα μικτών θειούχων είναι ένας από τους τρόπους πρόληψης της δημιουργίας όξινης απορροής. Με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε απόβλητα μικτών θειούχων, ακόμη και σε μικρό ποσοστό αυξάνεται το pH τους σε τιμές μεταξύ 8,6-10 και μειώνονται οι διαλελυμένες συγκεντρώσεις των ρυπαντών, κυρίως του Zn και του Mn σε τιμές που ικανοποιούν τα όρια της Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (Xenidis et al., 2001).

Με προσθήκη 18% κατά βάρος ιπτάμενης τέφρας σε απόβλητα μικτών θειούχων στο Λαύριο, διαπιστώθηκε ότι μετά από δοκιμές εκχύλισης σε στήλες το pH του παραγόμενου εκχυλίσματος ήταν $10 \pm 0,7$. Κάτω από τις πολύ υψηλές συνθήκες αλκαλικότητας στις στήλες αυτές και μετά τους αρχικούς κύκλους υγρασίας-ξηρασίας διαπιστώθηκε μείωση της διαλυτότητας των στοιχείων Fe, Mn, Cd, As, Zn. Παρατηρήθηκε αυξημένη διαλυτότητα στους αρχικούς κύκλους εκχύλισης, που οφείλεται στο υψηλό pH του εκχυλίσματος ($\text{pH}=12$) και στην δυσκολία δημιουργίας ιόντων υδροξειδίων του Pb. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι ο Pb παρουσιάζει την ελάχιστη διαλυτότητα σε pH 9-10 ενώ όταν το pH γίνεται ~ 12 αυξάνει η διαλυτότητα του Pb γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της στερεοποίησης με τέφρα. Τα περισσότερα ιόντα Ca και SO_4 που παρατηρήθηκαν στα διαλύματα των αποβλήτων στο Λαύριο, μετά την ανάμιξή τους με τέφρα, ελέγχονται από τη διαλυτότητα της γύψου. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη προσθήκη τέφρας είχε ως συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου Ca, και την αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα (λόγω υψηλού pH) τις πρώτες 100 μέρες (Xenidis et al., 2001).

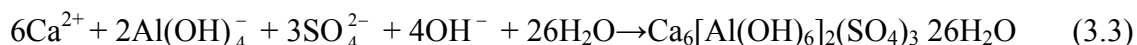
Επιπλέον η προσθήκη 10 και 18% κατά βάρος τέφρας στα απόβλητα του Λαυρίου μείωσε την διαπερατότητα τους από 10^{-5} σε $4 \times 10^{-6} \text{ m/sec}$. Σε υψηλότερα ποσοστά 31% και 63% ιπτάμενης τέφρας μειώθηκε η διαπερατότητα του υλικού από $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$

σε 3×10^{-7} και $2,5 \times 10^{-8}$ αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι ένα καλό ποσοστό τέφρας έτσι ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αλκαλικότητα σε συνδυασμό με τη μείωση της διαπερατότητας των στερεοποιημένων αποβλήτων, ήταν η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστό 20% και 30%. Επιπλέον προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας στα απόβλητα του Λαυρίου σε ποσοστά 31% και 63% κατά βάρος είχε ως αποτέλεσμα σημαντική διαστολή του υλικού (Xenidis et al., 2001).

Τα παραπάνω αποδίδονται στις ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες της τέφρας που ευνοούν τις παρακάτω αντιδράσεις: (Xenidis et al., 2001)



2) Δημιουργία ετρινγκίτη



Κατά τις ορυκτολογικές αναλύσεις των στερεών υπολειμμάτων της εκχύλισης σε στήλες με το μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας, δεν παρατηρήθηκαν κρυσταλλικές φάσεις C-S-H. Αντίθετα αυτές έδειξαν την παρουσία ετρινγκίτη σε συνδυασμό με την εξέταση των δειγμάτων στο μικροσκόπιο. Διαπιστώθηκε ότι ο ετρινγκίτης αναπτύσσεται στη θέση των κρυστάλλων γύψου. Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα μίγματος αποβλήτου-τέφρας, διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας τόσο αντικαθιστάται η γύψος από ετρινγκίτη.

Παράδειγμα στερεοποίησης μικτών θειούχων αποβλήτων με συνδυασμό ιπτάμενης τέφρας και ασβέστου

Σε πειραματικό στάδιο χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό σε απόβλητα μικτών θειούχων σε ορυχείο του Καναδά, συνδυασμός οξειδίου του ασβεστίου και ιπτάμενης τέφρας.

Τα στερεοποιημένα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμή TCLP (παράγραφος 2.5.3) για τον προσδιορισμό της τοξικότητάς τους και της ορυκτολογίας τους και διαπιστώθηκε ότι ο συνδυασμός αυτός έχει την ικανότητα να ακινητοποιεί τα βαρέα μέταλλα και να ενισχύει την μηχανική αντοχή τους σε θλίψη και σε κύκλους υγρασίας-ξηρασίας για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 660 ημερών (Somot et al., 2002).

Στη περίπτωση προσθήκης μόνο ασβέστου και νερού στα απόβλητα εισάγεται αέρας και προκαλείται οξείδωση και διαλυτοποίηση των σουλφιδίων κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Η οξύτητα που παράγεται στο διάλυμα προέρχεται από τις αντιδράσεις οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και καταβύθισης του τρισθενούς σιδήρου (παράγραφος 2.4). Η κατανάλωση οξύτητας από πρωτογενή ορυκτά που έχουν προαναφερθεί στην παράγραφο 3.2.3 και συνυπάρχουν με τα μικτά θειούχα ορυκτά, προκαλεί την απελευθέρωση κάποιων συστατικών εν διαλύσει και τον μετασχηματισμό άλλων σε περισσότερο σταθερές φάσεις. Οι φάσεις αυτές επηρεάζονται λιγότερο σε όξινες συνθήκες. Συνεπώς λόγω διαλυτοποίησης των πρωτογενών ορυκτών εμπλουτίζεται το διάλυμα σε πυρίτιο και σε άλλα στοιχεία που αποτελούν πηγή δημιουργίας δευτερογενών ορυκτών τα οποία ενισχύουν την μηχανική αντοχή των δειγμάτων. Παρουσία μόνο ασβέστου παρατηρήθηκε, λόγω μικρής μεταβολής pH από 10,9 σε 10,5, σταδιακή καταβύθιση ετρινγκίτη και γύψου στις πρώτες 35 μέρες. Σε περίπτωση απότομης πτώσης του pH από 10,2 σε 8,6 ο ετρινγκίτης καταβυθίζεται νωρίτερα και ακολουθεί η αποσύνθεσή του ευνοώντας την καταβύθιση της γύψου, η οποία παρατηρείται μετά από 35 μέρες με ορυκτολογική ανάλυση του στερεοποιημένου δείγματος (Somot et al., 2002).

Στη περίπτωση συνδυασμού ασβέστου, ιπτάμενης τέφρας, αλουμινίου (με μορφή νιτρικού διαλύματος Al) και νερού στα απόβλητα εισάγεται περισσότερη αλκαλικότητα στο διάλυμα με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός και η σταθερότητα του ετρινγκίτη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Somot et al., 2002). Το Al προστίθεται στο σύστημα με σκοπό την αποφυγή διαλυτοποίησης του ετρινγκίτη η οποία έχει ως επακόλουθο την καταβύθιση γύψου και σταθερών φάσεων Al σε όξινες συνθήκες (Myneni et al, 1998). Στα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP με τον παραπάνω συνδυασμό πρόσθετων υλικών στα απόβλητα διαπιστώθηκε μείωση των στοιχείων στο διάλυμα λόγω ελαφριάς αύξησης του pH.

Συμπερασματικά η γεωχημική σταθεροποίηση των στοιχείων Fe, Mg, Zn, Cu στα στερεοποιημένα δείγματα με τον συνδυασμό ασβέστου, ιπτάμενης τέφρας, αλουμινίου και νερού εξαρτάται από τη δημιουργία δευτερογενών ορυκτών και όχι από τον ετρινγκίτη. Η παρουσία και σταθερότητα του τελευταίου εξαρτάται από το pH ενώ η γύψος είναι ανεξάρτητη του pH και καταβυθίζεται όταν το διάλυμα είναι υπέρκορο σε θεϊκά και ιόντα ασβεστίου. Συνεπώς έχει αποδειχθεί ότι ο κύριος παράγοντας για την

γεωχημική σταθεροποίηση των στοιχείων Fe, Mg, Zn, Cu στο διάλυμα είναι το pH και η σύσταση του νερού των πόρων του στερεοποιημένου δείγματος (Somot et al., 2002).

Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς είναι ένα απόβλητο που προέρχεται από την επεξεργασία βωξιτών για την παραγωγή αλούμινας. Αποτελείται από διάφορες μορφές οξειδίων του Fe και Al, πυριτικών αλάτων Ca και Na και διαφόρων ενώσεων τιτανίου. Χαρακτηρίζεται από υψηλή επιφανειακή ενεργότητα, αλλά μέχρι στιγμής έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών από την όξινη απορροή (McConchie et al., 2002).

Πραγματοποιήθηκαν κινητικές δοκιμές με σκοπό τη μελέτη: (Komnitsas et al., 2004)

α) του δυναμικού της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών από συνθετικά διαλύματα που προσομοιώνουν όξινα εκχυλίσματα κάτω από συνθήκες δυναμικής ροής.

β) του όγκου του υλικού που απαιτείται για αποτελεσματική λειτουργία για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Συγκεκριμένα ο Fe και το Al καταβυθίζονται, λόγω δημιουργίας αλκαλικών συνθηκών, ως υδροξείδια και θειϊκά άλατα. Τα στοιχεία Cu, Mn, Zn, Co, Ni καταβυθίζονται ως υδροξείδια μετάλλων. Συχνά τα στοιχεία Mn, Zn, Cd έχουν την τάση να προσροφώνται στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου. Τα θειϊκά ανιόντα απομακρύνονται με τη μορφή γύψου. Η τοξικότητα όλων των βαρέων μετάλλων περιορίστηκε σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, για μεγάλο χρονικό διάστημα (Komnitsas et al., 2004).

Διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του pH στα εκχυλίσματα κατά τη διάρκεια των κινητικών δοκιμών ήταν περίπου ίδιες με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν με χρήση ασβεστολιθικού διαπερατού φραγμού. Όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 12-7 τότε τα εκχυλίσματα είναι ακόρεστα σε Ca, το οποίο απελευθερώνεται συνήθως από το CaO που περιέχεται στην ερυθρά ιλύ. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σε αυτό το εύρος pH και σε υψηλές συγκεντρώσεις θειϊκών ανιόντων τα εκχυλίσματα είναι υπέρκορα σε γύψο, με συνέπεια την καταβύθιση της φάσης αυτής ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Η απότομη μεταβολή του δείκτη κορεσμού του CaO σε pH 8-7 δείχνει την ελάττωση των ιόντων Ca στο διάλυμα

εξ' αιτίας της εξάντλησης του CaO της ερυθράς ιλύος ή της επικάλυψης του ενεργού μέσου, η οποία μειώνει τον ρυθμό εξουδετέρωσης. Σε pH~7 το εκχύλισμα είναι ακόρεστο σε αιματίτη και βαιμίτη, αλλά υπέρκορο σε γκαιτίτη, υδροξείδιο τρισθενούς σιδήρου και γιββσίτη, φάσεις οι οποίες έχουν την τάση να καταβυθίζονται. Όταν το pH πέφτει στην τιμή 6 το διάλυμα είναι ακόρεστο σε γιββσίτη αλλά παραμένει υπέρκορο σε γκαιτίτη και υδροξείδια σιδήρου (Komnitsas et al., 2004).

Ασβεστόλιθος

Η μίξη ασβεστόλιθου και νερού με απόβλητα προσφέρει αλκαλικότητα στο σύστημα και βοηθάει στην εξουδετέρωση όξινων διαλυμάτων και την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω καταβύθισης και απορρόφησης. Απομακρύνει αποτελεσματικά τα SO_4^{2-} και άλλους ανόργανους ρυπαντές όπως Pb, Mn, Cd, As, Zn, Cu ως σταθερές φάσεις. Σύμφωνα με κινητικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε στερεοποιημένα δείγματα μικτών θειούχων αποβλήτων διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη ασβεστόλιθου το pH αυξάνει λόγω διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και σταδιακά με το πέρασμα του χρόνου ελαττώνεται και παραμένει περίπου σε ουδέτερες τιμές 6,12. Οι τιμές Eh των εκχυλισμάτων κυμαίνονται από 150-350 mV, υποδεικνύοντας φτωχές οξειδωτικές συνθήκες μέσα στη μάζα του ενεργού μέσου κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο σίδηρος και το αργίλιο καταβυθίζονται ως φερριδρίτης ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), γκαιτίτης (FeOOH), αιματίτης (Fe_2O_3), άμορφα $\text{Al}(\text{OH})_3$ και αδιάλυτα (AlOHSO_4). Το Mn καταβυθίζεται με τη μορφή του ροδοχρωσίτη MnCO_3 ή του $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (am) ως αδιάλυτη φάση σε αλκαλικό pH. Ο ψευδάργυρος καταβυθίζεται ως σμισθονίτης ZnCO_3 ενώ ο χαλκός ως $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ή χαλκούχος φερρίτης CuFe_2O_4 σε pH 6-7 (Komnitsas et al., 2004).

Οι μετρήσεις pH και Eh χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί η αποτελεσματικότητα του ενεργού μέσου στην καταβύθιση και απορρόπηση των επικίνδυνων εκχυλισμάτων των αποβλήτων. Όταν ένα όξινο διάλυμα (με χαμηλό pH~2,2) έρχεται σ' επαφή με ασβεστόλιθο, τότε απελευθερώνονται ιόντα Ca^{2+} , προστίθεται αλκαλικότητα στο σύστημα και αυξάνεται το pH. Όταν το pH του διαλύματος υπερβεί το 3,75 δημιουργείται γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και καταβυθίζεται. Η δημιουργία της γύψου επιβεβαιώθηκε στο παραπάνω πείραμα με τη χαμηλή συγκέντρωση θειϊκών ανιόντων στο διάλυμα. Επιπλέον η δημιουργία $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στα αρχικά στάδια, λόγω υψηλών

συγκεντρώσεων Fe^{3+} στο διάλυμα, είχε ως συνέπεια την απομάκρυνση του σιδήρου και την πτώση του pH. Το ίζημα που δημιουργήθηκε λόγω καταβύθισης περιείχε οξυυδροξείδια και ένυδρα θειϊκά άλατα του σιδήρου (Komnitsas et al., 2004).

Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα όμως, μειώθηκε η δραστηριότητα του ασβεστόλιθου εξ' αιτίας της συνεχόμενης διαλυτοποίησης και μερικής επικάλυψής του από τις καταβυθιζόμενες φάσεις. Επιπρόσθετα λόγω της τροφοδοσίας νέας όξινης απορροής έλαβε χώρα μερική αναδιάλυση και μεταφορά των καταβυθιζόμενων φάσεων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε από τις αυξημένες συγκεντρώσεις Fe, Al και θειϊκών στο διάλυμα μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα. Για τον λόγο αυτό η ικανότητα εξουδετέρωσης του ενεργού αυτού μέσου μέσα σ' ένα σύστημα στηλών καθορίζεται από φαινόμενα όπως η διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου, η υδρόλυση Fe και Al και η επακόλουθη καταβύθισή τους (Komnitsas et al., 2004).

3.4 Μέθοδοι αποκατάστασης

Η εφαρμογή διορθωτικών μεθόδων επέμβασης στοχεύει στη συλλογή κι επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει είτε τη χρήση ενεργών συστημάτων (χημική επεξεργασία) είτε τη χρήση παθητικών συστημάτων (π.χ. τεχνητοί υγρότοποι), τα οποία λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς ουσιαστικό έλεγχο. Αντιθέτως η χημική επεξεργασία θεωρείται μια βραχυπρόθεσμη μέθοδος καταπολέμησης της όξινης απορροής (Κομνίτσας, 2002).

3.4.1 Ενεργές μέθοδοι

Από το 1968 στη Πενσυλβάνια πολλές εταιρείες εκμετάλλευσης λιγνίτη εφάρμοσαν χημική επεξεργασία της παραγόμενης όξινης απορροής. Σ' αυτά τα συστήματα, η οξύτητα καταπολεμάται με την προσθήκη αλκαλικών χημικών όπως:

- Ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3
- Υδροξείδιο του νατρίου NaOH
- Ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3

- Υδροξείδιο του ασβεστίου ή πορτλανδίτης Ca(OH)_2
- Αμμωνία NH_3
- Άσβεστος CaO

Με την προσθήκη των παραπάνω χημικών μέσων αυξάνεται το pH με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται στη συνέχεια τα εν διαλύσει μέταλλα. Η επιλογή των κατάλληλων αντιδραστηρίων εξαρτάται κυρίως από το κόστος και από άλλους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν τα επίπεδα οξύτητας, τη ροή, τον τύπο και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα. Οι οικονομικοί παράγοντες περιλαμβάνουν τις τιμές των αντιδραστηρίων, του εξοπλισμού και τον χρόνο που θα διαρκέσει η επεξεργασία.

Με τη χρήση ενός αυτόματου πεχάμετρου υπολογίζεται η ποσότητα του αντιδραστηρίου που πρέπει να προστεθεί ώστε να φτάσει το pH στην επιθυμητή τιμή. Η προσβολή ενός διαλύματος όξινης απορροής που περιέχει ιόντα H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} κτλ. με μία βάση όπως το CaO , θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος του νερού (τιρκουάζ) εξ' αιτίας της παρουσίας των αιωρούμενων σωματιδίων του Fe^{2+} . Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο αερισμού για την οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} που είναι λιγότερο διαλυτός. Ο Fe^{3+} αρχίζει να καταβυθίζεται σε pH 4 ως υδροξείδιο κι εμφανίζει ελάχιστη διαλυτότητα (μέγιστη καταβύθιση) σε pH περίπου 8,0. Σε $\text{pH} > 8$ ο ρυθμός οξείδωσης του σιδήρου εξαρτάται από την διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, επομένως ο αερισμός χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την καταβύθιση. Τα υδροξείδια σιδήρου και των άλλων εν διαλύσει μετάλλων καταβυθίζονται σε λίμνες καθίζησης (sedimentation ponds). Το μαγγάνιο επίσης καταβυθίζεται όταν το pH είναι πολύ υψηλό ($\text{pH } 9,0-9,5$). Καταβυθίζεται επιπλέον και γύψος αλλά παρ' όλα αυτά παραμένουν στο διάλυμα υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων Ca^{2+} και SO_4^{2-} .

Οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών στο διάλυμα καθορίζονται από τη τελική τιμή του pH με βάση την ισορροπία της αντίδρασης (Stumm και Morgan, 1981).

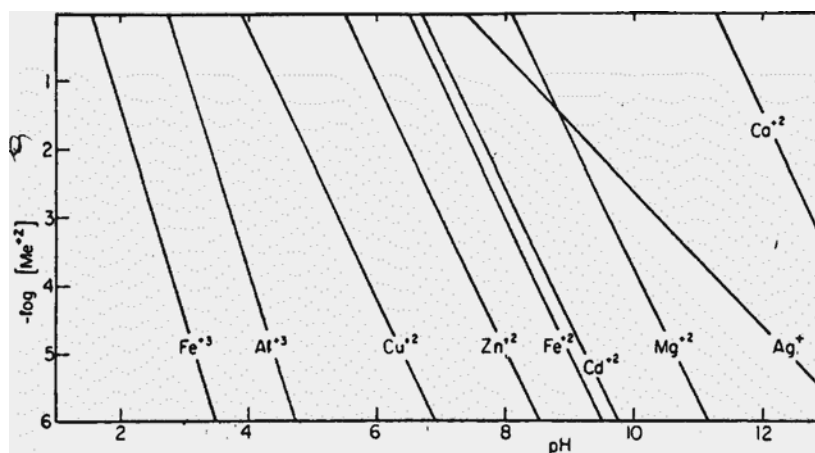


Από την αντίδραση αυτή προκύπτει η σχέση του $\log[\text{Me}^{2+}]$ ως προς το pH

$$\log[\text{Me}^{2+}] = \log K_s - zpH \quad (3.5)$$

όπου K_s η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης.

Όπως προκύπτει από το σχήμα 3.4, σε γενικές γραμμές τα στερεά οξείδια και υδροξείδια παρουσιάζουν επαμφοτερίζουσες ιδιότητες και μπορούν να αντιδράσουν τόσο με πρωτόνια όσο και με υδροξυλιοανιόντα. Από τα διαγράμματα ισορροπίας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των στερεών υδροξείδιων προκύπτει ότι σε μία συγκεκριμένη τιμή του pH η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα ελαχιστοποιείται ενώ αυξάνεται σε πολύ όξινες ή αλκαλικές περιοχές pH. Τα διαγράμματα αυτά είναι χρήσιμα γιατί προσδιορίζουν τον τελικό βαθμό απομάκρυνσης των τοξικών ιόντων από διαλύματα.



Σχήμα 3.4: Συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία με στερεά οξείδια και υδροξείδια (Stumm and Morgan, 1981).

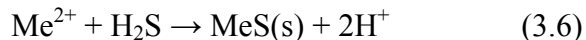
Η παραγόμενη λόγω των παραπάνω φαινομένων ιλύς αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης διότι όταν βρεθεί σε κατάλληλες υδρογεωλογικές συνθήκες τότε κινητοποιούνται οι ρυπαντές της. Συνήθως πληρώνει τα κενά σε επιφανειακά ή εγκατελειμμένα υπόγεια ορυχεία μετά από την απομάκρυνση του νερού της. Το γεγονός αυτό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και μελέτη των συνθηκών απόθεσης (Κομνίτσας, 2002).

3.4.2 Τεχνικές εξουδετέρωσης

Ένα σύστημα εξουδετέρωσης περιλαμβάνει δεξαμενή αποθήκευσης των μέσων εξουδετέρωσης, ένα μέσο ελέγχου του ρυθμού των χημικών πρόσθετων, μια λεκάνη στην οποία καθιζάνουν τα οξυυδροξύδια των μετάλλων και απομάκρυνση του υπερκείμενου νερού. Η επιλογή αυτής της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της όξινης απορροής (pH, συγκεντρώσεις σιδήρου, μαγγανίου και θειικών αλάτων, συνολικά αιωρούμενα στερεά), τον ρυθμό της και από το χρόνο παραμονής των χημικών προσθετικών. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά για την εξουδετέρωση της οξύτητας αλλά τα χημικά είναι συνήθως ακριβά κι πολλές φορές επικίνδυνα διότι δημιουργούν υπερβολικά αλκαλικό διάλυμα.

Σήμερα στα περισσότερα μεταλλεία χρησιμοποιούνται μονάδες σύγχρονης εξουδετέρωσης στις οποίες αναμιγνύεται όξινη απορροή με πολφό ασβέστου σε αντιδραστήρες εξουδετέρωσης. Κατά τη διαδικασία διαχωρισμού στερεών/υγρών προστίθεται κροκιδωτικό και συχνά χρησιμοποιούνται δεξαμενές καθίζησης. Μετά την ασφαλή περιβαλλοντική διάθεση της παραχθείσης ιλύος, μέρος των υγρών μπορεί να ανακυκλωθεί.

Μια εναλλακτική μέθοδος καθαρισμού όξινων διαλυμάτων είναι η καταβύθιση των μετάλλων τους υπό μορφή θειούχων ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλότερες διαλυτότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα υδροξείδια κι επομένως αυτή η διεργασία συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων μετάλλων στα διαλύματα. Η καταβύθιση των δισθενών μετάλλων με χρήση υδρόθειου γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση: (Κομνίτσας, 2002).



Η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία εξαρτάται από τη διαλυτότητα (K_{sp}) των προκύπτοντων θειούχων ενώσεων, MeS .

$$K_{sp}=[\text{Me}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (3.7)$$

Τα στοιχεία που μπορούν να απομακρυνθούν από όξινα διαλύματα με αυτόν τον τρόπο είναι Cu, Zn, Cd, As, Ni, Fe, Pb και Sb, ενώ το Al μπορεί να απομακρυνθεί μόνο ως υδροξείδιο. Συχνά εξετάζεται και η πιθανότητα ανάκτησης μεταλλικών αξιών από την προκύπτουσα ιλύ. Επομένως η ιλύς αυτή έχει οικονομική σημασία διότι εμπλουτίζεται σε

μέταλλα. Η καταβύθιση των θειούχων ενώσεων γίνεται παρουσία υδρόθειου. Το υδρόθειο, προκύπτει με αναγωγή των θειϊκών ανιόντων που περιέχουν τα διαλύματα, σε αναερόβιες συνθήκες από θειοαναγωγικά βακτήρια. Η αναγωγή του επίσης γίνεται παρουσία οργανικών ουσιών που αποτελούν θρεπτικό μέσο για τα βακτήρια (Κομνίτσας, 2002).

3.4.3 Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί

Ένας οικονομικός τρόπος εξουδετέρωσης των εκχυλισμάτων που παράγονται από σωρούς αποβλήτων, είναι η εγκατάσταση διαπερατών ενεργών φραγμών (PRB, permeable reactive barriers) για τον καθαρισμό (Komnitsas et al., 2004). Στην ενεργή διαπερατή ζώνη λαμβάνουν χώρα διάφοροι μηχανισμοί, όπως διάβρωση σιδήρου, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, απορρόφηση και καταβύθιση. Αποτέλεσμα των παραπάνω μηχανισμών είναι η δημιουργία (οξυ) υδροξειδίων, θειϊκών και άλλων δευτερογενών ορυκτολογικών φάσεων που οδηγούν στην αντιμετώπιση του προβλήματος. Οι καταβυθιζόμενες φάσεις όμως καλύπτουν τους πόρους και επικαλύπτουν την επιφάνεια των ενεργών μέσων, μειώνοντας την δραστηριότητά τους, την διαπερατότητά τους και την μακροχρόνια αποτελεσματικότητά τους. Το κόστος των επί τόπου (in-situ) διαπερατών ενεργών φραγμών είναι υψηλό όταν χρησιμοποιούνται καθαρά ενεργά μέσα όπως ο ενεργός άνθρακας (Komnitsas et al., 2004).

Μέχρι στιγμής, έχουν εξεταστεί αρκετά από τα ενεργά αυτά μέσα. Πρόκειται για υλικά χαμηλού κόστους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αλκαλικότητας, την ενεργοποίηση των μηχανισμών καταβύθισης και απορρόφησης και να οδηγήσουν τελικά στον καθαρισμό των εκχυλισμάτων (Amos and Younger, 2003). Σήμερα εξετάζονται τα παραπροϊόντα και τα «απόβλητα» των χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών, ως υποψήφια ενεργά μέσα στερεοποίησης-χημικής σταθεροποίησης, με σκοπό να δημιουργηθεί μια in-situ παθητική ζώνη επεξεργασίας, η οποία θα βοηθήσει στην καταβύθιση, διάσπαση και ακινητοποίηση των ρυπαντών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των αποβλήτων είναι η ερυθρά ιλύς και η ιπτάμενη τέφρα.

3.4.4 Παθητικά συστήματα

Τα τελευταία 15 χρόνια τα παθητικά συστήματα επεξεργασίας της όξινης απορροής χρησιμοποιούνται συχνά με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα συστήματα αυτά επιτρέπουν την επεξεργασία της όξινης απορροής με χημικές και βιολογικές αντιδράσεις. Πρόκειται για ένα αυτοελεγχόμενο σύστημα. Η πρώτη τεχνολογία σ' αυτό το σύστημα χρησιμοποίησε φυσικούς υγρότοπους «Sphagnum», οι οποίοι μπορούσαν να βελτιώσουν τη ποιότητα της όξινης απορροής χωρίς να προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα. Οι κυρίαρχοι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη είναι το χαμηλό pH και οι υψηλές συγκεντρώσεις του Fe, Mn και Al. Οι βασικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σ' αυτούς τους υγρότοπους είναι (Clarke, 1995):

- Βιοτική και αβιοτική οξείδωση των θειούχων ορυκτών
- Διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και προσθήκη αλκαλικότητας
- Εξουδετέρωση
- Βακτηριακή αναγωγή των θειικών ανιόντων
- Καθίζηση
- Απορρόφηση και ανταλλαγή ιόντων
- Βιοσυσσώρευση στον ιστό φυτών και φυκιών

Ο σχεδιασμός ενός τέτοιου συστήματος απαιτεί γνώση της χημείας των νερών των μεταλλείων, εμπειρία και κατάλληλες τεχνολογίες επεξεργασίας όξινης απορροής.

Σ' αυτά τα συστήματα ανήκουν και τα ασβεστολιθικά συστήματα αποστράγγισης που συχνά συνδυάζονται με τους τεχνητούς υγρότοπους. Στους τεχνητούς υγρότοπους χρησιμοποιούνται παρόμοιες διαδικασίες για την επεξεργασία του νερού. Αυτοί αποτελούνται από μια σειρά από μονάδες που επιτρέπουν εύκολα τον έλεγχο της υδρολογίας. Συνήθως χρησιμοποιείται σύμφωνα με μελετητές, το είδος *Typha latifolia* (είδος καλαμιού) το οποίο είναι ανθεκτικό στα όξινα νερά και σε υπερβολικά μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων. Αυτού του είδους τα φυτά βρίσκονται σ' ένα οργανικό υπόστρωμα το οποίο περιέχει οργανικό υλικό και ασβεστόλιθο. Τα καλάμια έχουν την ιδιότητα να απορροφούν συνήθως τις συγκεντρώσεις μαγγανίου από τα υγρά απόβλητα των μεταλλείων και να προσφέρουν οργανικό υλικό. Η ροή του νερού είναι χαμηλή και

σε βάθος 15 – 45cm. Οι υγρότοποι μπορούν να κατασκευαστούν στα σημεία αποφόρτισης των ρυπασμένων από όξινη απορροή ρευμάτων ή τα ρυπασμένα από την όξινη απορροή νερά μπορούν να αντληθούν σ' ένα τεχνητό υγρότοπο. Η πιο υποσχόμενη μέθοδος απομάκρυνσης των μετάλλων και καθαρισμού των υγρών αποβλήτων των μεταλλείων είναι η βακτηριακή οξείδωση των σουλφιδίων (Κομνίτσας, 2002).

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, βακτήρια που είναι ανθεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις Cd, Ni και Zn, συμβάλουν στην καταβύθιση των στοιχείων αυτών υπό μορφή θειούχων ενώσεων. Πρόσφατες δοκιμές που έγιναν σε συστήματα τύπου υγροτόπων δείχνουν βελτίωση στη ποιότητα του ρυπασμένου νερού αλλά υπάρχει ακόμα χώρος για τη βελτίωσή τους.

Επιπλέον χρησιμοποιώντας βιοαντιδραστήρες για την καταπολέμηση της όξινης απορροής, έχουν επιτευχθεί τα παρακάτω: (Clarke, 1995).

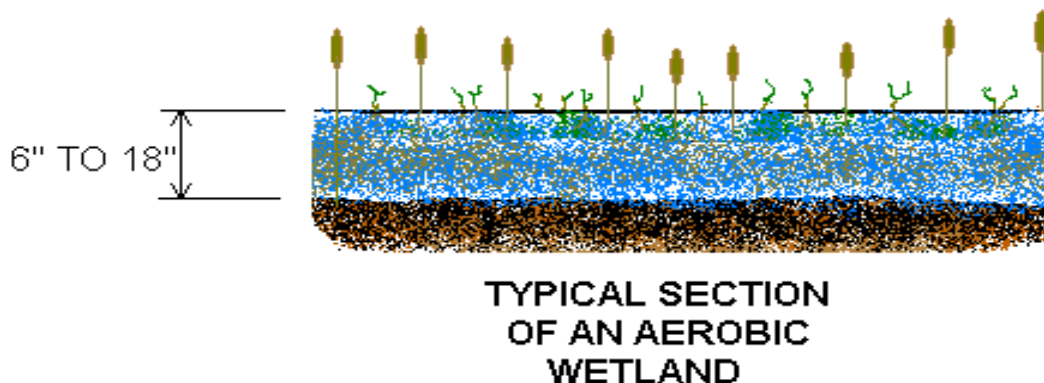
- Αύξηση του pH των αποστραγγιζόμενων νερών από 3,7 έως 6,9
- Μείωση της συγκέντρωσης σιδήρου από 67mg/L σε 0,2 mg/L
- Μείωση της συγκέντρωσης του αργιλίου από 7mg/L σε 0,2 mg/L

Επομένως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων στους τεχνητούς υγρότοπους είναι η καταλυτική οξείδωση από βακτήρια. Τα αερόβια βακτήρια (*chemo autotrophic* και *chemoheterotrophic*), αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου (Fyfe et al., 1995). Οι τεχνητοί υγρότοποι διακρίνονται σε αερόβιους και αναερόβιους. Εκτός από τους τεχνητούς υγρότοπους στα παθητικά συστήματα εξουδετέρωσης της όξινης απορροής ανήκουν : (Reinhardt, 1999a)

- Τα ανοξικά συστήματα αποστράγγισης
- Τα φρεάτια εκτροπής κατεύθυνσης της όξινης απορροής
- Οι δεξαμενές κατακόρυφης ροής
- Η επεξεργασία όξινης απορροής με πυρολουσίτη
- Οι ασβεστολιθικές δεξαμενές

3.4.5 Κατηγορίες υγροτόπων και μηχανισμοί απομάκρυνσης ρυπαντών

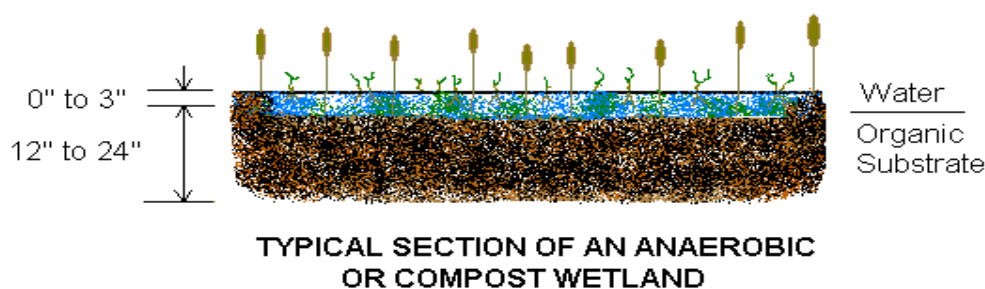
Οι αερόβιοι υγρότοποι (σχήμα 3.5) είναι αποτελεσματικοί όταν τα εκχυλίσματα περιέχουν σημαντική αλκαλικότητα. Για το λόγο αυτό συχνά τοποθετούνται αλκαλικά προσθετικά πριν την είσοδο του ρυπασμένου νερού στους τεχνητούς υγρότοπους ώστε να αυξηθεί το pH σε τιμές μεγαλύτερες του 5,5. Στο τμήμα αυτό των υγροτόπων, η οξείδωση και η υδρόλυση έχουν ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του σιδήρου και του οξυυδροξειδίου του μαγγανίου. Στα όξινα νερά η διαλυτότητα του τρισθενούς σιδήρου αυξάνεται και η οξείδωση και υδρόλυση του Mn περιορίζεται από τις τιμές του pH (<3). Η παραγόμενη οξύτητα από την υδρόλυση του σιδήρου εξουδετερώνεται στη περίπτωση που το διάλυμα περιέχει αλκαλικότητα και το pH διατηρείται στη περιοχή 5,5-6,5, επιταχύνοντας την καταβύθιση του σιδήρου και άλλων μετάλλων, όπως του Mn. Το αρσενικό απομακρύνεται προσροφούμενο στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου. Συγχρόνως πραγματοποιείται αερισμός τους ώστε να εντείνονται οι διαδικασίες οξείδωσης και καταβύθισης. Το μέγεθος τους καθορίζεται με βάση συγκεκριμένα κριτήρια.



Σχήμα 3.5: Τυπική τομή ενός αερόβιου υγρότοπου (www.dep.state.pa.us)

Οι αναερόβιοι υγρότοποι (σχήμα 3.6) είναι έτσι κατασκευασμένοι ώστε αποτελούνται από μεγαλύτερη αναερόβια ζώνη και ο πυθμένας τους περιέχει ένα παχύτερο στρώμα οργανικού υλικού (30-45cm). Αυτοί οι υγρότοποι χρησιμοποιούν μείγμα κομπόστ ως οργανικό

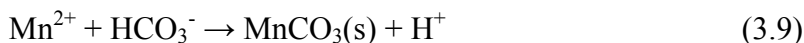
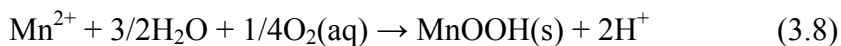
υπόστρωμα, αντέχουν ένα φορτίο οξύτητας της τάξεως των 500g/L και δεν χρειάζονται αλκαλικά προσθετικά για την καθίζηση των μετάλλων. Γενικά είναι έτσι κατασκευασμένοι ώστε να επεξεργάζονται ρυπασμένα φορτία που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο, Fe^{3+} και Al^{3+} . Η μεγάλη ποσότητα μίγματος κομπόστ απομακρύνει το οξυγόνο από το σύστημα ώστε να εμποδίζεται η οξείδωση των μετάλλων. Το ανοξικό αυτό περιβάλλον του υποστρώματος αυξάνει τη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου και επιτείνει τις διαδικασίες της χημικής και βακτηριακής παραγωγής αλκαλικότητας (με τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων).



Σχήμα 3.6: Τυπική τομή αναερόβιου υγρότοπου (www.dep.state.pa.us)

Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα στους παραπάνω υγρότοπους και προκαλούν απομάκρυνση ρυπαντών περιλαμβάνουν οξείδωση και υδρόλυση, αναγωγή θειικών ανιόντων, καταβύθιση θειούχων-ανθρακικών ενώσεων και απομάκρυνση μετάλλων από φυτά και οργανικά υποστρώματα. Η οξείδωση και η υδρόλυση είναι οι κυριότεροι μηχανισμοί που πραγματοποιούνται στην αερόβια ζώνη. Ο δισθενής σίδηρος που προέρχεται από την (2.1) αντίδραση (παράγραφος 2.4), οξειδώνεται σε τρισθενή σύμφωνα με την αντίδραση (2.2), είτε σε υψηλό pH με ταχείς ρυθμούς, είτε σε χαμηλό pH με βραδύτερους ρυθμούς, οι οποίοι όμως επιταχύνονται παρουσία βακτηρίων. Η υδρόλυση που ακολουθεί προκαλεί την καταβύθιση των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου υπό μορφή οργανικής ιλύος. Το μαγγάνιο υδρολύεται και προκαλεί τον σχηματισμό

οξυυδροξειδίων ή ανθρακικών ενώσεων, ενώ το αλουμίνιο μόνο το σχηματισμό υδροξειδίων σύμφωνα με τις αντιδράσεις: (Κομνίτσας, 2002)



Οι παραπάνω αντιδράσεις παράγουν υδρογονοκατιόντα με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH. Τα ιόντα HCO_3^- και το $\text{CO}_2(\text{aq})$ προέρχονται συχνά από το ασθενές και ασταθές H_2CO_3 σε pH πάνω από 6,4 και κάτω από 6,4 αντίστοιχα. Το CO_2 επίσης προέρχεται και από τη βακτηριακή οξείδωση του οργανικού υλικού των υγροτόπων σε αερόβιες συνθήκες. Το ανθρακικό οξύ παράγεται από την αντίδραση:



Τα υδροξείδια σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου, έχουν την τάση να προσροφούν μεταλλικά ιόντα και ανιόντα στην επιφάνειά τους (Κομνίτσας, 2002). Τα υδροξείδια του σιδήρου με την πάροδο του χρόνου μετατρέπονται σε κρυσταλλική μορφή αιματίτη Fe_2O_3 (σε ξηρές συνθήκες) ή γκαιτίτη FeOOH (σε υγρές συνθήκες).

Όταν τα όξινα νερά των μεταλλείων διέρχονται διαμέσου ενός στρώματος, που περιέχει οργανικό υλικό και βρίσκεται υπό αναερόβιες συνθήκες, τότε γίνεται αναγωγή των θειϊκών ανιόντων και σχηματισμός υδρόθειου, παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων. Το παραγόμενο υδρόθειο συνήθως αντιδρά με βαρέα μέταλλα όπως Zn και Mn σε $\text{pH} > 3$ και τα απομακρύνει. Αντίθετα η απομάκρυνση αυτών των ιόντων με διεργασίες βακτηριακής οξείδωσης και υδρόλυσης γίνεται σε $\text{pH} > 8$. Επιπλέον η διεργασία αναγωγής των θειϊκών ανιόντων παράγει αλκαλικότητα σε αντίθεση με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Κομνίτσας, 2002).

Η προσρόφηση μετάλλων από διάφορα φυτά ποικίλει κι'εξαρτάται από το είδος τους και από το είδος των μετάλλων. Τα φύκια σε σύγκριση με το είδος *Typha* είναι πιο αποτελεσματικά αλλά συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στη συνολική βιομάζα των υγροτόπων και η σχετική ικανότητα προσρόφησης μετάλλων είναι μικρή. Ο πιο σημαντικός ρόλος των φυτών στους υγρότοπους είναι να προκαλέσουν βακτηριακές διεργασίες. Το γεγονός αυτό, πραγματοποιείται καθώς αυτά προσφέρουν χώρο για τη βακτηριακή ανάπτυξη, οξυγόνο μέσω του ριζικού συστήματος και τροφή για τα βακτήρια

(Κομνίτσας, 2002). Η ικανότητα των φυτών να διαχέουν το οξυγόνο από τις ρίζες προς τα περιβάλλοντα υποστρώματα, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία εντός των υποστρωμάτων, τοπικών ζωνών οξείδωσης που ευνοούν την απομάκρυνση του σιδήρου. Μια άλλη σημαντική διεργασία που συντελείται από τα φυτά είναι, ο εμπλουτισμός του υποστρώματος σε βιομάζα, η οποία προκαλεί την αναγωγή θειϊκών ανιόντων παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων. Η εναλλαγή των εν διαλύσει ιόντων των μετάλλων με χουμικά οξέα είναι η κυριότερη διεργασία, η οποία προκαλεί προσωρινή δέσμευση των μεταλλικών ιόντων. Απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να προκληθεί και λόγω συμπλοκοποίησης με οργανικό υλικό.

3.4.6 Ανοιχτά ασβεστολιθικά κανάλια

Για την επεξεργασία της όξινης απορροής που παράγεται από τα μεταλλεία η πιο διαδεδομένη και φτηνή μέθοδος είναι αυτή των ανοιχτών ασβεστολιθικών καναλιών (open limestone channels). Τα παθητικά αυτά συστήματα χρησιμοποιούνται συχνά για την προεπεξεργασία της όξινης απορροής και συνδυάζονται με τους τεχνητούς υγρότοπους. Τα κανάλια αυτά αυξάνουν το pH από την αντίδραση του ασβεστίτη με το ανθρακικό οξύ:



Προβλήματα παρουσιάζονται όταν λόγω της παρουσίας Fe^{3+} και Al^{3+} στην όξινη απορροή, δημιουργούνται λόγω οξείδωσης υδροξείδια μετάλλων όπως $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Το αποτέλεσμα είναι, σύμφωνα με μελετητές, να δημιουργείται μια επικάλυψη λόγω καταβύθισης αυτών, που μειώνει τους πόρους του ασβεστόλιθου με συνέπεια την ελάττωση του ρυθμού εξουδετέρωσης της όξινης απορροής (Κομνίτσας, 2002). Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ασβεστόλιθου για να παράγουν την αλκαλικότητα που χρειάζεται, ώστε να λειτουργούν ικανοποιητικά τα συστήματα αυτά. Συχνά η αυξημένη ταχύτητα ροής και οι στροβιλισμοί που προκαλούνται διατηρούν τα υδροξείδια στο διάλυμα μειώνοντας το πρόβλημα αυτό της επικάλυψης του ασβεστόλιθου. Τα ασβεστολιθικά κανάλια κατασκευάζονται με δύο τρόπους. Σύμφωνα με τη πρώτη μέθοδο κατασκευάζεται ένα χαντάκι αποστράγγισης από ασβεστόλιθους, στο οποίο συλλέγεται η όξινη απορροή (σχήμα 3.7). Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει την τοποθέτηση

ασβεστολιθικών τεμαχίων απ' ευθείας σε ρυπασμένο ρεύμα. Παρά το γεγονός του ότι τα συστήματα αυτά αποτελούν μια υποσχόμενη τεχνική αποκατάστασης, απαιτείται περισσότερη έρευνα πάνω στο πρόβλημα της επικάλυψης του ασβεστολίθου.



Σχήμα 3.7: Τομή ενός ασβεστολιθικού καναλιού (www.dep.state.pa.us)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ–ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Εισαγωγή

Στο μέρος αυτό της εργασίας, περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, όλα τα στάδια επεξεργασίας των δειγμάτων καθώς και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν προκειμένου να προσδιοριστούν η χημική και ορυκτολογική σύσταση, τα βιοδιαθέσιμα κλάσματα, καθώς και διάφορες παράμετροι, όπως το pH, το Eh, το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή τους. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των υπό εξέταση δειγμάτων και των αρχικών υλικών έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας των ακτίνων X στο εργαστήριο Γενικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των αρχικών υλικών πραγματοποιήθηκε μετά από διαλυτοποίησή τους με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Τα πειράματα και η προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανοργάνου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στα δείγματα (στα πλαίσια της δοκιμής TCLP) έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X και συγκεκριμένα με μια ειδική διάταξη της ED-XRF, που είναι η Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF), μέθοδος φθορισμού ολικής ανάκλασης ακτίνων X. Η τελευταία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Γενικού Τμήματος. Οι δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

4.1.1 Μικτά θειούχα απόβλητα

Τα μικτά θειούχα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν, προέρχονται από την επίπλευση μικτών θειούχων μεταλλευμάτων στην περιοχή Gai των Ουραλίων της Ρωσίας.

4.1.1.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση των αποβλήτων

Η χημική ανάλυση των αποβλήτων παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση των αποβλήτων

Στοιχεία	Fe	Mn	Ti,	Cu	Co	Al	Mg	Pb	Zn	S
%	30,52	0,02	0,19	0,53	0,02	1,57	0,63	0,03	0,45	33.91

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της περιεκτικότητας των αποβλήτων στα παραπάνω στοιχεία. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των αποβλήτων έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας των ακτίνων X και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το σύστημα αυτομάτου περιθλασιμετρίας τύπου D500 της εταιρείας Siemens. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu, τάση 35KV, ένταση 35mA και μονοχρωμάτορας σε ένα εύρος γωνίας 3-80° και με συνθήκες 3 δευτερόλεπτα ανά βήμα. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση των αποβλήτων, η οποία παρατίθεται στο παράρτημα, τα κύρια ορυκτά τους είναι: χαλαζίας SiO₂ 61,4%, σιδηροπυρίτης FeS₂ 28,1%, ασβεστίτης CaCO₃ 2,4%, καολινίτης Al₄(OH)₈(SiO₁₀) 7% και ίχνη κοβελίνη CuS 0.9%.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δοκιμή οξύτητας-αλκαλικότητας παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4.2: Δοκιμή οξύτητας-αλκαλικότητας

GAI (γρ.)	S %	MAP	NP	NNP kg/ton
2	33,9	1059,5	8,47	-1051,06

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης των αποβλήτων είναι αρνητικό και επομένως υπάρχει σημαντική τάση παραγωγής οξύτητας. Συγκεκριμένα το $NNP = -1051,06$ δηλώνει ότι απαιτούνται 1051,06 kg ασβεστολίθου/t δείγματος για να εξουδετερώσουν την παραγόμενη από αυτά οξύτητα.

4.1.2 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε είναι όπως έχει προαναφερθεί το στερεό υπόλειμμα της καύσης του λιγνίτη και προέρχεται από τον Ατμοηλεκτρικό Σταθμό της Πτολεμαΐδας.

4.1.2.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Η χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας

Ένωση	%	Στοιχείο	mg/kg
Fe_2O_3	7.3	Zn	80
Al_2O_3	14.5	As	15
CaO	27.1	Cd	0,2
MgO	4.2	Mn	310
K₂O	1.0	Pb	10
Na₂O	0.5	S_t, %	1.76
SiO₂	31.2	S ως (SO₄²⁻), %	1.5
SO₃	4.4	S ως (S²⁻), %	0.61

Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι φάσεις όπως SiO_2 , CaO και Al_2O_3 εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά και είναι ιδιαίτερα υψηλή η περιεκτικότητα του Mn και Zn σε mg/kg. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της ιπτάμενης τέφρας τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα, έδειξαν ότι

περιέχει χαλαζία 40,5%, ανυδρίτη CaSO_4 28%, ασβεστίτη 12,1%, ανδεσίνη $(\text{NaCa})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 10,4% και άσβεστο CaO 8.9%.

4.1.2.2 Αποτελέσματα δοκιμής TCLP

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP στην ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας διαπιστώθηκε ότι η εκχύλιση των ιχνοστοιχείων ήταν κάτω από τα όρια τοξικότητας κατά την EPA, με εξαίρεση τον μόλυβδο. Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα σε ppm:

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα δοκιμής TCLP στην ιπτάμενη τέφρα

Ιχνοστοιχεία σε ppm	Pb	Cd	As	Ag	Se	Cr
	37	<0.4	<5	<5	<5	0.71
Όρια τοξικότητας κατά την EPA σε ppm						
	5	1	5	5	1	5

Προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας ελληνικών λιγνιτών, διαπίστωσαν ότι η απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων από αυτήν ήταν ελάχιστη (Dragonaki et al., 1998). Συνεπώς η ιπτάμενη τέφρα δεν προκαλεί σημαντική επιβάρυνση στο περιβάλλον.

4.1.3 Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς είναι απόβλητο που παράγεται κατά τη διαδικασία διαλυτοποίησης του βωξίτη, για την παραγωγή αλούμινας με την μέθοδο Bayer (Komnitsas et al., 2004). Στην συγκεκριμένη περίπτωση προέρχεται από την επεξεργασία βωξιτών στο εργοστάσιο Αγ. Νικολάου Άσπρων Σπιτιών Βοιωτίας.

4.1.3.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της ερυθράς ιλύος τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα, έδειξαν ότι υπάρχει αιματίτης Fe_2O_3 53,5%, ασβεστίτης 22,9%, ιλμενίτης FeTiO_3 10,8%, διάσπορο $\text{AlO}(\text{OH})$ 3,3%.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της ερυθράς ιλύος έγινε σύντηξη με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 4.5: Χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος

Στοιχεία	%	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Al	8.7	As	188.5
Fe	29.6	Cd	0.92
Si	3.2	Cr	1927
Ti	4.2	Cu	34
Na	2.4	Mn	349
K	-	Ni	1144
Mg	< 0.18	Pb	123
Ca	10.6	Se	-
C	0.21	Zn	170
S	0.89		

Διαπιστώνεται ότι τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι ο Fe και Al ενώ μερικά από τα παραπάνω ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε mg/kg.

4.1.4 Ασβεστολιθική σκόνη

Η ασβεστολιθική σκόνη που χρησιμοποιήθηκε παράγεται κατά τη διαδικασία πρωτογενούς θραύσης, από σπαστήρα του λατομείου αδρανών υλικών της περιοχής Χορδάκη, του Νομού Χανίων της Κρήτης. Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα, διαπιστώθηκε ότι περιέχει ασβεστίτη 74,6% και δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 25,4%.

4.2 Προετοιμασία δειγμάτων-Περιγραφή αναλυτικών τεχνικών

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία προέκυψαν από ανάμιξη των παραπάνω αλκαλικών υλικών με δέκα γραμμάρια ομογενοποιημένου αποβλήτου, με βάση τους συνδυασμούς που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.6: Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία

GL5	GL20	GL50
GF5	GF20	GF50
GR5	GR20	GR50
GLF2,5	GLF10	GLF25
GLR2,5	GLR10	GLR25
GFR2,5	GFR10	GFR25
GLFR2	GLFR6	GLFR15

Όπου:

G: Gai

L: Limestone

R: Red Mud

F: Fly Ash

Το δείγμα GL5 προκύπτει με προσθήκη 5% ασβεστόλιθου σε 10 γραμμάρια αποβλήτου. Ομοίως το GF5 προκύπτει με προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας ενώ το GR5 με προσθήκη 5% ερυθράς ιλύος. Το GL20 και GL50 προκύπτουν με προσθήκη 20% και 50% ασβεστολιθικής σκόνης σε 10 γραμμάρια αποβλήτου.

Στο δείγμα GLF2,5 προστέθηκαν 2,5% ασβεστολιθική σκόνη και 2,5% ιπτάμενη τέφρα σε 10 γραμμάρια αποβλήτου. Στο GLF10 προστέθηκαν 10% ασβεστολιθική σκόνη και 10% ιπτάμενη τέφρα σε 10 γραμμάρια αποβλήτου. Στο δείγμα GLF25 προστέθηκαν 25% ασβεστολιθική σκόνη και 25% ιπτάμενη τέφρα. Με τον ίδιο τρόπο ετοιμάστηκαν τα δείγματα GLR και GFR. Στο δείγμα GLFR2 προστέθηκαν 2% ιπτάμενη τέφρα, 2% ασβεστολιθική σκόνη και 2% ερυθρά ιλύς σε 10 γραμμάρια αποβλήτου. Με τον ίδιο τρόπο δημιουργήθηκαν τα δείγματα GLFR6 και GLFR15.

Πραγματοποιήθηκαν με τον παραπάνω τρόπο 5 σειρές πειραμάτων από τους προαναφερόμενους συνδυασμούς αλκαλικών υλικών και συνεπώς προέκυψαν συνολικά 105 δείγματα. Τα δείγματα αυτά μεταφέρθηκαν σε πλαστικά κυλινδρικά δοχεία στα οποία προστέθηκε απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:1 και δημιουργήθηκε πολφός. Μετρήθηκε το pH και το δυναμικό Eh του πολφού κάθε δείγματος και στη συνέχεια αφαιρέθηκε η περίσσεια νερού με απόχυση. Ο πολφός των δειγμάτων αφέθηκε να ηρεμήσει για περίοδο 1, 4, 6 και 8 μηνών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν η αύξηση του pH και ο σχηματισμός διαφόρων ενώσεων που καταβυθίζονται και συμβάλλουν στη στερεοποίηση-σταθεροποίηση.

4.2.1 Μέτρηση pH πολφού

Η μέτρηση του pH του πολφού πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πεχάμετρο τύπου wtw, 315i/SET. Αρχικά μετρήθηκε η τιμή του pH στο απόβλητο (pH=3,5) και στη συνέχεια σε όλα τα τροποποιημένα δείγματα. Έτσι π.χ. για το δείγμα GL5, πραγματοποιήθηκαν πέντε σειρές πειραμάτων από το συγκεκριμένο συνδυασμό και μετά από καλή ανάδευση μετρήθηκε το μέσο pH και Eh τους.

4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων για ορυκτολογική ανάλυση

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάλυση της ορυκτολογίας των αρχικών μη αναμεμιγμένων υλικών αλλά και των δειγμάτων με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα αλκαλικών πρόσθετων όπως GL50, GR50, GF50. Τα δείγματα αυτά θρυμματίστηκαν και λειοτριβήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Η ορυκτολογική τους ανάλυση έγινε μετά από περίοδο 1 και 4 μηνών.

4.2.3 Προετοιμασία δειγμάτων για δοκιμή TCLP

Με τη δοκιμή TCLP προσδιορίστηκε η τοξικότητα των τροποποιημένων αποβλήτων μετά από περίοδο γήρανσης 1, 4, 6, και 8 μηνών. Στη προκειμένη περίπτωση σκοπός του πειράματος είναι η αξιολόγηση της χημικής σταθεροποίησης των τροποποιημένων δειγμάτων. Επομένως στόχος είναι η εκτίμηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στο εκχύλισμα του ίδιου δείγματος κάθε φορά, με την πάροδο του χρόνου. Συνεπώς ανά δύο μήνες πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ποιότητας του εκχυλίσματος, για χρονικό διάστημα 8 μηνών.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η δοκιμή paste pH για την επιλογή του κατάλληλου διαλύματος εκχύλισης. Στο συγκεκριμένο πείραμα προστέθηκαν 2g υλικού σε 40g νερό, σε κωνική φιάλη των 500ml. Η διαδικασία της δοκιμής αυτής περιγράφεται στην παράγραφο 2.5.3. Στη συνέχεια ακολούθησε η δοκιμή TCLP (κεφάλαιο 2) κατά την οποία προστέθηκαν 5g υλικού και 100 ml διαλύματος εκχύλισης σε κωνική των 250 ml. Ακολούθησε μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων (σε mg/L) επιλεγμένων τοξικών συστατικών σε παραγόμενα εκχυλίσματα, με βάση τη δοκιμή TCLP, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Κομνίτσας, 2002).

Πίνακας 4.7: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών (mg/L)

Αρίθμηση τοξικού αποβλήτου (κατά EPA)	Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
D004	Αρσενικό	5,0
D005	Βάριο	100,0
D006	Κάδμιο	1,0
D007	Χρώμιο	5,0
D008	Μόλυβδος	5,0
D009	Υδράργυρος	0,2
DO10	Σελήνιο	1,0
DO11	Αργυρος	5,0
D012	Endrin	0,02
D013	Lindane	0,4
D018	Βενζόλιο	0,5
D021	Χλωροβενζόλιο	100,0
D022	Χλωροφόρμιο	6,0
D023	Κρεζόλη	200,0
D038	Πυριδίνη	5,0
D040	Τριχλωροεθυλένιο	0,5
D043	Χλωριούχο βινύλιο	0,2

4.2.4 Προετοιμασία δειγμάτων για προσδιορισμό βιοδιαθέσιμων κλασμάτων

Εφαρμόστηκε η μέθοδος της εκχύλισης σε πολλαπλά διαδοχικά στάδια (κεφάλαιο 2.5.4) και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των δύο πρώτων κλασμάτων σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία κατά Tessier et al (Κομνίτσας, 2002). Οι διαδοχικές εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν σε ποσότητα 2 γραμμαρίων λειοτριβημένου υλικού. Τα 2 γραμμάρια υλικού τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη των 250ml και προστέθηκαν 16 ml $MgCl_2$ (pH=7).

Ακολούθησε συνεχής ανάδευση για μία ώρα και στη συνέχεια διήθηση σε ογκομετρική των 50ml. Τα επόμενα στάδια κατά τη προετοιμασία των δειγμάτων ήταν: (Κομνίτσας, 2002).

- Αραίωση με απιονισμένο νερό σε ογκομετρική των 50 ml και τοποθέτηση του πρώτου κλάσματος σε πλαστικό μπουκάλι
- Ξήρανση του ίδιου δείγματος (στο διηθητικό χαρτί) και προσθήκη σε αυτό μίγμα 40ml CH_3COONa και CH_3COOH .
- Ανάδευση για 5 ώρες και διήθηση στο ίδιο χαρτί
- Τέλος αραίωση μέχρι τα 50 ml και τοποθέτηση του δεύτερου κλάσματος σε πλαστικό μπουκάλι
- Χημική ανάλυση των διαλυμάτων με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και προσδιορισμός των δύο βιοδιαθέσιμων κλασμάτων σε κάθε δείγμα.

Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε στα δείγματα GL20, GL50, GF20, GF50, GR20, GR50 που υπέστησαν εκχύλιση σε πολλαπλά στάδια μετά από περίοδο ενός μήνα και τεσσάρων μηνών.

4.2.5 Ανάλυση με ED-XRF

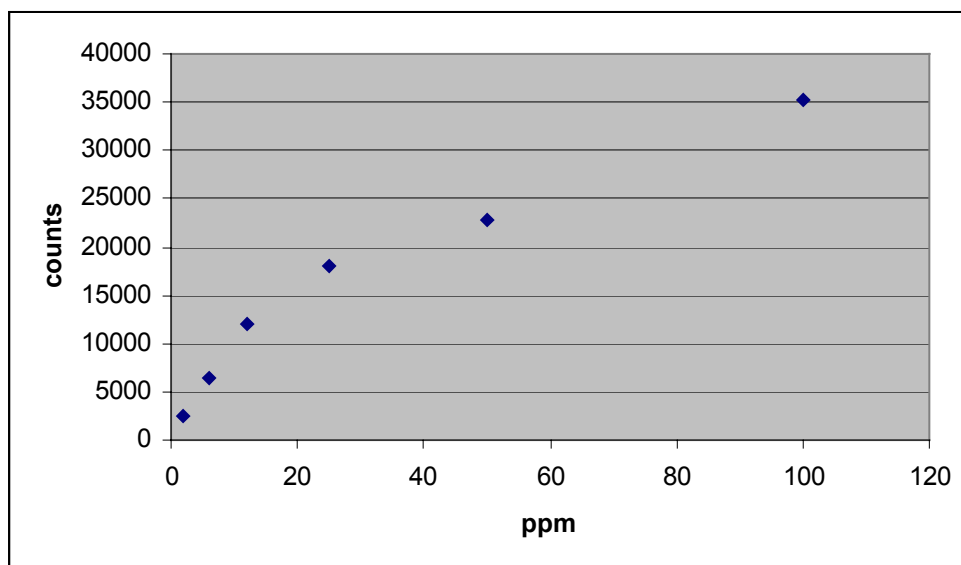
Για την χημική ανάλυση δειγμάτων με την διάταξη TXRF χρησιμοποιήθηκε λυχνία μολυβδαινίου (Mo) και ημιαγωγός ανιχνευτής από κρύσταλλο πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου (SiLi). Πριν την προετοιμασία των δειγμάτων για την χημική τους ανάλυση πραγματοποιήθηκαν πειράματα από τα οποία προέκυψαν η πρότυπη καμπύλη αναφοράς της ανάλυσης και ο έλεγχος της γραμμικότητας σε τυχαίο δείγμα.

4.2.5.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της ανάλυσης με ED-XRF

Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα V, Mn, Ni, Zn, Pb των 1000ppm για να γίνει μια πρώτη προσέγγιση βαθμονόμησης ενέργειας της ακτινοβολίας και συγκέντρωσής τους. Με αρχική συγκέντρωση 200ppm (στο καθένα) σε αρχικό όγκο 0,5ml (100 μl από το καθένα) πραγματοποιήθηκε αραίωση με απιονισμένο νερό στα 100ppm, στα 50ppm, στα 10ppm, στα 5ppm, στο 1 ppm, και σε 0,5 ppm. Χρησιμοποιήθηκαν 15 ανακλαστήρες πάνω στους οποίους τοποθετήθηκε ποσότητα των 5μl από τις παραπάνω συγκεντρώσεις (τρεις ανακλαστήρες για κάθε συγκέντρωση). Στη συνέχεια μέσω της μεθόδου ED-XRF υπολογίστηκε η ένταση της φθορίζουσας ακτινοβολίας των παραπάνω στοιχείων σε counts/seconds (σε χρόνο 100sec το καθένα). Χρησιμοποιήθηκε κι ένας ανακλαστήρας με 5μl απιονισμένου νερού, το λεγόμενο τυφλό (blank) για να διαπιστωθεί αν υπάρχει ανιχνεύσιμη συγκέντρωση των παραπάνω στοιχείων στο νερό.

Μετά από μία πρώτη προσέγγιση βαθμονόμησης της ενέργειας και συγκέντρωσης των προτύπων ακολούθησε δεύτερη, η οποία περιελάμβανε περισσότερα πρότυπα στοιχεία (V, Cl, Ca, Ni, Mn, Sr, Br, Zn, Pb). Πραγματοποιήθηκε ένα διάλυμα των παραπάνω από 0,1ml το καθένα και προστέθηκαν σε αυτά 0,1ml νερό. Συνεπώς σε αρχικό όγκο 1ml διαλύματος των παραπάνω στοιχείων και με αρχική συγκέντρωση 100ppm το καθένα, πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις στα 50 ppm, 25 ppm, 12 ppm, 6 ppm, 2 ppm και στη συνέχεια υπολογίστηκε η απόδοση της φθορίζουσας ακτινοβολίας τους σε counts με τη μέθοδο ED-XRF.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε η πρότυπη καμπύλη όλων των προαναφερθέντων στοιχείων. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το V σαν εσωτερικό στάνταρ (internal standard) στα διαλύματα των προς ανάλυση δειγμάτων γιατί η ένταση του βρίσκεται στην ενδιάμεση περιοχή των προς ανάλυση στοιχείων και απουσιάζει στα προς ανάλυση δείγματα. Η πρότυπη καμπύλη V φαίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Πρότυπη καμπύλη V

Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση των πρότυπων σε σύγκριση με το εσωτερικό πρότυπο V για συγκέντρωση 6 ppm. Ο Ψ άξονας της βαθμονόμησης αυτής παρουσιάζει τον λόγο της ενέργειας κάθε στοιχείου ως προς τον ρυθμό του V, ενώ ο X παρουσιάζει την ενέργεια των ακτίνων X σε keV.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και βαθμονόμηση της συγκέντρωσης του V με τον X άξονα να παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις μέχρι τα 50ppm και τον Ψ άξονα τα αντίστοιχα counts/sec.

4.2.5.2 Έλεγχος της γραμμικότητας τυχαίου δείγματος

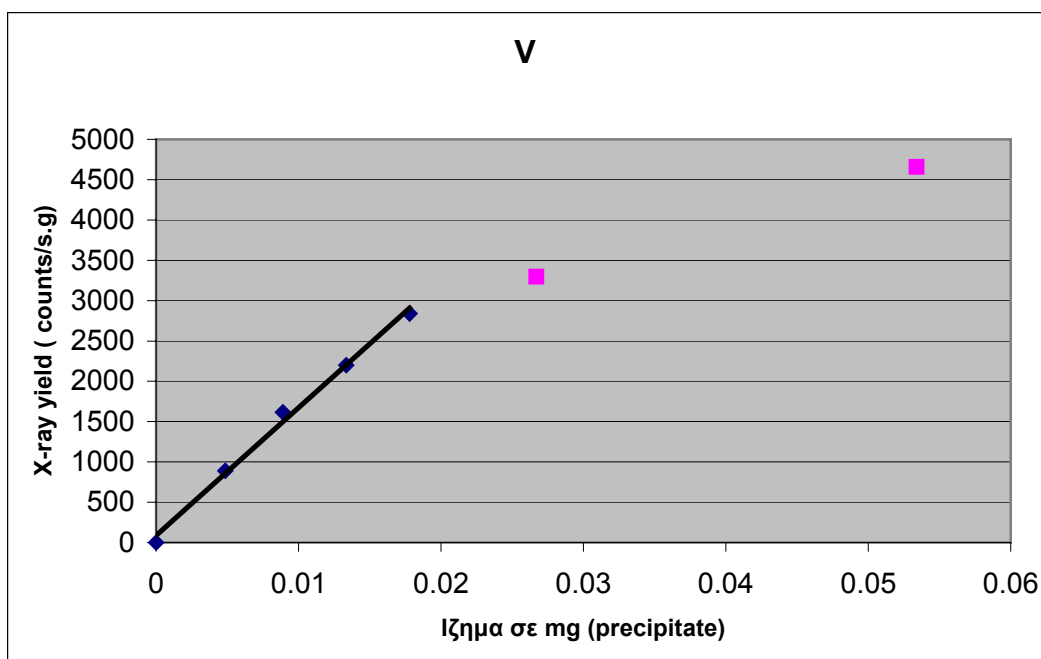
Ο έλεγχος αυτός περιλαμβάνει υπολογισμό του ιζήματος σε τυχαίο δείγμα και της ενέργειας των χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων που εκπέμπει με τη μέθοδο ED-XRF. Στο τυχαίο δείγμα έγινε προσθήκη V και διαδοχική αραίωσή του με δισαπιονισμένο νερό.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 0,02ml V σε 5ml δείγματος και τοποθέτηση 5μl αυτού (με μικροπιπέτα) σε τρεις ανακλαστήρες κάθε φορά. Συνεπώς για κάθε αραίωση πραγματοποιήθηκε ζύγιση του ανακλαστήρα με το δείγμα 3 φορές, έτσι ώστε η ποσότητα του δείγματος σε γραμμάρια και στους τρεις να είναι επαναλήψιμη και να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα. Αρχικά έγινε ζύγιση του ως έχει δείγματος και στη συνέχεια ζύγισή του με αραίωση 1:0,3, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 και 1:10. Τα αποτελέσματα μετά την χημική τους ανάλυση έδειξαν καλή γραμμικότητα για τα

στοιχεία V, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr. Στο παράρτημα παρατίθεται πίνακας όπου φαίνονται τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας.

Για τον υπολογισμό του ιζήματος στο τυχαίο δείγμα, που έχει οργανικό διαλύτη όπως έχει προαναφερθεί (οργανική μήτρα), χρειάστηκε σε πρώτο στάδιο να υπολογιστεί το ίζημα σε ανόργανο διαλύτη όπως π.χ σε εμφιαλωμένο νερό. Υπολογίστηκε ότι σε 1ml νερό το ίζημα είναι της τάξης των 0,00021 γραμμαρίων ενώ σε 1ml τυχαίου δείγματος (GF20) το ίζημα είναι 0,01068 γραμμάρια. Συνεπώς στα 5ml αρχικού δείγματος (χωρίς αραίωση) το ίζημα είναι 0,0534 γραμμάρια (0,0535mg σε 5μl). Στη συνέχεια υπολογίστηκε το ίζημα στο δείγμα με αραίωση 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10 και έγινε συσχέτιση των παραπάνω υπολογισμών με την χημική ανάλυση των στοιχείων που ενδιαφέρουν (σε counts/sec).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 4.2) διακρίνεται η χημική ανάλυση του V σε σχέση με το ίζημα που παρατηρείται αντίστοιχα στις προαναφερθέντες αραιώσεις. Στον Ψ άξονα παρουσιάζονται οι τιμές της στήλης c/(s.g) του πίνακα του παραρτήματος, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την ενέργεια σε counts/second ανά ποσότητα δείγματος, σε γραμμάρια (g), που τοποθετείται κάθε φορά στον ανακλαστήρα. Στον Χ άξονα παρουσιάζονται οι τιμές του αντίστοιχου ιζήματος σε mg, που παρατηρήθηκε σε κάθε ποσότητα δείγματος στις παραπάνω αραιώσεις. Παρατηρήθηκε γραμμικότητα στη περιοχή μέχρι τα 0,0178mg ιζήματος που αντιστοιχεί σε αραιώση 1:2.



Σχήμα 4.2: Έλεγχος της γραμμικότητας σε τυχαίο δείγμα μετά από συνεχείς αραιώσεις.

Συνεπώς σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα για να είναι τα αποτελέσματα των δειγμάτων αξιόπιστα και μέσα στη γραμμική περιοχή του διαγράμματος πρέπει να γίνονται οι κατάλληλες αραιώσεις, έτσι ώστε κάθε φορά το ίζημα να είναι περίπου 0,010mg/5μl (που αντιστοιχεί σε αραιώση 1:5).

4.2.5.3 Προετοιμασία δειγμάτων για χημική ανάλυση με ED-XRF

Αρχικά έγιναν δοκιμές στα δείγματα της πρώτης σειράς χρησιμοποιώντας ως εσωτερικό πρότυπο το V, για να εκτιμηθούν τα πρώτα αποτελέσματα. Σαν πρότυπο χρησιμοποιήθηκε αυτό του 1ppm. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη HCl στα προς ανάλυση δείγματα για τη διατήρηση των στοιχείων στο διάλυμα, δημιούργησε προβλήματα στην χημική ανάλυση. Επιπλέον στα διαλύματα με οργανικό διαλύτη (CH₃COOH) παρατηρήθηκε υψηλός θόρυβος (background), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανάλυσή τους.

Συνεπώς στην πρώτη σειρά πειραμάτων (η οποία μετρήθηκε μετά από ένα μήνα) πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες αραιώσεις ανά δείγμα, λόγω του ότι είναι διαφορετική κάθε φορά η περιεκτικότητά τους σε ίζημα. Ο υπολογισμός του ιζήματος σε κάθε διάλυμα έγινε με τον παρακάτω τρόπο: (Καλλίθρακας, 1993)

1. Ζύγιση κενών ποτηριών ζέσεως των 50ml
2. Προσθήκη σε αυτά ποσότητας 10ml από κάθε διάλυμα και τοποθέτησή τους σε φούρνο στους 100 °C για 5 ώρες.
3. Ζύγιση των ποτηριών μετά την ξήρανση και υπολογισμός του ιζήματος στα 10 ml.

Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε στα τροποποιημένα δείγματα μετά από περίοδο 1 μήνα και υπολογίστηκε το ίζημα τους το οποίο παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΙΖΗΜΑ (g)
GL5	0,07306
GL20	0,08525
GL50	0,08679
GF5	0,07663
GF20	0,05844
GF50	0,09443

Σύμφωνα με τα παραπάνω σε 10ml διαλύματος GL5 παρατηρήθηκε ίζημα 0,07306 g ενώ σε 5μl αυτού (που τοποθετούνται στον προς ανάλυση ανακλαστήρα) υπολογίστηκε ίζημα $3,65 \times 10^{-5}$ g. Συνεπώς για να είναι τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του στη γραμμική περιοχή του διαγράμματος στο σχήμα 4.2 (δηλ. για να δημιουργηθεί 0,010mg) αραιώθηκε το δείγμα με απιονισμένο νερό 4 φορές. Σε μικρό πλαστικό μπουκαλάκι τοποθετήθηκε 1ml του παραπάνω διαλύματος, αραιώθηκε σύμφωνα με τα προηγούμενα και προστέθηκαν 5μl V (εσωτερικό στάνταρ). Στο τέλος τοποθετήθηκε ποσότητα 5μl του δείγματος σε ανακλαστήρα για ανάλυση.

Επομένως σύμφωνα με τα προηγούμενα τα δείγματα GL20, GL50, GF5 έχουν υποστεί αραιώση 1:4, ενώ το GF20 1:3 και το GF50 1:5 αραιώση. Εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων που περιγράφηκε προηγουμένως και προέκυψε η χημική τους ανάλυση.

4.2.6 Προετοιμασία δειγμάτων πριν τη δοκιμή σε μονοαξονική θλίψη

Οι δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ρυθμού φόρτισης 0,05mm/sec. Σε κυβικά καλούπια διαστάσεων 125 mm³ τοποθετήθηκε μίγμα αποβλήτου με αλκαλικά υλικά, σε αναλογία 50% κατά βάρος και προστέθηκε νερό σε αναλογία 25%. Έτσι σε τρία δείγματα με 200 γραμμάρια απόβλητο προστέθηκαν 100 γραμμάρια ασβεστολιθική σκόνη, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύς στο καθένα χωριστά και 50 γραμμάρια νερό. Στο τέταρτο δείγμα σε 250 γραμμάρια αποβλήτου προστέθηκαν 50 γραμμάρια ασβεστολιθική σκόνη και 50 γραμμάρια νερό.

Μετά από ενάμιση μήνα έγινε μια προσπάθεια να βγουν τα δείγματα από τα καλούπια της μήτρας και να «ωριμάσουν» σε φυσικό περιβάλλον. Η προσπάθεια αυτή δεν είχε επιτυχία αφού τα δείγματα καταπονήθηκαν κατά την εξαγωγή τους από τα καλούπια και δεν θεωρήθηκαν κατάλληλα για να υποστούν δοκιμές αντοχής σε συμπιεστικές δυνάμεις.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα δοκίμια GF50, GL50, GR50 με αναλογία αλκαλικών υλικών 50% κατά βάρος και τα αντίστοιχα με 20% κατά βάρος, σύμφωνα με τα προηγούμενα (με 25% νερό) και τοποθετήθηκαν σε καλούπια. Για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν οι διαστάσεις του κατά τις δύο διευθύνσεις X (α_1), Ψ (α_2) στο πάνω άκρο, στο κάτω και στο μέσον του δοκιμίου, με σκοπό να προκύψει μια μέση τιμή



Σχήμα 4.3: Δοκίμιο φόρτισης για τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

τους. Το ύψος του κάθε δοκιμίου μετρήθηκε με ακρίβεια 1mm. Μετά από διάστημα ενός μήνα μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη. Στο σχήμα 4.3 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό κυβικό δοκίμιο φόρτισης του δείγματος GF50. Επιπλέον προετοιμάστηκαν τα GL20, GF20, GR20, GR50 τα οποία υπέστησαν τη δοκιμή μετά από περίοδο γήρανσης 4 μηνών και τέλος κατασκευάστηκαν τα GL50, GF50 GR50, GF20, GL20, GR20 τα οποία μετρήθηκαν μετά από περίοδο 6 μηνών (πίνακας 4.8).

Πίνακας 4.8: Σύσταση δοκιμών για δοκιμή μονοαξονικής θλίψης

Χρόνος	Δείγματα		
Μήνες			
1	GF50%	GL50%	GR50%
1	GF20%	GL20%	GR20%
4	GF20%	GL20%	GR20%
6	GF50%	GL50%	GR50%
6	GF20%	GL20%	GR20%

Από τις μετρήσεις των παραπάνω δειγμάτων προέκυψαν τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης και υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητάς τους E και η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη (C_0) σύμφωνα με τον τύπο: (Αγιουτάντης, 2002)

$$C_0 = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4.1)$$

Όπου F_{\max} είναι η μέγιστη δύναμη σε kN που δέχτηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει και A η επιφάνεια του σε cm^2 που υπολογίζεται από το γινόμενο των διαστάσεων a_1 και a_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα-Συζήτηση

5.1 Αποτελέσματα μετρήσεων pH

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων και των μετρήσεων που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σύμφωνα με τις μετρήσεις του pH προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 5.1: pH Δειγμάτων

ΚΩΔ. ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	pH	Eh (mV)
Gai	3,5	-
GL5	5,7	65,8
GL20	5,9	52
GL50	6,5	32,8
GF5	11, 4	-271
GF20	12,3	-316,6
GF50	12,6	-334
GR5	5	106,3
GR20	5,2	110,5
GR50	6,6	22,16
GLF2,5	10,5	-211,7
GLF10	12,4	-318,8
GLF25	12,6	-334,5
GLR2,5	5,6	71,2
GLR10	6	48,8
GLR25	6,4	24
GFR2,5	10,4	-170,6
GFR10	11,9	-296,3
GFR25	12,3	-316
GLFR2	10,9	-236,7
GLFR6	11,8	-289
GLFR15	12,3	-319,5

Παρατηρείται ότι με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης αυξάνεται η τιμή του pH από 3.5 σε 5.8 με μέση τιμή Eh 50.2 mV. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση Ca^{2+} στο όξινο διάλυμα. Τα ιόντα αυτά προέρχονται από την διαλυτοποίηση του ασβεστίτη με συνέπεια την προσθήκη αλκαλικότητας στο σύστημα.

Με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο απόβλητο η τιμή του pH αυξήθηκε από 3.5 σε 12.1 (μέση τιμή). Η σημαντική αύξησή του οφείλεται στη διαλυτοποίηση της ασβέστου (CaO) που υπάρχει σε αφθονία (27.1%) στην ιπτάμενη τέφρα, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Ca^{2+} στο όξινο διάλυμα.

Με την προσθήκη ερυθράς ιλύος στο σύστημα το pH αυξήθηκε από 3.5 σε 5.6 όπως και μετά την προσθήκη ασβεστόλιθου. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην διαλυτοποίηση ασβεστίου που υπάρχει στην ερυθρά ιλύ (10,6%).

Με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης-ιπτάμενης τέφρας, το pH αυξήθηκε από 3.5 σε 11,8. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προσθήκη αλκαλικότητας στο σύστημα λόγω διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και του CaO της τέφρας. Με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης-ερυθράς ιλύος το pH αυξήθηκε από 3.5 σε 6. Διαπιστώθηκε επίσης ότι με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας-ερυθράς ιλύος το pH αυξήθηκε από 3.5 σε 11.5 ενώ με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης-ιπτάμενης τέφρας-ερυθράς ιλύος το pH αυξήθηκε από 3,5 σε 11,6. Περισσότερη αλκαλικότητα προστέθηκε στο σύστημα με τον συνδυασμό ιπτάμενης τέφρας-ασβεστολιθικής σκόνης για τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης τροποποιημένων αποβλήτων

5.2.1 Ορυκτολογική σύσταση μετά από περίοδο 1 μήνα

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων GL50, GR50, GF50 μετά από περίοδο 1 μήνα παρατίθενται στο παράρτημα. Στο μίγμα αποβλήτων με 50% ασβεστολιθική σκόνη τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν ήταν σιδηροπυρίτης FeS_2 , ασβεστίτης CaCO_3 , δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, χαλαζίας SiO_2 , καολινίτης $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$ και ίχνη κοβελίνη CuS .

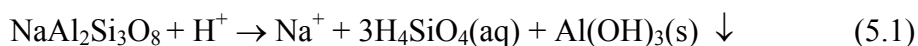
Τα κύρια ορυκτά στο μίγμα με 50% ερυθρά ιλύ ήταν FeS_2 , SiO_2 , CaCO_3 , ιλμενίτης FeTiO_3 , αιματίτης Fe_2O_3 , διάσπορο $\text{AlO}(\text{OH})$, καολινίτης $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$ και ίχνη CuS .

Επιπλέον τα κύρια ορυκτά στο μίγμα με 50% ιπτάμενη τέφρα ήταν SiO_2 , CaCO_3 , FeS_2 , $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$, ανδρεσίνης $(\text{NaCa})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ και ίχνη CuS , ενώ απουσίαζε ο ανυδρίτης CaSO_4 και η άσβεστος CaO .

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών αποβλήτων, διαπιστώθηκε μείωση του ποσοστού ορισμένων ορυκτών. Συγκεκριμένα

μειώθηκε ελαφρά το ποσοστό του σιδηροπυρίτη στο GL50, του αιματίτη, του καολινίτη και του ασβεστίτη στο GR50, του ανδρεσίτη στο GF50, ενώ δεν παρατηρήθηκαν ανυδρίτης και άσβεστος στο GF50.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενών ορυκτών, με την διαλυτοποίηση και οξείδωση πρωτογενών ορυκτών τόσο του αποβλήτου όσο και των αλκαλικών πρόσθετων. Πυριτικά ορυκτά του Al και του Ca όπως ο αλβίτης και ο καολινίτης, καθώς και τα ανθρακικά ορυκτά των αρχικών υλικών όπως ασβεστίτης και δολομίτης, καταναλώνουν την οξύτητα που παράγεται στο διάλυμα από τις αντιδράσεις οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (παράγραφος 3.2.3). Στην περίπτωση της διαλυτοποίησης αλβίτη $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ και καολινίτη $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ δημιουργείται γιββσίτης $\text{Al}(\text{OH})_3$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1 και 5.2 (Plumlee, 1999).

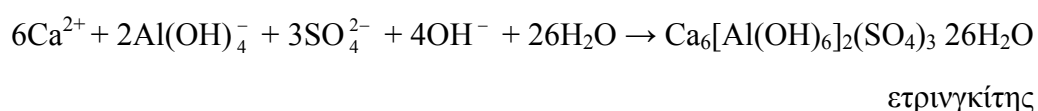


5.2.2 Ορυκτολογική σύσταση μετά από περίοδο 4 μηνών

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων GL50, GR50, GF50 μετά από 4 μήνες παραμονής τους στο φυσικό περιβάλλον, παρατίθενται στο παράρτημα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος GL50 ανιχνεύτηκαν τα εξής ορυκτά: σιδηροπυρίτης, ασβεστίτης, χαλαζίας, δολομίτης, καολινίτης και γύψος. Διαπιστώθηκε σημαντική διαλυτοποίηση του ασβεστίτη σε σχέση με τον πρώτο μήνα η οποία ευνοεί τον σχηματισμό γύψου, ενώ ο σιδηροπυρίτης δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Επιπλέον απουσίαζε ο κοβελίνης.

Στη περίπτωση του δείγματος GR50 ανιχνεύτηκαν την ίδια περίοδο τα ορυκτά χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, ασβεστίτης, αιματίτης, διάσπορο, γύψος, καολινίτης και γιββσίτης. Διαπιστώθηκε ότι ο σιδηροπυρίτης δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα σε σχέση με το αρχικό απόβλητο ενώ απουσίαζε ο ιλμενίτης και ο κοβελίνης πιθανόν λόγω διαλυτοποίησής τους. Επιπλέον μειώθηκε σημαντικά το ποσοστό του αιματίτη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Η γύψος και ο γιββσίτης σχηματίστηκαν δευτερογενώς στο υπό εξέταση δείγμα. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό γύψου και μεγαλύτερη κατανάλωση ασβεστίτη στο δείγμα GR50 σε σχέση με το GL50.

Επιπλέον στο δείγμα GF50 την ίδια περίοδο, ανιχνεύτηκαν τα ορυκτά χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, ασβεστίτης, ανδεδσίνης, καολινίτης και ετρινγκίτης. Διαπιστώθηκε ότι απουσίαζε η άσβεστος, ο κοβελίνης και ο ανυδρίτης ενώ το ποσοστό του ασβεστίτη μειώθηκε περισσότερο, συγκριτικά με το ποσοστό του μετά από περίοδο 1 μήνα λόγω διαλυτοποίησής τους. Επιπλέον παρατηρήθηκε μικρή μείωση του σιδηροπυρίτη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Ο ετρινγκίτης πιθανόν σχηματίστηκε δευτερογενώς στο υπό εξέταση δείγμα σύμφωνα με την αντίδραση:



5.3. Χημική ανάλυση

Μετά την εκτέλεση της δοκιμής TCLP στον ένα μήνα, προετοιμάστηκαν τα δείγματα για χημική ανάλυση (παράγραφος 4.2.5.3.) και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των συστατικών τους στο διάλυμα, η οποία παρατίθεται στον πίνακα 2 του παραρτήματος. Στον πίνακα αυτόν προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των στοιχείων Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, SO_4^{2-} σε mg/L.

Η χημική ανάλυση της δεύτερης σειράς δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά από 4 μήνες παραμονής τους στο φυσικό περιβάλλον ενώ η χημική ανάλυση των δειγμάτων της τρίτης σειράς πραγματοποιήθηκε μετά από έξι μήνες παραμονής τους στο φυσικό περιβάλλον και της τέταρτης σειράς δειγμάτων μετά από 8 μήνες.

5.3.1. Προσδιορισμός τοξικότητας

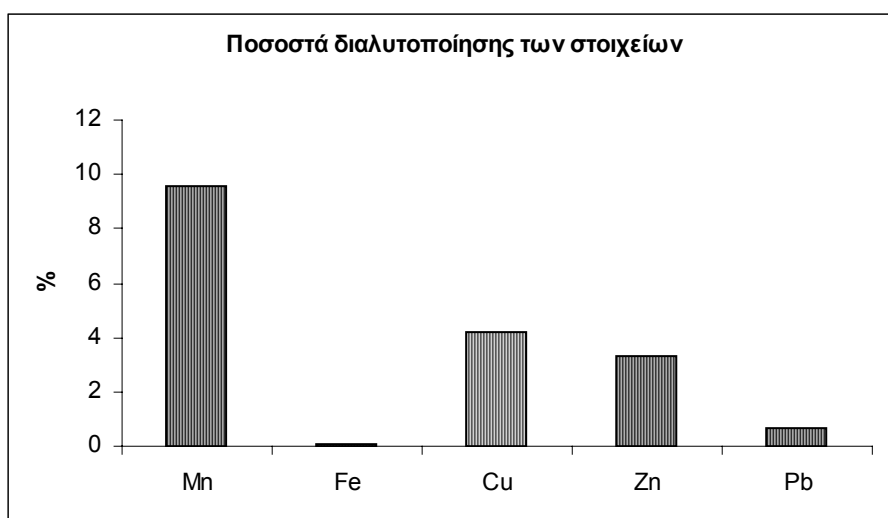
Κατά τη διάρκεια της δοκιμής TCLP επικρατούν όξινες συνθήκες (pH=4,5) λόγω χρήσης οξικού οξέος, το οποίο διαλυτοποιεί τα ορυκτά που δεν είναι σταθερά στις πειραματικές συνθήκες και προκαλεί απελευθέρωση ιόντων στο διάλυμα (Somot et al., 2002).

Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση των ως έχει αποβλήτων, προκύπτει ότι 10 g αυτών περιέχουν 3000mg Fe, 2mg Mn, 3mg Pb, 53mg Cu, 45mg Zn. Μετά τη δοκιμή TCLP προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των υπό εξέταση στοιχείων σε mg/L (πίνακας 5.2) καθώς και τα ποσοστά διαλυτοποίησής τους (σχήμα 5.1).

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα δοκιμής TCLP στα απόβλητα μετά από περίοδο γήρανσης 1 μήνα

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L)	Ποσοστά % διαλυτοποίησης
Mn	1.9	9.5
Fe	1.6	<0.01
Cu	22.4	4.2
Zn	15	3.3
Pb	0.194	0.6
SO ₄	273.6	-

Η χημική αυτή ανάλυση δείχνει ότι διαλυτοποιείται 9.5% Mn, διότι μεταφέρεται εν διαλύσει στο οξικό διάλυμα σε pH=4.5 με τη μορφή δισθενούς μαγγανίου. Συνεπώς στις παρούσες πειραματικές συνθήκες το Mn είναι αρκετά κινητικό και βρίσκεται σε δισθενή μορφή. Ακολουθούν σε φθίνουσα σειρά τα ποσοστά των στοιχείων Cu, Zn, Pb, Fe. Ο Cu είναι κινητικός διότι η τιμή pH είναι μικρότερη από 6 και μεταφέρεται εν διαλύσει υπό μορφή κατιόντων, παράλληλα με τα κατιόντα του δισθενούς σιδήρου (Τριανταφυλλίδης, 2002). Ο Zn είναι ευκίνητος σε τιμές pH<6 και μεταφέρεται στη προκειμένη περίπτωση υπό μορφή Zn(OH)₂. Το ποσοστό διαλυτοποίησης του Fe στις συνθήκες αυτές, ασθενώς όξινο διάλυμα και οξειδωτικό περιβάλλον, βρίσκεται με μορφή του δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα λόγω οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, σύμφωνα με την αντίδραση 2.4. Το υπόλοιπο ποσοστό του έχει καταβυθιστεί ως υδροξείδιο του σιδήρου σε pH>3,5. Ο Pb πιθανόν να καταβυθίζεται σχηματίζοντας ένυδρα θειϊκά άλατα με τον σίδηρο, όπως είναι ο γαροσίτης KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ (Τριανταφυλλίδης, 2002).



Σχήμα 5.1: Δοκιμή TCLP στα ως έχει απόβλητα

5.3.2 Προσδιορισμός τοξικότητας μετά από περίοδο 1 μήνα

Με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης υπολογίστηκε η διαλυτοποίηση των στοιχείων σε κάθε δείγμα, σε σχέση με το αρχικό απόβλητο (πίνακας 5.3).

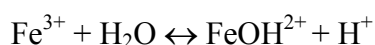
Πίνακας 5.3: Δοκιμή TCLP

Δείγματα	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	Pb %
GL5	4.52	0.007	1.09	1.48	0.47
GL20	4.59	0.009	0.69	1.63	0.73
GL50	2.55	0.006	0.04	0.39	0.25
GF5	8.16	0.008	2.61	2.48	0.63
GF20	9.01	0.015	3.47	2.59	0.56
GF50	12.02	0.010	0.74	2.32	0.77
GR5	7.96	0.004	1.87	2.26	0.00
GR20	7.08	0.009	2.42	2.21	0.38
GR50	4.05	0.012	0.79	0.82	0.57
GLF2.5	9.12	0.017	1.79	2.81	0.75
GLF10	8.56	0.012	1.91	2.33	0.88
GLF25	7.77	0.017	0.11	0.22	1.43
GLR2.5	6.86	0.009	1.77	2.07	1.25
GLR10	7.34	0.010	2.13	2.08	0.59
GLR25	3.42	0.012	0.06	0.40	0.58
GFR2.5	7.66	0.082	59.89	50.14	0.00
GFR10	9.18	0.245	96.21	64.42	0.66
GFR25	10.84	0.2358	31.38	38.74	1.73
GLFR2	7.51	0.008	0.28	0.54	0.76
GLFR6	7.70	0.014	0.29	0.91	0.57
GLFR15	6.68	0.015	0.25	1.02	0.70

Επίδραση της ασβεστολιθικής σκόνης

Με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης επικράτησαν φτωχές οξειδωτικές συνθήκες με $E_h=50\text{mV}$ και μέση τιμή αρχικού pH περίπου 6. Συνολικά με προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού ασβεστολιθικής σκόνης (από 5% σε 50%) αυξήθηκε το pH αρχικά από 5,7 σε 6,5 διότι προστίθεται περισσότερη αλκαλικότητα στο σύστημα λόγω διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι η διαλυτοποίηση των στοιχείων μειώθηκε σημαντικά μετά από περίοδο 1 μήνα και ιδιαίτερα στη περίπτωση του δείγματος με 50% ασβεστολιθική σκόνη, όπου υπολογίστηκε μείωση της διαλυτοποίησης του Mn κατά 73.3%, του Cu κατά 99.2%, του Zn κατά 88,3% και του Pb κατά 61.3%. Αντιθέτως αυξήθηκε η διαλυτοποίηση του Fe κατά 12% (σχήμα 5.2).

Μετά από περίοδο γήρανσης 1 μήνα αυξήθηκε το pH του δείγματος GL50 από 6,5 σε 7,3. Το Mn σε ελαφρώς ουδέτερο pH και φτωχό οξειδωτικό περιβάλλον βρίσκεται κυρίως με τη μορφή Mn^{4+} στο διάλυμα και η μείωση της διαλυτοποίησης του πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθισή του ως αδιάλυτο MnO_2 (Komnitsas et al., 2004). Επιπλέον σε $pH > 7$ συχνά καταβυθίζεται ως ροδοχρωσίτης $MnCO_3$ ή ως υδροξείδια $[Mn(OH)_2]$. Στις παρούσες πειραματικές συνθήκες με $pH = 7,3$ και λόγω μικρής συγκέντρωσής του στο αρχικό απόβλητο, πιθανόν να απομακρύνεται λόγω της τάσης προσρόφησης του στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Σε συνθήκες ελαφρώς ουδέτερου pH και φτωχού οξειδωτικού περιβάλλοντος, ο σίδηρος μεταφέρεται κυρίως στο διάλυμα ως σύμπλοκα, $FeOH^{2+}$. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με τα μοντέλα ($MINEQL^+$) ισορροπίας του τρισθενή σιδήρου με τα σύμπλοκα του (Allison et al., 1991). Χαρακτηριστική αντίδραση ισορροπίας μεταξύ του τρισθενούς σιδήρου και των συμπλόκων του, είναι η παρακάτω:



Ο δισθενής σίδηρος, που προέρχεται από την μερική οξείδωση του σιδηροπυρίτη, σε $pH > 3$ οξειδώνεται εν μέρει σε τρισθενή και καταβυθίζεται με τη μορφή του φερριυδρίτη $Fe(OH)_3$. Στις παρούσες πειραματικές συνθήκες όμως καταβυθίζεται κυρίως ως γκαιτίτης $FeOOH$, ο οποίος είναι σταθερός (Somot et al., 2002). Σε $pH > 4$, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται και ως γιαροσίτης $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Τα ορυκτά αυτά έχουν ικανότητα ρόφησης διαλυμένων μετάλλων όπως του χαλκού και ψευδαργύρου (παράγραφος 3.3.2.4) και συχνά τα στοιχεία As και Pb προσροφώνται στο γιαροσίτη. Επιπλέον είναι πιθανόν να σχηματίζονται και άμορφα θειικά άλατα του σιδήρου (Giere, 2003), τα οποία δεν είναι σταθερά στις πειραματικές συνθήκες και αναδιαλύονται (Somot et al., 2002). Τα τελευταία όμως δεν είναι εύκολο να αναγνωριστούν με ορυκτολογική ανάλυση. Τα άμορφα θειικά άλατα του τρισθενή σιδήρου καταβυθίζονται στα αρχικά και τελικά στάδια αποσάθρωσης πρωτογενών ορυκτών, όπως της γύψου σύμφωνα με την αλληλουχία: γύψος \rightarrow γιαροσίτης \rightarrow αρσеноθειούχα άλατα (Giere R., 2003).

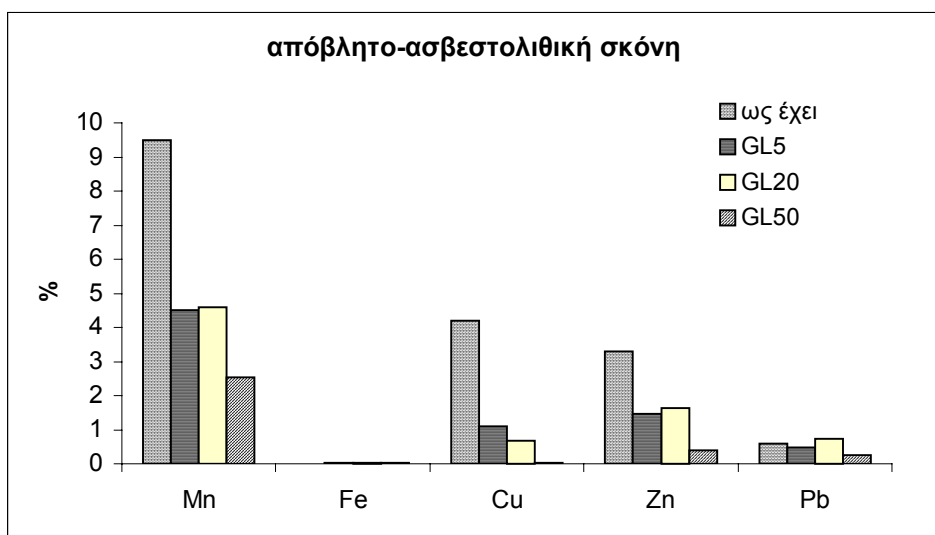
Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι ο Zn σε ουδέτερες τιμές pH καταβυθίζεται υπό μορφή υδροξειδίων παρουσία ανθρακικών ορυκτών σμιςθονίτη ή έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια του γκαιτίτη και των θειικών αλάτων του τρισθενή σιδήρου (Blows and Jambor, 1990). Συνεπώς στις παρούσες πειραματικές συνθήκες,

ο ψευδάργυρος απομακρύνεται από το διάλυμα σύμφωνα με τους προηγούμενους τρόπους. Ο χαλκός σε $\text{pH} > 6$ ανάγεται από Cu^{2+} σε Cu^+ ενώ ο σίδηρος οξειδώνεται από Fe^{2+} σε Fe^{3+} με αποτέλεσμα τον σχηματισμό $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και αδιάλυτου Cu_2O (παράγραφος 3.3.2.4). Επιπλέον σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7 ο δισθενής χαλκός καταβυθίζεται ως $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ή ως χαλκούχος φερρίτης CuFe_2O_4 (Komnitsas et al., 2004). Στις παρούσες όμως πειραματικές συνθήκες πιθανόν να δεσμεύεται στην επιφάνεια του γκαιτίτη και των αργιλικών ορυκτών (παράγραφος 3.3.2.4).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα ισορροπίας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των στερεών υδροξειδίων τους, σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7 σχηματίζεται $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Επιπλέον σε $\text{pH} > 6$ ο μόλυβδος έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Η μείωση της διαλυτοποίησής του στις παρούσες πειραματικές συνθήκες πιθανόν να οφείλεται σε διαδικασίες προσρόφησης, λόγω της μικρής του συγκέντρωσης στο αρχικό απόβλητο.

Η διαλυτοποίηση των SO_4^{2-} μειώθηκε κατά 86.1 %. Τα θειϊκά ανιόντα προέρχονται κυρίως από την μερική οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Θα περίμενε κανείς να υπάρχει γύψος στο υπό εξέταση δείγμα η οποία δημιουργείται όταν το $\text{pH} > 3,75$ (Komnitsas et al., 2004). Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος GL50 δεν διαπιστώθηκε πιθανόν λόγω της μικρής ποσότητας που σχηματίζεται. Επιπλέον η απομάκρυνση των θειϊκών ανιόντων στην περίπτωση αυτή δικαιολογείται με τη δημιουργία αδιάλυτων θειϊκών αλάτων του Al και του Fe σε χαμηλότερο pH , όπως AlOHSO_4 (σε $\text{pH} < 5$), $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ (σε $\text{pH} < 4$) και γιαροσίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος GL50, διαπιστώθηκε μείωση του ποσοστού του καολινίτη, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων αργιλίου στο διάλυμα, που ευνοούν την καταβύθιση του γιββσίτη $\text{Al}(\text{OH})_3$. Στις πειραματικές συνθήκες το διάλυμα είναι ακόρεστο σε γιββσίτη (ίσως περιέχει άμορφο $\text{Al}(\text{OH})_3$) αλλά υπέρκορο σε γκαιτίτη και φερριδρίτη, με αποτέλεσμα την καταβύθιση των δύο τελευταίων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των βιοδιαθέσιμων κλασμάτων του δείγματος GL50, το Al ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης στα δύο πρώτα κλάσματα (το υδατοδιαλυτό και ανθρακικό), συνεπώς καταβυθίζεται κυρίως ως αδιάλυτο AlOHSO_4 ή ως άμορφο $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Komnitsas et al., 2004).



Σχήμα 5.2: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

Επίδραση ιπτάμενης τέφρας

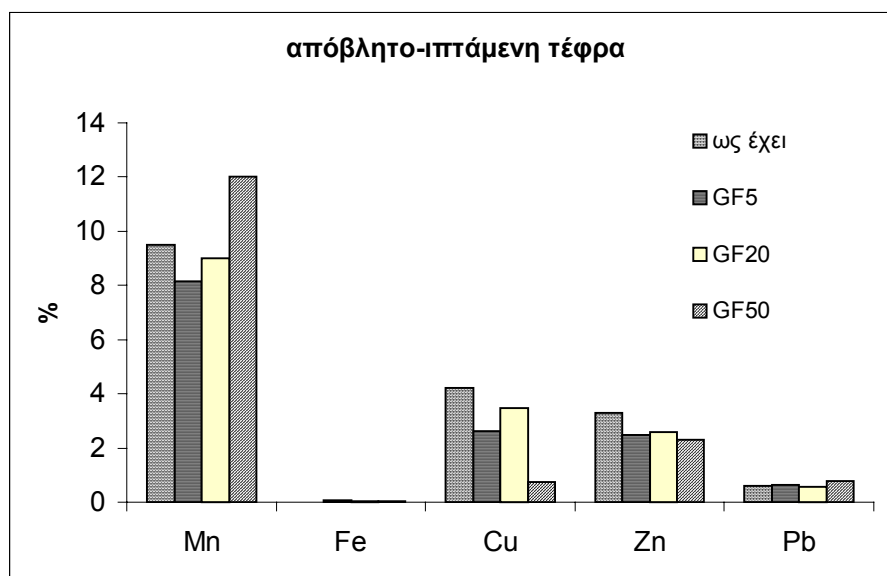
Με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο απόβλητο αυξήθηκε το pH λόγω απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου από το CaO της τέφρας και επικράτησαν αλκαλικές συνθήκες με αρχικό pH=12 και Eh=−307mV. Με την αύξηση του ποσοστού τέφρας αυξήθηκε αρχικά το pH από 11,4 στο δείγμα GF5 σε 12,6 στο δείγμα GF50. Στο δείγμα GF50 μετά από περίοδο 1 μήνα παρατηρήθηκε ελάττωση της διαλυτοποίησης του Zn κατά 30.7% και του Cu κατά 82.4%, ενώ η διαλυτοποίηση του Fe αυξήθηκε κατά 82%, του Mn κατά 25.9% καθώς και του Pb κατά 19.5% (σχήμα 5.3).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα του Pourbaix, σε αναγωγικές συνθήκες το Mn αποκτά σθένος +2 και είναι σε μορφή ευδιάλυτων ιόντων Mn^{2+} , τα οποία σε αλκαλικό περιβάλλον καταβυθίζονται εν μέρει ως σύμπλοκα $[Mn(OH)_2]$ αλλά και ως ροδοχρωσίτης $MnCO_3$ (παράγραφος 3.3.2.4). Στις πειραματικές συνθήκες με pH=5,7 η αύξηση της συγκέντρωσης του Mn στο δείγμα GF50, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ασταθών συμπλόκων και στην μερική αναδιάλυση άμορφων οξυδροξειδίων του με τον Fe (Somot et al., 2002). Η αύξηση της διαλυτοποίησής του όμως σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα. Στις συγκεκριμένες συνθήκες pH και Eh, ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται ως κρυσταλλικά οξυδροξείδια και σε χαμηλότερο pH ως αδιάλυτα θειικά άλατα όπως $Fe(OH)SO_4$, τα οποία είναι σταθερά στις πειραματικές συνθήκες (Somot et al., 2002). Κυρίως όμως ανάγεται σε δισθενή και μεταφέρεται στο διάλυμα

με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτοποίησής του. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στη μερική αναδιάλυση των δευτερογενών καταβυθιζόμενων άμορφων οξυδροξειδίων του Fe αλλά κυρίως στην εκχύλισή του από την τέφρα (Somot et al., 2002).

Μελέτες έχουν αποδείξει ότι ο Pb παρουσιάζει την ελάχιστη διαλυτοποίηση σε pH 9-10, διότι πιθανόν να καταβυθίζεται ως αδιάλυτα ορυκτά όπως κερουσίτης PbCO_3 , ανγκλεσίτης PbSO_4 και PbO . Επιπλέον ο Cu και Zn σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 8$) συχνά καταβυθίζονται ως ανθρακικά ορυκτά όπως μαλαχίτης $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, αζουρίτης $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ και σμιθονίτης (Scarpelis, 1999). Όταν το pH γίνεται ~ 12 αυξάνει η διαλυτοποίηση του Pb (Xenidis et al., 2001). Η αύξηση της διαλυτοποίησής του κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ιπτάμενη τέφρα, μετά τη δοκιμή TCLP. Επιπλέον στις πειραματικές συνθήκες με $\text{pH} = 5.7$ ο Zn εν μέρη μεταφέρεται στο διάλυμα με τη μορφή $\text{Zn}(\text{OH})_2$ αλλά κυρίως έχει την τάση προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Παράλληλα ευνοείται η προσρόφηση του Cu^{2+} στην επιφάνεια του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (παράγραφος 3.3.2.4).

Στο δείγμα GF50 η διαλυτοποίηση των θεϊκών ανιόντων μειώθηκε κατά 17.4%. Σε αναγωγικές συνθήκες ο σιδηροπυρίτης δεν οξειδώνεται, συνεπώς τα θεϊκά ανιόντα προέρχονται κυρίως από τη διαλυτοποίηση του ανυδρίτη της τέφρας. Θα περίμενε κανείς να καταβυθίζεται γύψος και ετρινγκίτης, ο οποίος σχηματίζεται σε $\text{pH} > 10.7$ (Xenidis et al., 2001). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος, δεν διαπιστώθηκαν τα προηγούμενα ορυκτά, αλλά παρατηρήθηκε απουσία ανυδρίτη και ασβέστου. Επιπλέον μειώθηκε σημαντικά το ποσοστό του ανδεδίνη, γεγονός που δείχνει ότι εν μέρει διαλυτοποιήθηκε απελευθερώνοντας ιόντα αργιλίου, τα οποία πιθανόν να σχηματίζουν δευτερογενή ορυκτά, όπως ο ετρινγκίτης. Η απελευθέρωση των ιόντων αργιλίου στο διάλυμα GF50, επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των βιοδιαθέσιμων κλασμάτων. Στη περίπτωση αυτή διαπιστώθηκε εκχύλιση των ιόντων αργιλίου σε ποσοστό 7.8%, στο δεύτερο κλάσμα, το ανθρακικό.

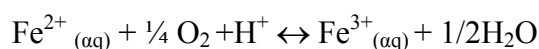


Σχήμα 5.3: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

Επίδραση ερυθράς ιλύος

Με την προσθήκη ερυθράς ιλύος στο σύστημα αυξήθηκε η τιμή του pH λόγω απελευθέρωσης των ιόντων ασβεστίου της ερυθράς ιλύος στο διάλυμα και επικράτησαν συνθήκες με $Eh=108mV$ και αρχικό $pH=5,6$. Με την αύξηση του ποσοστού της στο δείγμα προστέθηκε περισσότερη αλκαλικότητα στο σύστημα με συνέπεια την αύξηση του αρχικού pH από 5 (στο GR5) σε 6,6 (στο GR50). Μετά από περίοδο 1 μήνα παρατηρήθηκε στο δείγμα GR50 μείωση της διαλυτοποίησης του Mn κατά 57.6%, του Cu κατά 81.3% και του Zn κατά 75.5%. Επιπλέον η διαλυτοποίηση του Pb μειώθηκε κατά 11.8%, ενώ του Fe αυξήθηκε κατά 119% (σχήμα 5.4).

Ο σίδηρος απελευθερώνεται στο διάλυμα κυρίως με τη μορφή Fe^{2+} λόγω μερικής οξείδωσης του σιδηροπυρίτη σε πειραματικές συνθήκες με $pH=5,1$. Επιπλέον απελευθερώνονται Fe^{3+} και Al^{3+} στο διάλυμα, λόγω μερικής διαλυτοποίησης των ορυκτών αιματίτη και διάσπορου της ερυθράς ιλύος. Στις παρούσες πειραματικές συνθήκες ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται κυρίως ως ένυδρα θειικά άλατα, όπως ο γιαιοσίτης και από πολύ νωρίς (σε $pH>4$) καταβυθίζεται ως υδροξείδια. Τα υδροξείδια του τρισθενή σιδήρου διαλυτοποιούνται εν μέρει στην ανοιγμένη τους μορφή Fe^{2+} σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Επιπλέον ευνοείται η δημιουργία συμπλόκων του δισθενή σιδήρου, σύμφωνα με τα μοντέλα MINEQL⁺ (Allison et al., 1991). Συνεπώς η αύξηση της συγκέντρωσης του

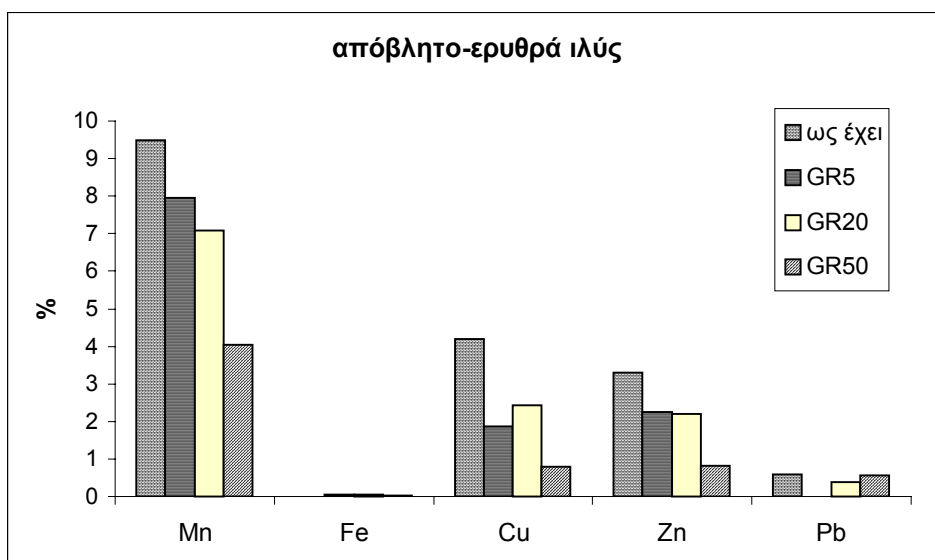
σιδήρου πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία συμπλόκων του δισθενή, όπως $\text{Fe}(\text{OH})_2$ αλλά κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου Zn σε $\text{pH}=6$ καθορίζεται από τη δημιουργία και καταβύθιση του $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Doye και Duchesne, 2003), αλλά στις πειραματικές συνθήκες κυρίως έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Η ερυθρά ιλύς έχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του Mn συγκριτικά με αυτήν του ασβεστόλιθου σε αρχικό στάδιο. Στη προκειμένη περίπτωση η συγκέντρωση του διαλυμένου Mn πιθανόν να ελέγχεται από διαδικασίες προσρόφησής του στην επιφάνεια των υδροξειδίων του Fe και Al. Συνεπώς το μαγγάνιο δεσμεύεται κυρίως στην επιφάνεια των καταβυθιζόμενων γκαιτίτη και γιββσίτη (Komnitsas et al., 2004).

Η ερυθρά ιλύς έχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από τα όξινα διαλύματα συγκριτικά με τον ασβεστόλιθο. Σε pH περίπου 6-7 η συγκέντρωση του Cu ελέγχεται από την καταβύθισή του ως $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Komnitsas et al., 2004). Στις παρούσες όμως συνθήκες έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια των οξυυδροξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου (παράγραφος 3.3.2.4). Ο Pb σε $\text{pH}>6$ απομακρύνεται από το διάλυμα προσροφούμενος στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Σε χαμηλότερες όμως συνθήκες pH (2-6) καταβυθίζεται ως ένδρα θειϊκά άλατα με τον Fe (παράγραφος 3.3.2.4). Συνεπώς η αύξηση της διαλυτοποίησής του πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωσή του από την επιφάνεια των τελευταίων.

Στο δείγμα GR50 η διαλυτοποίηση των SO_4^{2-} που προέρχονται από την μερική οξείδωση του σιδηροπυρίτη, ελαττώθηκε απότομα κατά 78.8%. Με την αύξηση του ποσοστού της ερυθράς ιλύος, απελευθερώνονται περισσότερα ιόντα Ca^{2+} στο διάλυμα (Komnitsas et al., 2004). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται με τη μείωση του ποσοστού ασβεστίτη στο δείγμα GR50, σύμφωνα με την ορυκτολογική του ανάλυση. Συνεπώς θα περίμενε κανείς τα SO_4^{2-} να απομακρύνονται από το διάλυμα με την καταβύθιση της γύψου. Από τα αποτελέσματα όμως της ορυκτολογικής ανάλυσης του υπό εξέταση δείγματος δεν αναγνωρίστηκε γύψος, διότι βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα. Η μείωση της διαλυτοποίησης των θειϊκών ανιόντων πιθανόν να οφείλεται και στην καταβύθισή τους ως ένδρα θειϊκά άλατα του αργιλίου όπως $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ (σε $\text{pH}<5$) και του σιδήρου (σε $\text{pH}<4$) (Komnitsas et al., 2004). Τα άλατα αυτά παραμένουν σταθερά στις πειραματικές συνθήκες. Επιπλέον σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος GR50, διαπιστώθηκε σημαντική μείωση του

ποσοστού του καολινίτη και του διάσπορου της ερυθράς ιλύος, λόγω μερικής διαλυτοποίησής τους, γεγονός που πιστοποιεί την απελευθέρωση ιόντων αργιλίου. Συνεπώς πιθανόν να ευνοείται η καταβύθιση του Al ως γιββσίτης $\text{Al}(\text{OH})_3$ σε $\text{pH} > 6$ αλλά και ως AlOHSO_4 σε χαμηλότερο pH (Komnitsas et al., 2004).



Σχήμα 5.4: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

Επίδραση του συνδυασμού ασβεστολιθικής σκόνης και ιπτάμενης τέφρας

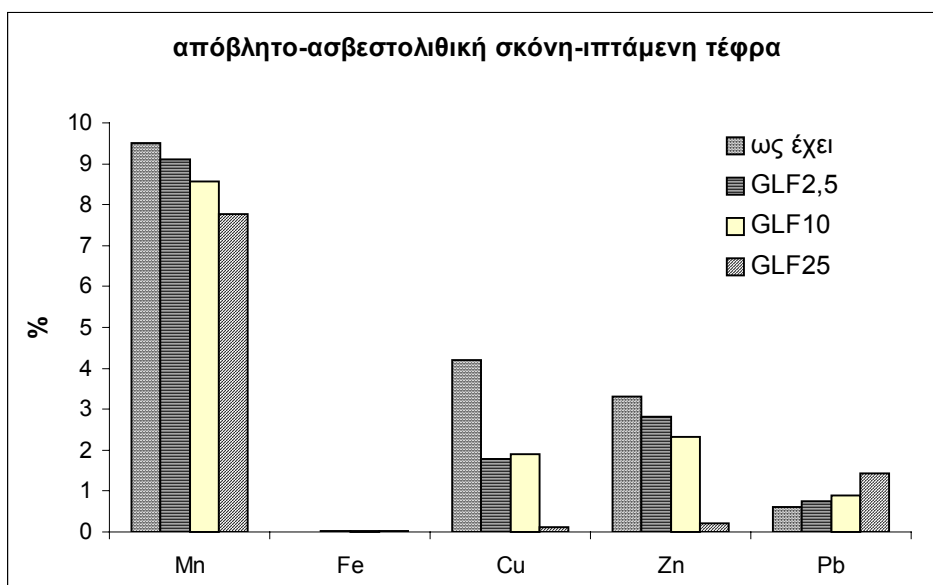
Με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας και ασβεστολιθικής σκόνης στο απόβλητο αυξήθηκε η τιμή του pH και επικράτησαν συνθήκες με αρχικό pH περίπου 11.8 και $E_h = -288.9\text{mV}$. Με την προσθήκη 25% ιπτάμενης τέφρας και ασβεστολιθικής σκόνης αυξήθηκε το pH από 9,8 στο δείγμα GLF2,5 σε 12,6 στο δείγμα GLF25, λόγω προσθήκης περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα, η οποία οφείλεται στην διαλυτοποίηση μεγαλύτερου ποσοστού ασβεστίτη και CaO της τέφρας. Στο δείγμα GLF25 παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 1 μήνα μείωση της διαλυτοποίησης του Cu κατά 97.4%, του Zn κατά 93.4% και του Mn κατά 18.6% στο διάλυμα. Αντιθέτως η διαλυτοποίηση του Pb αυξήθηκε σημαντικά κατά 120% και του σιδήρου κατά 202% (σχήμα 5.5). Συγκριτικά με το δείγμα GL50, η διαλυτοποίηση των υπό εξέταση στοιχείων μειώθηκε περισσότερο.

Τα στοιχεία καθιζάνουν κυρίως ως κρυσταλλικά οξυυδροξείδια του Cu, του Fe, του Mn και του Zn, γεγονός που συμφωνεί με τις διαλυτότητες των υδροξειδίων τους (Somot et al., 2002). Ο σίδηρος προέρχεται κυρίως από την διαλυτοποίηση του αιματίτη της τέφρας (παράγραφος 4.1.2.1), διότι δεν ευνοείται η οξείδωση του

σιδηροπυρίτη κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Συνεπώς ο τρισθενής σίδηρος σε πειραματικές συνθήκες με $\text{pH}=7,3$ καταβυθίζεται κυρίως ως οξυυδροξείδια και ως ένυδρα θειϊκά άλατα. Παράλληλα ανάγεται εν μέρει σε δισθενή και καταβυθίζεται κυρίως ως υδροξείδιο. Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας του δισθενούς σιδήρου με το υδροξείδιό του και τον ανθρακικό σίδηρο, διαπιστώνεται ότι σε pH μεταξύ 6,5 και 13,5 συνυπάρχουν ο ανθρακικός σίδηρος με το υδροξείδιο του Fe^{2+} . Σε $\text{pH}>10,5$ όπως στην προκειμένη περίπτωση, επικρατεί το υδροξείδιο του δισθενή σιδήρου έναντι του ανθρακικού σιδήρου.

Σε ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον με αρχικό $\text{pH}=11,8$, ο Pb έχει την τάση να καταβυθίζεται ως αδιάλυτα ορυκτά όπως κερουσίτης και ανγκλεσίτης και ως οξείδια όπως PbO . Ο Cu και Zn έχουν την τάση να καταβυθίζονται ως δυσδιάλυτες ανθρακικές ενώσεις όπως αζουρίτης $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, μαλαχίτης $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ και σμισθονίτης ZnCO_3 (παράγραφος 3.3.2.4). Επιπλέον τα στοιχεία Zn και Mn έχουν ελάχιστη διαλυτότητα σε $\text{pH}>9$ (Xenidis et al., 2001). Το μαγγάνιο σε $\text{pH}>7$ οξειδώνεται εν μέρη σε τρισθενές και τετρασθενές με αποτέλεσμα την καταβύθιση του ως ανθρακικό ορυκτό (MnCO_3) και κυρίως ως οξείδια του τρισθενούς, όπως Mn_2O_3 και ως υδροξείδια $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ (παράγραφος 3.3.2.4). Στις παρούσες όμως πειραματικές συνθήκες, αυξήθηκε η διαλυτοποίηση του Pb κυρίως λόγω εκχύλισης του από την ιπτάμενη τέφρα. Αντιθέτως μειώθηκε η διαλυτοποίηση Cu, Mn και Zn κυρίως λόγω της τάσης που έχουν να προσροφώνται στην επιφάνεια του γκαιτίτη.

Τα θειϊκά ανιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, λόγω αναγωγικών συνθηκών, δεν προέρχονται από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη αλλά από την διαλυτοποίηση του ανυδρίτη (CaSO_4) της τέφρας. Σε συνθήκες με αρχικό $\text{pH}=11,8$ ευνοείται η καταβύθιση του ετρινγκίτη. Ο ετρινγκίτης είναι σταθερός σε $\text{pH}>10,7$, όμως στις συνθήκες του οξικού διαλύματος και λόγω απότομης πτώσης του pH από 12,6 σε 7,3, διαλυτοποιείται προκαλώντας την απελευθέρωση ιόντων Al, Ca και SO_4 (Somot et al., 2002). Η διαλυτοποίηση του ετρινγκίτη όμως ευνοεί την δημιουργία γύψου (Somot et al., 2002). Συνεπώς η μείωση των θειϊκών ανιόντων κατά 27,5% πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθιση γύψου και αδιάλυτων θειϊκών αλάτων του Fe και του Al.



Σχήμα 5.5: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

Επίδραση του συνδυασμού ερυθράς ιλύος και ασβεστολιθικής σκόνης

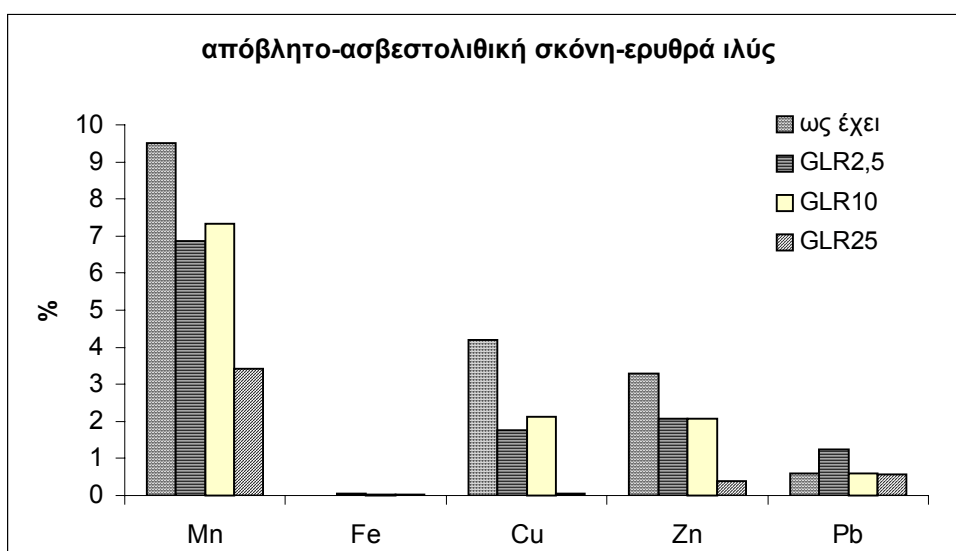
Με την προσθήκη ασβεστολιθικής σκόνης και ερυθράς ιλύος στο απόβλητο, επικράτησαν οξειδωτικές συνθήκες με $E_h=48\text{mV}$ και αρχικό $\text{pH}=6$. Με την αύξηση του ποσοστού της ερυθράς ιλύος και της ασβεστολιθικής σκόνης αυξήθηκε το pH από 5,6 (στο GLR2,5) σε 6,6 (στο GLR25). Μετά από περίοδο γήρανσης 1 μήνα αυξήθηκε το pH του δείγματος GLR25 (από 6,6 σε 6,9), λόγω προσθήκης περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα τόσο από την ασβεστολιθική σκόνη όσο και από την ερυθρά ιλύ. Παρατηρήθηκε σημαντική ελάττωση της διαλυτοποίησης του Cu κατά 98.5%, του Zn κατά 88%, του Mn κατά 64.2% και του Pb κατά 10.2% ενώ η διαλυτοποίηση του σιδήρου αυξήθηκε κατά 111% (σχήμα 5.6).

Στις πειραματικές συνθήκες με $\text{pH}=6.9$, ο χαλκός πιθανόν να ανάγεται από Cu^{2+} σε Cu^+ και να καταβυθίζονται ως αδιάλυτο Cu_2O (παράγραφος 3.3.2.4). Επιπλέον σε συνθήκες με pH περίπου 6-8, (όπως στις παρούσες) ο χαλκός και το μαγγάνιο απομακρύνονται από το διάλυμα λόγω της τάσης προσρόφησής τους στην επιφάνεια των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου όπως του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και των αργιλικών ορυκτών όπως του $\text{Al}(\text{OH})_3$ (παράγραφος 3.3.2.4). Ο Fe που υπάρχει στο διάλυμα προέρχεται από την μερική οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Ο δισθενής σίδηρος εν μέρει οξειδώνεται σε τρισθενή και καταβυθίζεται ως φερριδρίτης (σε χαμηλότερο pH) αλλά κυρίως ως γκαιτίτης. Στις παρούσες πειραματικές συνθήκες επικρατεί στο διάλυμα ο δισθενής σίδηρος που συνυπάρχει με τον δισθενή χαλκό υπό μορφή άμορφων υδροξειδίων όπως $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (παράγραφος 3.3.2.4). Συνεπώς η αύξηση

της συγκέντρωσης του σιδήρου μετά τη δοκιμή TCLP, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ασταθών συμπλόκων του δισθενή, όπως του FeOH^+ αλλά κυρίως στην εκχύλιση του από την ερυθρά ιλύ.

Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να προσροφάται σε $\text{pH} > 4$ στην επιφάνεια του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και σε συνθήκες με pH μεταξύ 6-8, όπως στη παρούσα περίπτωση, καταβυθίζεται ως $\text{Zn}(\text{OH})_2$ παρουσία σμισθονίτη. Ο Pb σε συνθήκες με $\text{pH} > 6$ έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια του γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4).

Επιπλέον παρατηρήθηκε στο δείγμα GLR25, μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} κατά 76.6%, τα οποία προέρχονται από την μερική οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Η απομάκρυνση των θειϊκών ανιόντων από το διάλυμα ευνοείται κυρίως με τον σχηματισμό γύψου (λόγω απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου), η οποία είναι σταθερή σε πειραματικές συνθήκες με $\text{pH} = 6,9$.



Σχήμα 5.6: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

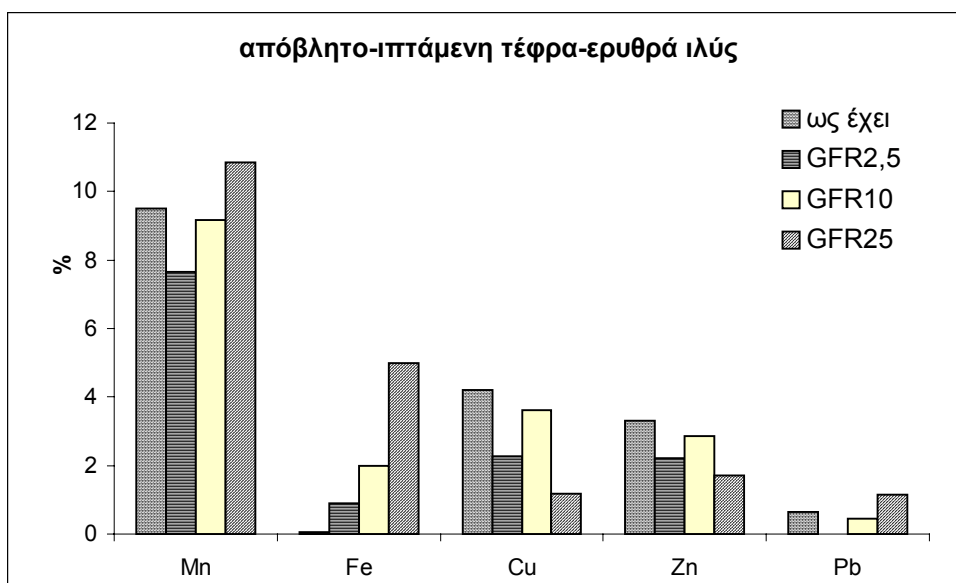
Επίδραση του συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας- ερυθράς ιλύος

Με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας και ερυθράς ιλύος στο απόβλητο επικράτησαν αναγωγικές συνθήκες με $\text{Eh} = -261$ και αρχικό pH περίπου 11,5. Το pH αυξήθηκε από 10,6 (στο δείγμα GFR2,5) σε 12,3 (στο δείγμα GFR25) λόγω προσθήκης περισσότερων ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα, που προέρχονται από την ιπτάμενη τέφρα και την ερυθρά ιλύ. Συνεπώς προστέθηκε περισσότερη αλκαλικότητα στο σύστημα. Σε αλκαλικό περιβάλλον με $\text{pH} > 9$ τα κατιόντα Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} και Mn^{2+} καταβυθίζονται (Somot et al., 2002). Στο δείγμα GFR25 διαπιστώθηκε μετά από

περίοδο 1 μήνα, αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe κατά 367%, του Pb κατά 78.7% και του Mn κατά 13.6%. Επιπλέον διαπιστώθηκε μείωση της διαλυτοποίησης του Zn κατά 48.6%, του Cu κατά 71.9% και των θεϊκών ανιόντων κατά 46.6% (σχήμα 5.7). Ο σίδηρος προέρχεται κυρίως από την διαλυτοποίηση ορυκτών της ερυθράς ιλύος (όπως του αιματίτη) και όχι από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη, διότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Στις πειραματικές συνθήκες με pH=5,5 ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται εν μέρει ως οξυυδροξειδία, κυρίως όμως ανάγεται σε δισθενή και μεταφέρεται στο διάλυμα ως άμορφα σύμπλοκα. Συνεπώς η αύξηση της συγκέντρωσής του στο διάλυμα πιθανόν να οφείλεται στην μερική αναδιάλυση των άμορφων οξυυδροξειδίων του και στη παρουσία συμπλόκων του δισθενή (Somot et al., 2002). Η αύξηση όμως της διαλυτοποίησής του κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του μαγγανίου, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία άμορφων συμπλόκων του Mn^{2+} και στην μερική αναδιάλυση οξυυδροξειδίων του με τον σίδηρο μετά τη δοκιμή TCLP. Η αύξηση της διαλυτοποίησής του όμως σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κυρίως οφείλεται στην εκχύλιση του από την ιπτάμενη τέφρα ή την ερυθρά ιλύ. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb, πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωσή του από την επιφάνεια των ένυδρων θεϊκών αλάτων του με τον Fe^{3+} (όπως του γιαιοσίτη) και από την επιφάνεια του γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Επιπλέον η αύξηση της διαλυτοποίησης του μολύβδου κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα.

Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος καταβυθίζονται κυρίως λόγω της τάσης προσρόφησής τους στην επιφάνεια του γκαιτίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} , που κυρίως προέρχονται από τη διαλυτοποίηση του ανυδρίτη, μειώθηκε κατά 15.4%. Στο αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργήθηκε αρχικά, ευνοείται η καταβύθιση του ετρινγκίτη, της γύψου καθώς και των ένυδρων θεϊκών αλάτων του Fe και του Al (Somot et al., 2002). Τα περισσότερα από τα δευτερογενή αυτά ορυκτά (με εξαίρεση τον ετρινγκίτη) παραμένουν σταθερά στις πειραματικές συνθήκες με pH=5.5, με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται ένα μεγάλο ποσοστό των θεϊκών ανιόντων με τη μορφή γύψου και θεϊκών αλάτων. Αντίθετα ο ετρινγκίτης διαλυτοποιείται, απελευθερώνοντας θεϊκά ανιόντα και ευνοώντας την δημιουργία γύψου και γιββσίτη (Somot et al., 2002).



Σχήμα 5.7: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

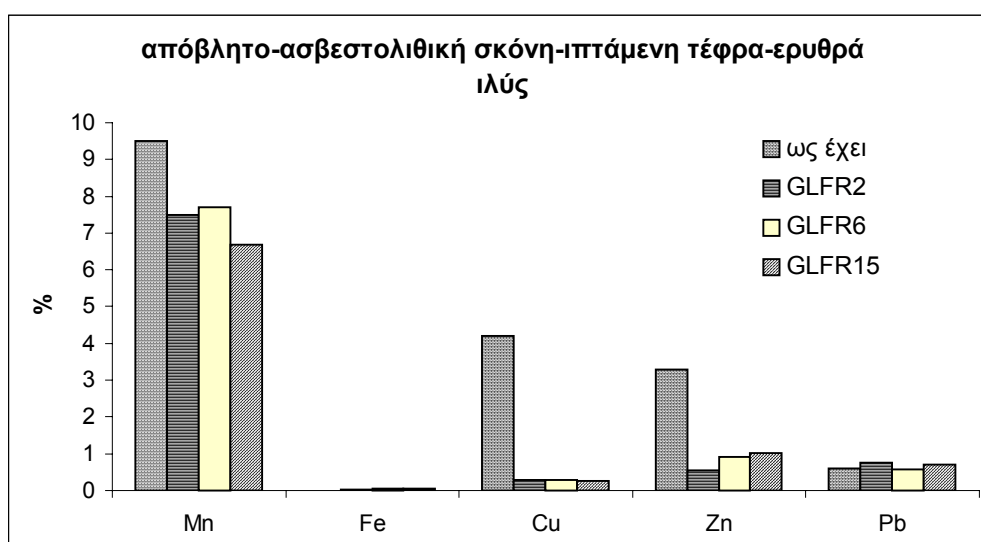
Επίδραση του συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας-ερυθράς ιλύος-ασβεστολιθικής σκόνης

Με την προσθήκη του συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας, ερυθράς ιλύος και ασβεστολιθικής σκόνης στο απόβλητο επικράτησαν αναγωγικές συνθήκες με αρχικό pH περίπου 11.6 και $E_h = -282\text{mV}$. Με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας, της ερυθράς ιλύος και της ασβεστολιθικής σκόνης αυξήθηκε αρχικά το pH από 10,9 (στο δείγμα GLFR2) σε 12,3 στο δείγμα (GLFR15), λόγω της απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου, που προέρχονται από τα αλκαλικά πρόσθετα. Στο δείγμα GLFR15 μετά από περίοδο 1 μήνα διαπιστώθηκε μείωση της διαλυτοποίησης του Zn κατά 69.6%, του Mn κατά 30%, του Cu κατά 94% και των θειϊκών ανιόντων κατά 60% (σχήμα 5.8). Αντιθέτως αυξήθηκε η διαλυτοποίηση του Fe κατά 367% και του Pb κατά 8.6%. Η μείωση της διαλυτοποίησης των παραπάνω στοιχείων οφείλεται στην προσθήκη περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα λόγω απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου από την ιπτάμενη τέφρα και τον ασβεστίτη της ερυθράς ιλύος και της ασβεστολιθικής σκόνης.

Τα στοιχεία Fe, Cu και Zn, απομακρύνονται εν μέρει από το διάλυμα ως κρυσταλλικά οξυυδροξείδια, ως αδιάλυτα θειϊκά άλατα του σιδήρου ή ως αδιάλυτα ανθρακικά ορυκτά (Somot et al., 2002). Επιπλέον ο χαλκός έχει την τάση να προσροφάται στην επιφάνεια των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου, του μαγγανίου και των αργλικών ορυκτών, στις πειραματικές συνθήκες με $\text{pH} = 6,8$ (παράγραφος 3.3.2.4). Η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο διάλυμα, πιθανόν να οφείλεται στην μερική αναδιάλυση των είδη καταβυθιζόμενων άμορφων

οξυδροξειδίων του και στην παρουσία συμπλόκων του δισθενή. Κυρίως όμως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ, μετά τη δοκιμή TCLP. Στις παρούσες πειραματικές συνθήκες ευνοείται η προσρόφηση Pb στην επιφάνεια του γκαιτίτη ενώ η αύξηση της διαλυτοποίησής του κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα. Το Mn πιθανόν να καταβυθίζεται προσροφούμενο στην επιφάνεια των οξειδίων και οξυδροξειδίων του Fe και του Al.

Τα θειϊκά ανιόντα προέρχονται κυρίως από την διαλυτοποίηση του ανυδρίτη και πιθανόν να καταβυθίζονται ως ένυδρα θειϊκά άλατα του Fe και του Al αλλά και ως ετρινγκίτης και γύψος. Τα θειϊκά άλατα παραμένουν σταθερά, ενώ ο ετρινγκίτης διαλυτοποιείται στις πειραματικές συνθήκες ευνοώντας τη καταβύθιση της γύψου και του γιββσίτη (Somot et al., 2002). Επιπλέον όταν το pH είναι αλκαλικό προς ουδέτερο, το διάλυμα είναι υπέρκορο σε γύψο και ευνοείται η καταβύθισή της (Komnitsas et al., 2004).

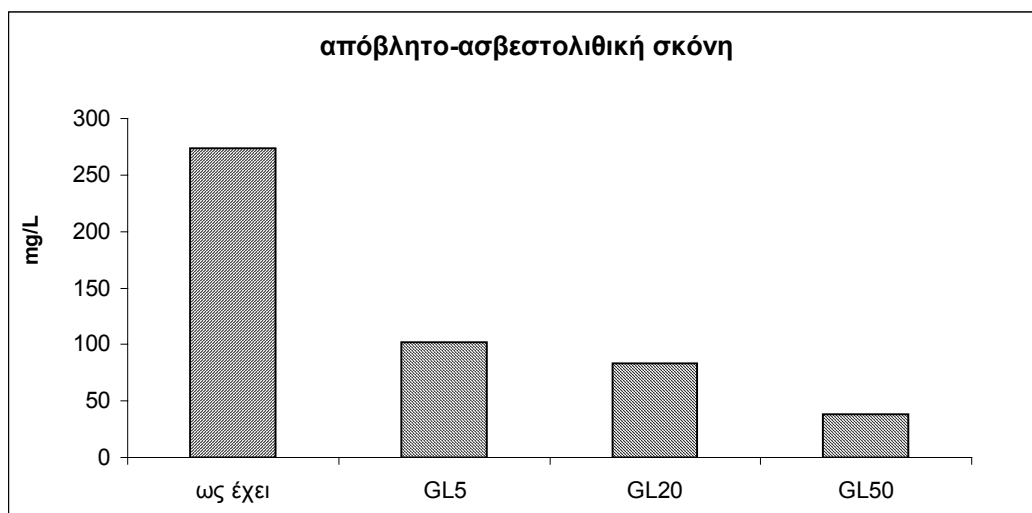


Σχήμα 5.8: Δοκιμή TCLP. % Διαλυτοποίηση στοιχείων

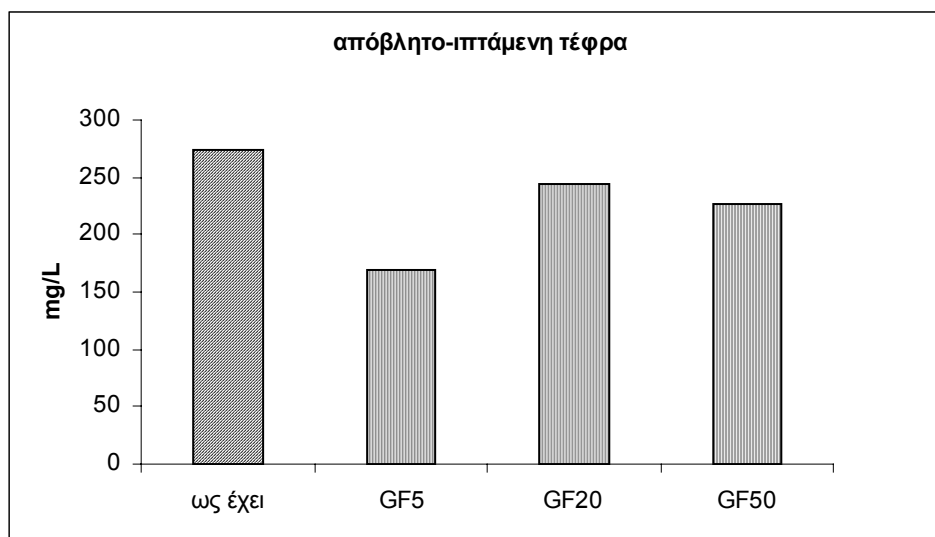
Στον παρακάτω πίνακα και στα παρακάτω σχήματα απεικονίζεται η συγκέντρωση των θειϊκών ανιόντων σε mg/L, μετά τη δοκιμή TCLP.

Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση των θειικών ανιόντων μετά από περίοδο 1 μήνα

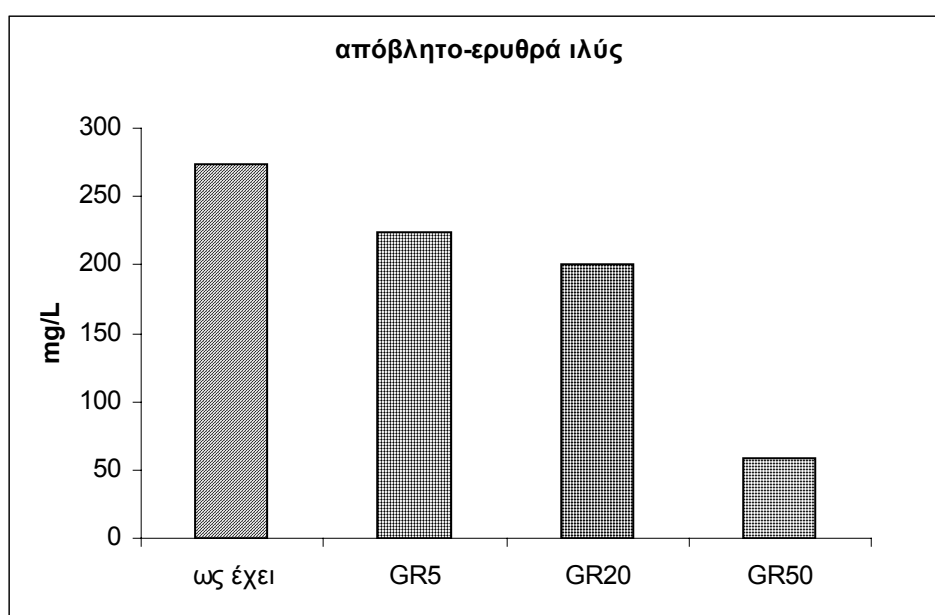
ΔΕΙΓΜΑ	SO ₄ ²⁻
GL5	101.75
GL20	83.11
GL50	37.90
GF5	168.32
GF20	244.17
GF50	225.99
GR5	223.56
GR20	>1050
GR50	58.04
GLF2.5	225.70
GLF10	151.23
GLF25	198.49
GLR2.5	142.77
GLR10	141.02
GLR25	64.05
GFR2.5	126.67
GFR10	204.40
GFR25	146.19
GLFR2	112.01
GLFR6	96.20
GLFR15	109.35



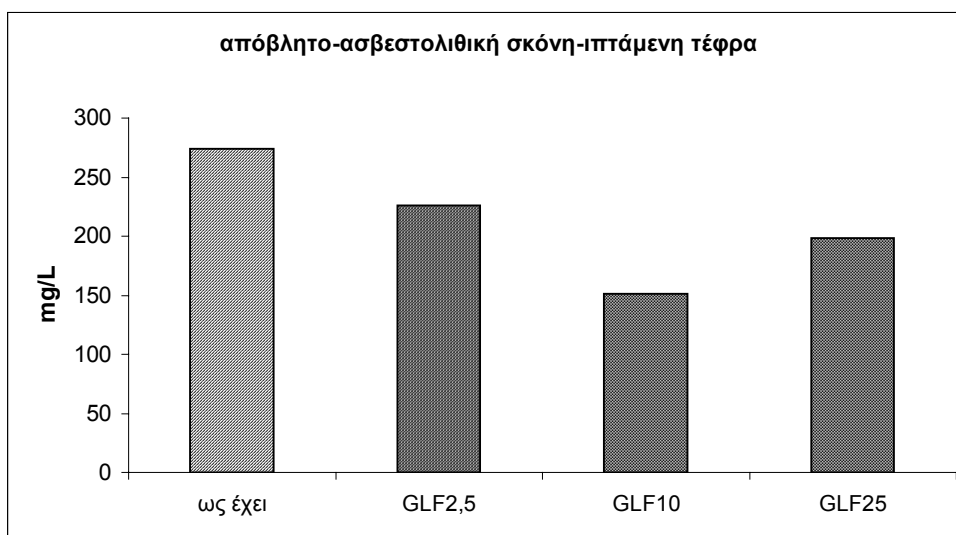
Σχήμα 5.9: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειικών ανιόντων (σε mg/L)



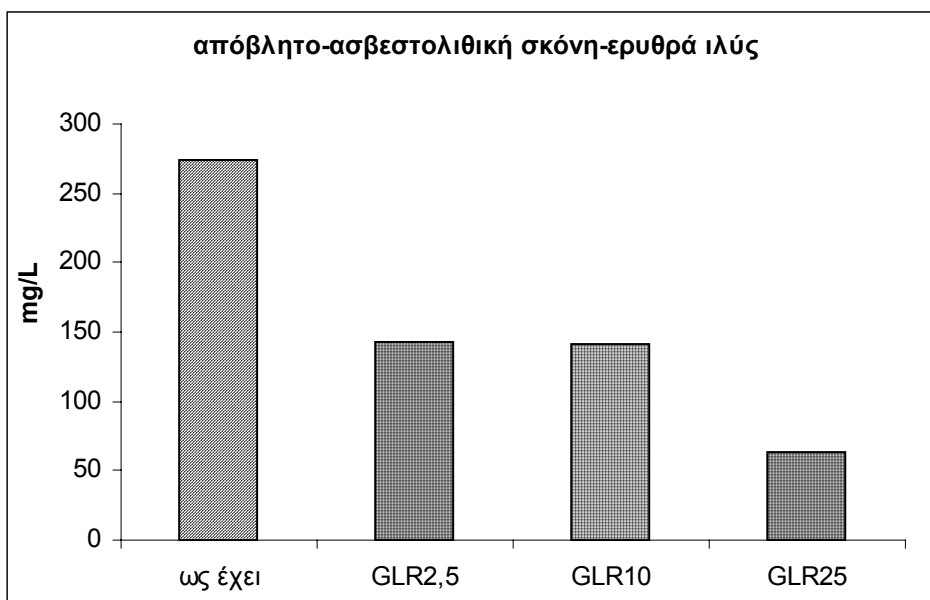
Σχήμα 5.10: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειϊκών ανιόντων (σε mg/L)



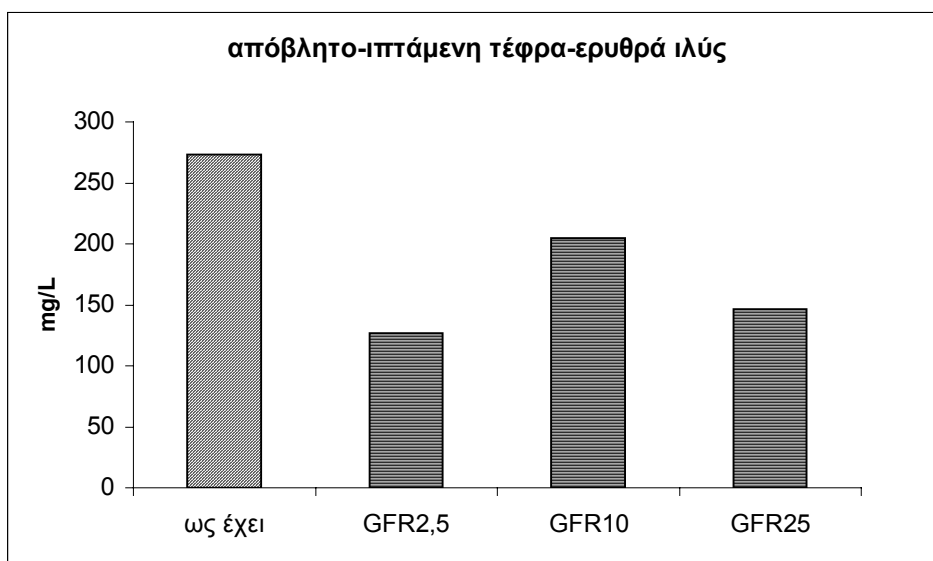
Σχήμα 5.11: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειϊκών ανιόντων (σε mg/L)



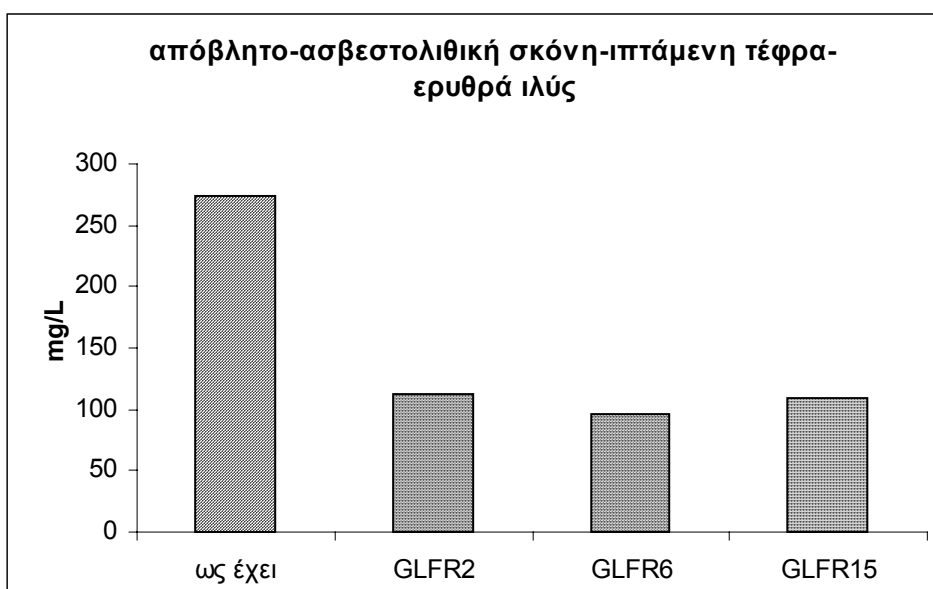
Σχήμα 5.12: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειικών ανιόντων (σε mg/L)



Σχήμα 5.13: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειικών ανιόντων (σε mg/L)



Σχήμα 5.14: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειικών ανιόντων (σε mg/L)



Σχήμα 5.15: Δοκιμή TCLP. Συγκέντρωση θειικών ανιόντων (σε mg/L)

Σύνοψη-Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα προηγούμενα διαπιστώνεται εκλεκτική μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Cu, Zn και Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο στα δείγματα GL50, GR50, GLR25, GLF25 μετά από περίοδο 1 μήνα. Δηλαδή με την προσθήκη μόνο ασβεστολιθικής σκόνης ή μόνο ερυθράς ιλύος και με τον συνδυασμό μίγματος ασβεστολιθικής σκόνης και ερυθράς ιλύος ή με τον συνδυασμό μίγματος ασβεστολιθικής σκόνης και τέφρας.

Επιπλέον η διαλυτοποίηση του Fe ελαττώθηκε μόνο στο δείγμα GL50 και του Pb στα δείγματα GL50 και GLR25. Διαπιστώθηκε μείωση της διαλυτοποίησης των θεϊκών ανιόντων σε όλα τα δείγματα και κυρίως στα δείγματα GL50, GR50, GLR25 και GLFR15, δηλαδή κυρίως στα δείγματα που αναμίχθηκαν με ασβεστολιθική σκόνη, ερυθρά ιλύ και με τον συνδυασμό όλων των αλκαλικών πρόσθετων. Η μείωση αυτή ερμηνεύτηκε σε προηγούμενες παραγράφους. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώνεται ότι η μείωση της διαλυτοποίησης των μετάλλων συνδέεται με την μείωση της διαλυτοποίησης των θεϊκών ανιόντων.

5.3.3 Μεταβολή τοξικότητας συναρτήσει του χρόνου

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP μετά από χρόνο γήρανσης 1, 4, 6 και 8 μηνών, προσδιορίστηκε το ποσοστό διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων. Διαπιστώθηκε μεταβολή της διαλυτοποίησής τους στα τροποποιημένα δείγματα συγκριτικά με την διαλυτοποίηση τους στο αρχικό απόβλητο.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 5% ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί: (σχήματα 5.16-5.21)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 72,1% και 94,5% αντίστοιχα, μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 77,9% μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 26,6%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών με εξαίρεση τον έκτο μήνα.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 33%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} κατά 68,8% σε σχέση με το αρχικό απόβλητο η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

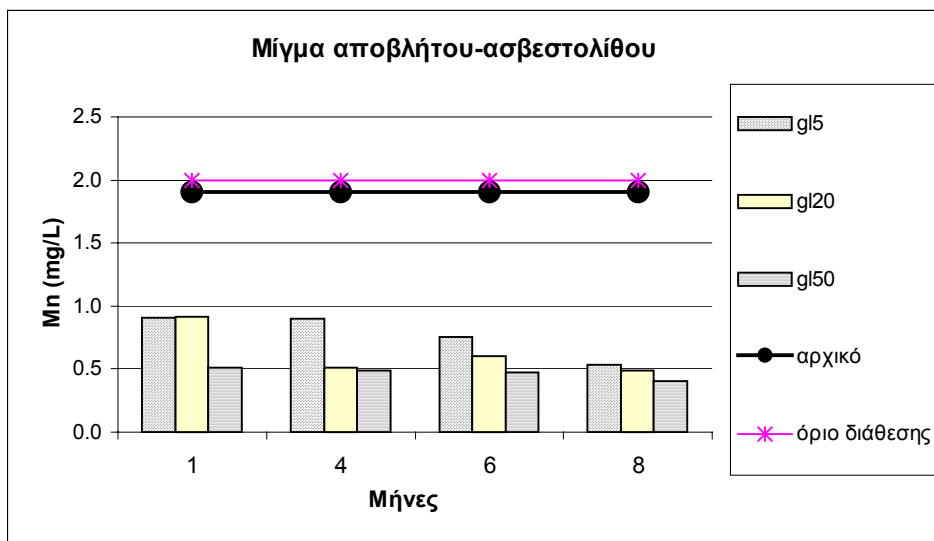
Ανάμιξη του αποβλήτου με 20% ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί: (σχήματα 5.16-5.21)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 74,3% και 98,7% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 85,7%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 1 μήνα κατά 25%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών σταδιακά αυξήθηκε η διαλυτοποίησή του σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 3%.

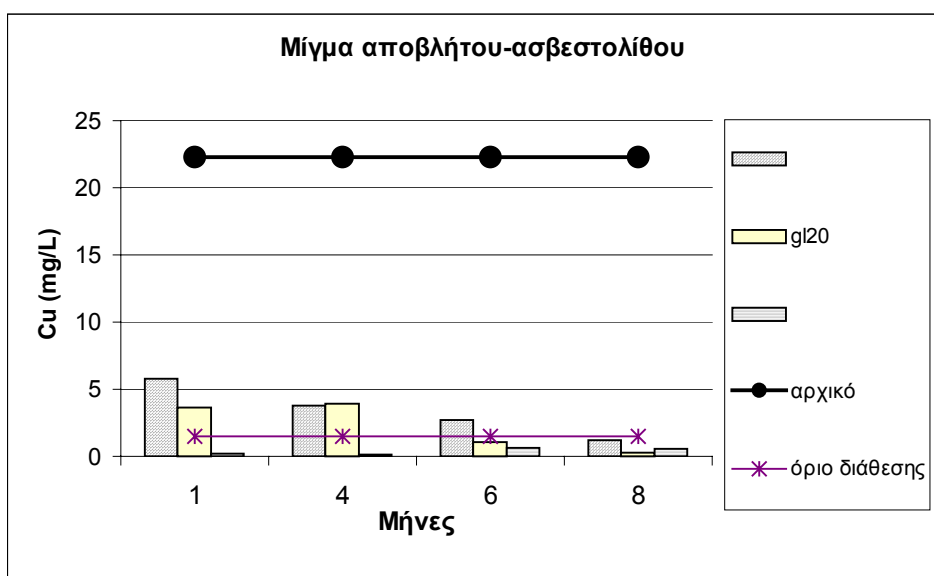
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 59.9%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 6 μηνών. Μετά τον 8^ο μήνα η διαλυτοποίησή του μειώθηκε συγκριτικά με τον έκτο μήνα, αλλά παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 35%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 84,5% η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 50% ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί: (σχήματα 5.16-5.21)

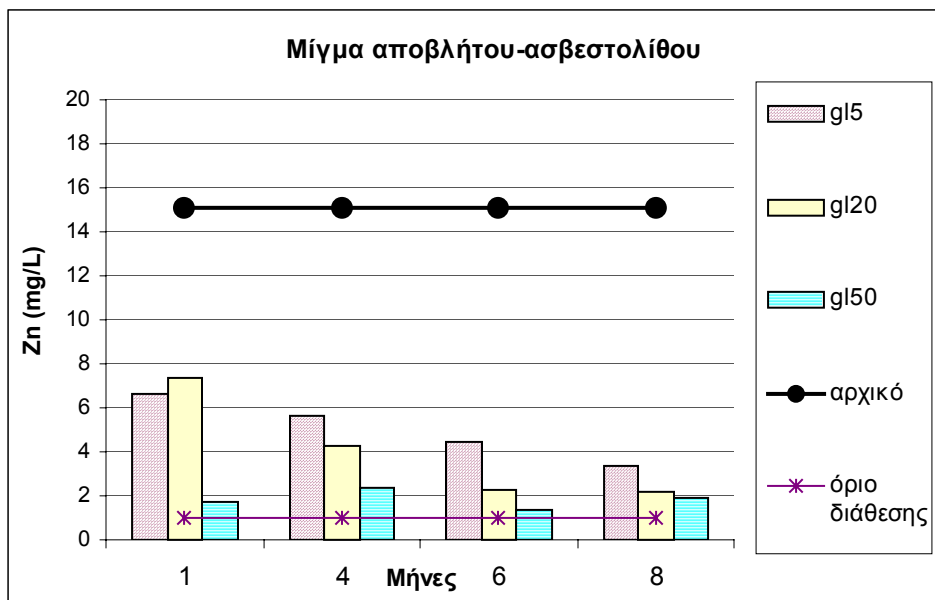
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 78,8% και 97,5% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 87,1%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 61,3% ενώ μετά από περίοδο 8 μηνών αυξήθηκε ελαφρά η διαλυτοποίησή του σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 5%.
- Σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 68.9%.
- Σημαντική μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 86%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών. Η διαλυτοποίησή του όμως τον έκτο μήνα αυξήθηκε συγκριτικά με τους προηγούμενους μήνες, αλλά παρέμεινε μικρότερη από το αρχικό απόβλητο κατά 59,8%.



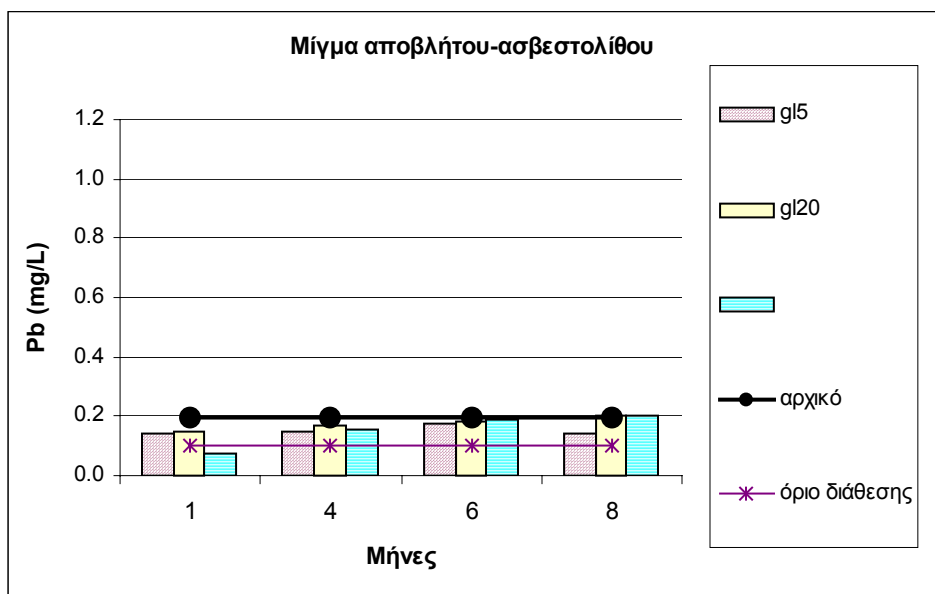
Σχήμα 5.16: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



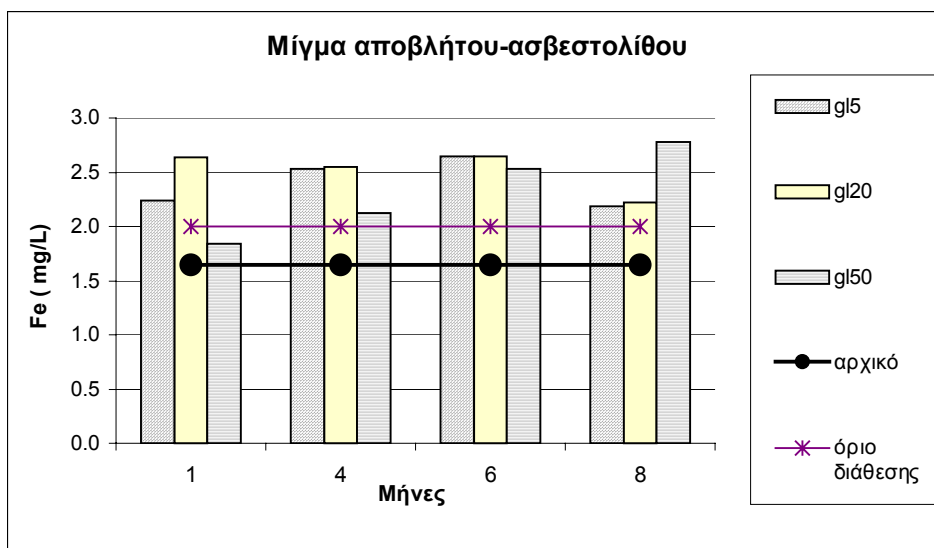
Σχήμα 5.17: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



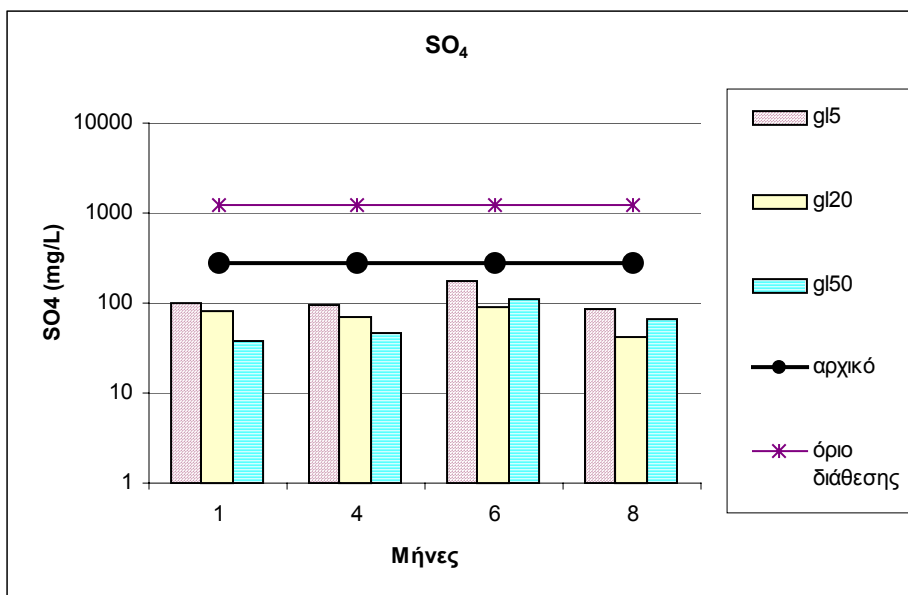
Σχήμα 5.18: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.19: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.20: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.21: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ασβεστολιθικής σκόνης τόσο μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Cu, Zn, SO_4^{2-} ενώ αυξάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό η διαλυτοποίηση του Fe και σε μικρότερο βαθμό του Pb.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn, SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε στο δείγμα GL50 μετά από περίοδο 8 μηνών. Μικρότερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn, παρατηρήθηκε στο δείγμα GL5 μετά από περίοδο 1 μήνα και των θειϊκών ανιόντων μετά από περίοδο 6 μηνών στο δείγμα GL50.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε στο δείγμα GL50 μετά από περίοδο 1 μήνα ενώ αύξηση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε στο δείγμα GL50 μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Μεγαλύτερη αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε στο δείγμα GL50 μετά από περίοδο 8 μηνών.

Η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu πιθανόν να οφείλεται είτε στην αυξημένη προσρόφησή τους στην επιφάνεια των οξυδροξειδίων σιδήρου και αργιλίου (παράγραφος 5.3.2) είτε στην αυξημένη καταβύθιση του αδιάλυτου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ σε $\text{pH}=6.8$, σύμφωνα με τα μοντέλα ισορροπίας MINTEQL⁺ (Allison et al., 1991). Η μείωση της διαλυτοποίησης του ψευδαργύρου και του μολύβδου πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθιση του $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Blowes and Jambor, 1990) και στην τάση του Pb να δεσμεύεται στην επιφάνεια του γκαιίτη (παράγραφος 3.3.2.4), στις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Είναι πιθανόν η μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu και Zn να οφείλεται και στην καταβύθισή τους ως ανθρακικές ενώσεις όπως ροδοχρωσίτης, μαλαχίτης, αζουρίτης και σμισθονίτης (παράγραφος 3.3.2.4). Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb μετά από περίοδο 6 μηνών στο GL20 πιθανόν να οφείλεται στην μικρή μείωση του pH (από 7,5 τον 4^ο μήνα σε 7,1 τον 6^ο) λόγω εξάντλησης των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα ή λόγω μερικής επικάλυψης του ασβεστολίθου από τις καταβυθιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις (Komnitsas et al., 2004). Συνεπώς δεν καταναλώνεται όλη η παραγόμενη οξύτητα από τις αντιδράσεις οξείδωσης και

υδρόλυσης, που έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 2, με αποτέλεσμα ο μόλυβδος να έχει την τάση να διαλυτοποιείται μετά από περίοδο 6 μηνών. Επιπλέον η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe, στο δείγμα GL50, μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται και σε μικρή μείωση του pH (από 7,3 τον 1^ο μήνα σε 6,9 τον 8^ο μήνα). Η μείωση αυτή του pH έχει ως αποτέλεσμα τη μερική αναδιάλυση άμορφων οξυυδροξειδίων του Fe (Somot et al., 2002) και την παρουσία συμπλόκων του δισθενή σιδήρου (όπως FeOH^+). Η μείωση της διαλυτοποίησης των θεϊκών ανιόντων οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού γύψου (Komnitsas et al., 2004) η οποία ανιχνεύτηκε με ορυκτολογική ανάλυση μετά από περίοδο 4 μηνών. Είναι πιθανόν η γύψος να καλύπτει τους κόκκους του σιδηροπυρίτη, με αποτέλεσμα να καθυστερεί την οξείδωσή του και κατ' επέκταση την διαλυτοποίηση των μετάλλων, διότι το pH παραμένει περίπου ουδέτερο κατά τη διάρκεια του πειράματος. Συνεπώς τα διάφορα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα πιθανόν να απορροφώνται στην επιφάνεια της γύψου ή των υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων που σχηματίζονται (Κομνίτσας, 2002). Μετά όμως από περίοδο 6 μηνών αυξήθηκε η διαλυτοποίηση των θεϊκών ανιόντων στο δείγμα GL50 (σε pH=7,4) πιθανόν λόγω μερικής διαλυτοποίησης της γύψου, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης του σιδηροπυρίτη με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας.

Το pH στο δείγμα με 5% ασβεστολιθική σκόνη, μετά από περίοδο 1 μήνα ήταν 5,5 ενώ μετά από περίοδο 8 μηνών αυξήθηκε σε 6,4 κυρίως λόγω προσθήκης περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα με τη διαλυτοποίηση του ασβεστίτη. Επιπλέον στην περίπτωση του δείγματος με 50% ασβεστολιθική σκόνη το pH μετά από περίοδο 1 μήνα ήταν 7,3 ενώ μετά από περίοδο 8 μηνών μειώθηκε σε 6,9. Με την πάροδο του χρόνου καταβυθίστηκε μεγαλύτερο ποσοστό των υπό εξέταση στοιχείων ως αδιάλυτα δευτερογενή ορυκτά. Η συγκέντρωση των στοιχείων Mn, Cu, SO_4^{2-} μετά από χρόνο γήρανσης 8 μηνών, ήταν κάτω από τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες ενώ η συγκέντρωση των στοιχείων Fe, Zn, Pb ήταν πάνω από τα όρια. Τα όρια αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.5: Όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων σε mg/L στον κόλπο του Σαρωνικού (ΦΕΚ 1132 τ.Β 21/12/79)

Mn	Cu	Zn	Pb	Fe	SO₄²⁻
2	1,5	1	0,1	2	1250

Ανάμιξη του αποβλήτου με 5% ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.22-5.27)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 66,5% και 89,2% αντίστοιχα. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με τον 6^ο μήνα, αλλά παρέμεινε μικρότερη από το αρχικό απόβλητο κατά 31% και 62% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 82,6%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση συγκριτικά με τον έκτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη από το αρχικό απόβλητο κατά 46,9%.
- Σημαντική μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 95,9%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών μειώθηκε λιγότερο, κατά 41%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 14,3% και μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 6%. Μετά όμως από περίοδο 6 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 20%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO₄²⁻ σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 54%.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 20% ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.22-5.27)

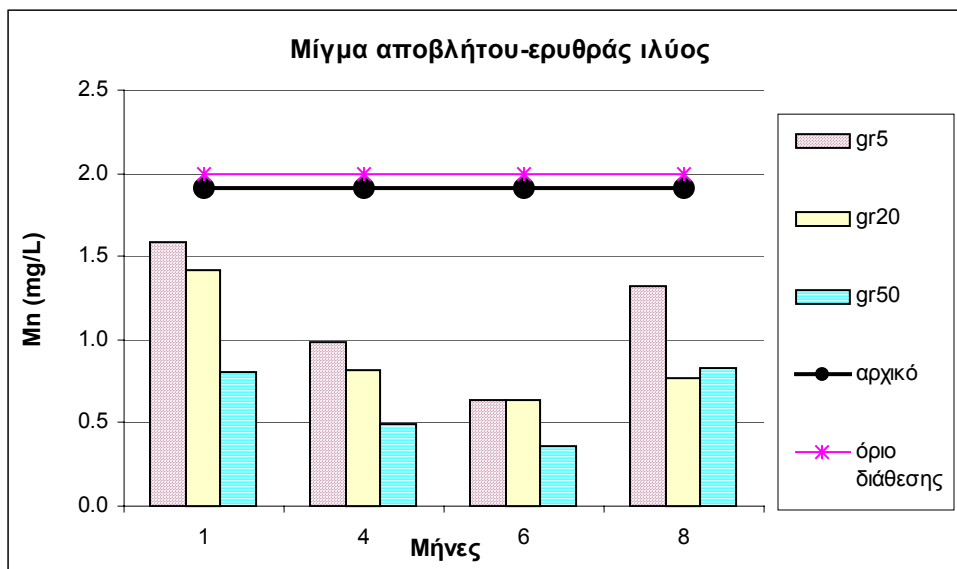
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 59,7% και 88,5% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 78,5%.

- Σημαντική μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 41%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 6 μηνών. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 39,2%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 63,5%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση σε σχέση με τον πρώτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 12%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 82,4%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση συγκριτικά με τον έκτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 71,9%.

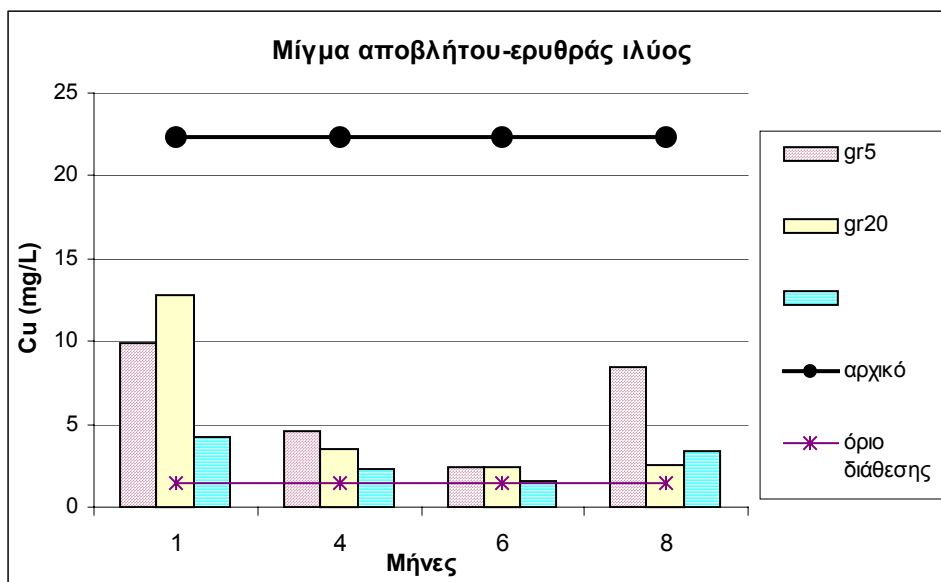
Ανάμιξη του αποβλήτου με 50% ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.22-5.27)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 81,4% και 92,9%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση συγκριτικά με τον έκτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 57,6% και 84,9% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 89%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση συγκριτικά με τον έκτο μήνα η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 76,9%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 60,5%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών αυξήθηκε η διαλυτοποίησή του σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 48,2%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 118,7%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτοποίησης συγκριτικά με τον πρώτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 71,6%.

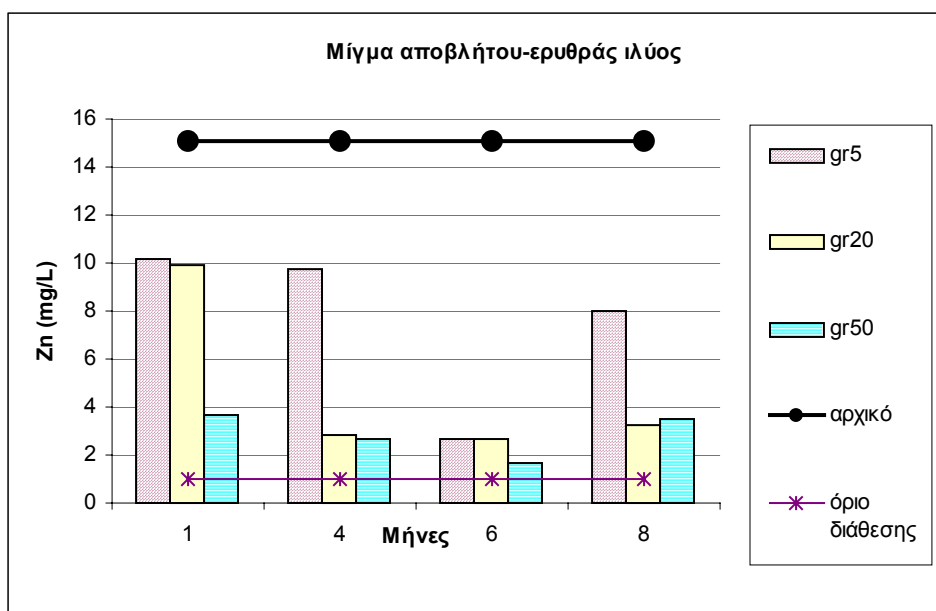
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 75,8%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 89,9%.



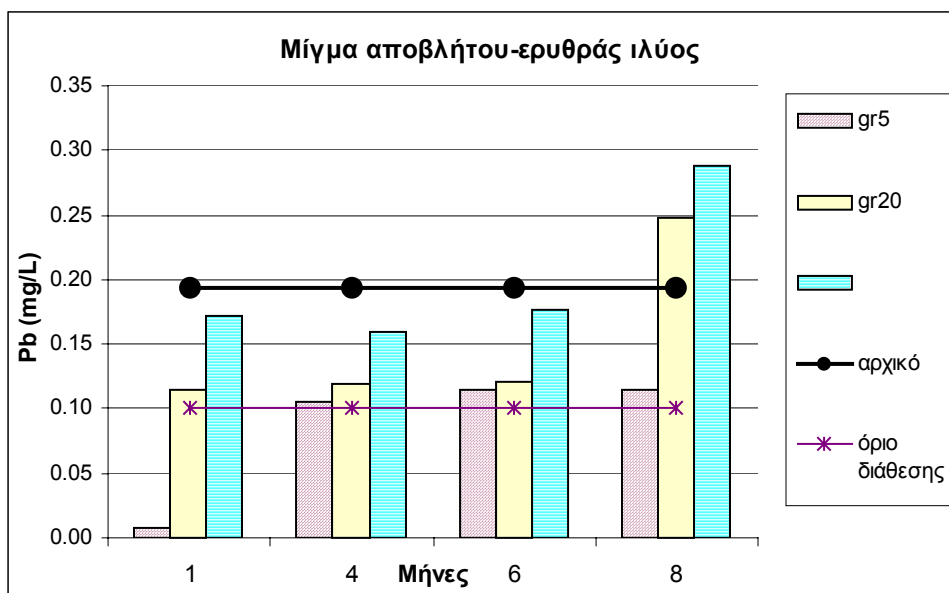
Σχήμα 5.22: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



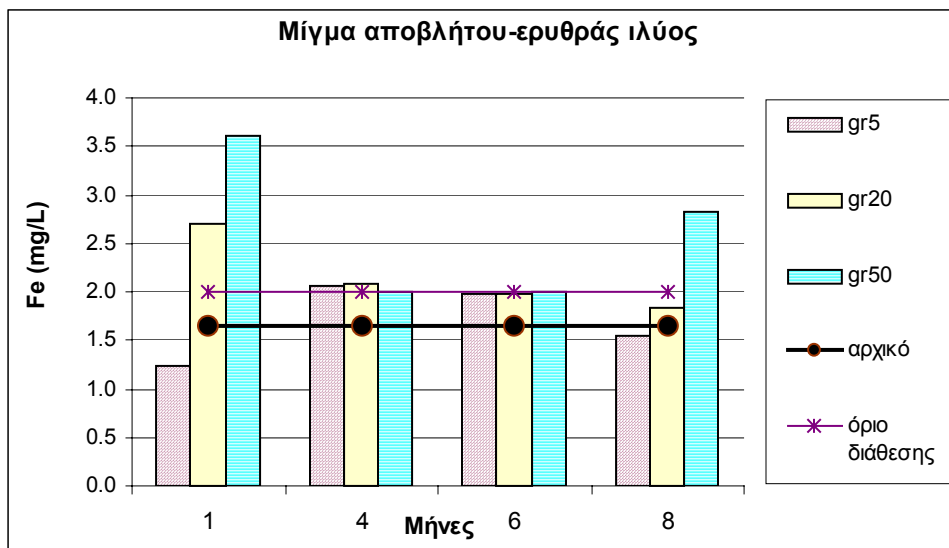
Σχήμα 5.23: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



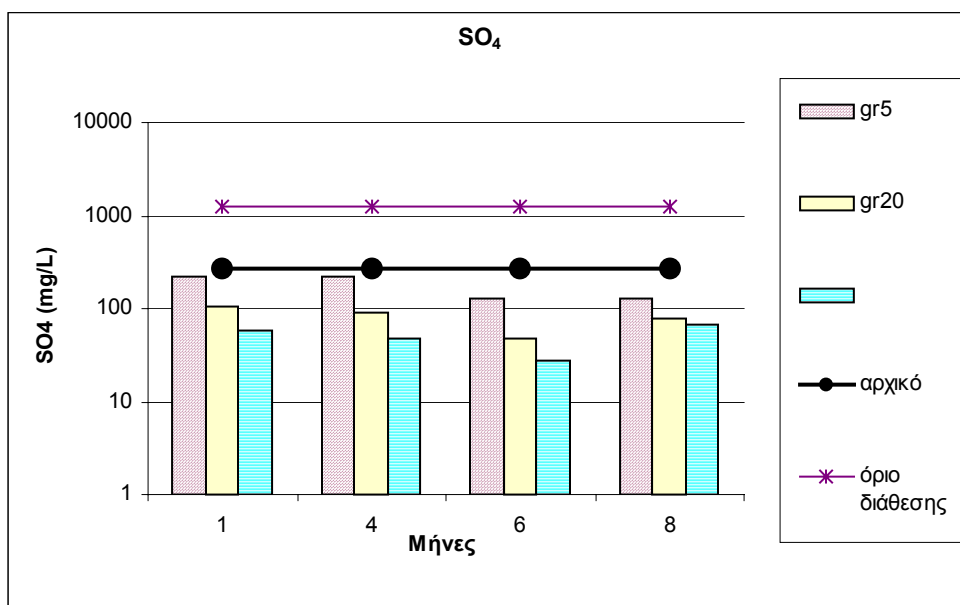
Σχήμα 5.24: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.25: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.26: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.27: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ερυθράς ιλύος τόσο μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Cu, Zn, SO_4^{2-} ενώ αυξάνεται η διαλυτοποίηση του Fe και του Pb.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn, SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε στο δείγμα GR50 μετά από περίοδο 6 μηνών. Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης του Fe και Pb παρατηρήθηκε στο δείγμα GR5 μετά από περίοδο 1 μήνα.

Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu μετά από περίοδο 6 μηνών στο δείγμα GR50 πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη προσρόφησή τους στην επιφάνεια των γκαιτίτη, φερριδρίτη και γιββσίτη σε $\text{pH}=5,3$. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn πιθανόν να οφείλεται στην τάση που έχει να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Pb οφείλεται κυρίως στην τάση που έχει να καταβυθίζεται σχηματίζοντας ένυδρα θειϊκά άλατα με τον Fe, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (Τριανταφυλλίδης, 2002). Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος GR50 μετά από περίοδο 4 μηνών, πιθανόν να διαλυτοποιήθηκε εν μέρει ο αιματίτης της ερυθράς ιλύος, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων Fe^{3+} στο διάλυμα. Η σταδιακή όμως μείωση της διαλυτοποίησής του πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού των αδιάλυτων δευτερογενών ορυκτών του όπως των ένυδρων θειϊκών αλάτων του π.χ. $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ και των υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων του τρισθενή σιδήρου.

Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού της γύψου, η οποία ανιχνεύτηκε με ορυκτολογική ανάλυση μετά από περίοδο 4 μηνών. Λόγω προσθήκης περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα ευνοείται η καταβύθιση μεγαλύτερου ποσοστού αδιάλυτων δευτερογενών ορυκτών μετά από περίοδο 6 μηνών. Η αύξηση της διαλυτοποίησης ορισμένων στοιχείων όπως του Pb μετά από περίοδο 8 μηνών, πιθανόν να οφείλεται στη μείωση της αλκαλικότητας από την ερυθρά ιλύ, λόγω εξάντλησης του ασβεστίτη. Η μείωση της διαλυτοποίησης του ασβεστίτη δεν ευνοεί πλέον τον σχηματισμό της γύψου, με αποτέλεσμα την

απελευθέρωση θειϊκών ανιόντων στο διάλυμα. Επιπλέον πιθανόν να παρασύρονται στο διάλυμα ορισμένα ιόντα μετάλλων μετά από περίοδο 8 μηνών, λόγω αποδέσμευσής τους από τη γύψο που περιβάλλει τους κόκκους του αποβλήτου (Doye & Duchesne, 2002). Η διαλυτοποίηση των στοιχείων Cu, Zn, Pb καθώς και του Fe στο GR50, ήταν πάνω από τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες. Συνολικά το pH στο δείγμα GR20 αυξήθηκε από 4,5 (μετά από περίοδο 1 μήνα) σε 5,1 (μετά από περίοδο 8 μηνών). Στα δείγματα όμως GR5 και GR50 δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα το pH συναρτήσει του χρόνου (π.χ. στο δείγμα GR50 από 5,1 τον πρώτο μήνα αυξήθηκε σε 5,3 μετά από περίοδο 8 μηνών).

Ανάμιξη του αποβλήτου με 5% ιπτάμενη τέφρα προκαλεί (σχήματα 5.28-5.33)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 27,3% και 64,1% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 45%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 12,5%.
- Σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 66%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 38,5%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

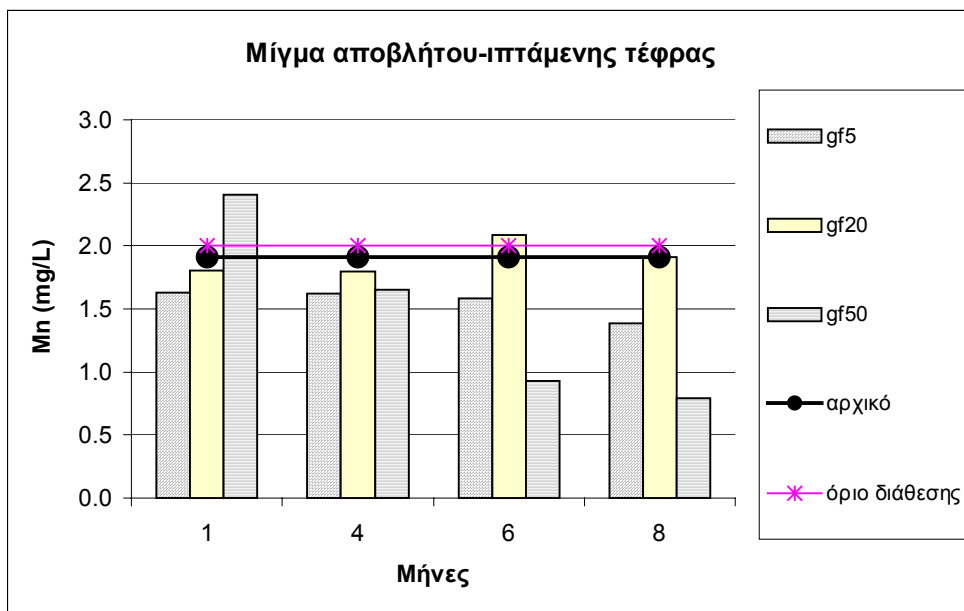
Ανάμιξη του αποβλήτου με 20% ιπτάμενη τέφρα προκαλεί (σχήματα 5.28-5.33)

- Μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 5,6%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών. Μετά όμως από περίοδο 6 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 9%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Cu και Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 66,3% και 42% αντίστοιχα.

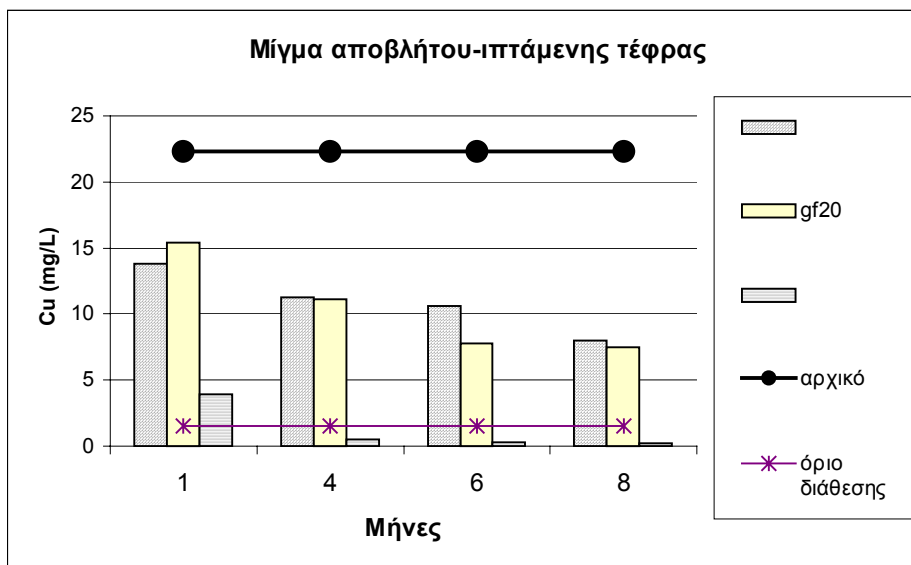
- Σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 81,7%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 81,9%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 38,4%.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 50% ιπτάμενη τέφρα προκαλεί (σχήματα 5.28-5.33)

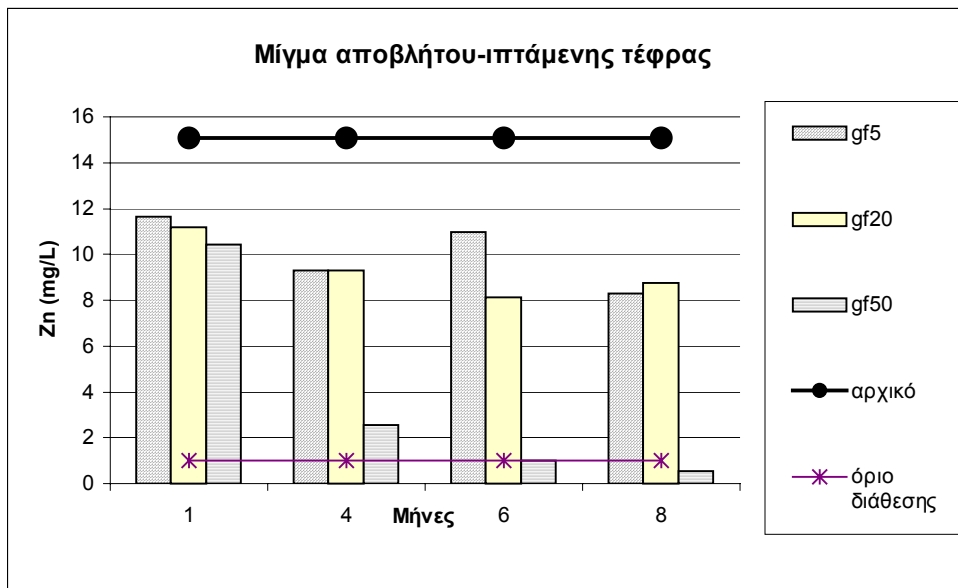
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 58,5% και 99% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 96,4%.
- Σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 48,6%. Ειδικά μετά από περίοδο 6 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 67%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 81,9%. Μετά από περίοδο 6 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση σε σχέση με τους υπόλοιπους μήνες, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 52,6%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 45,3%.



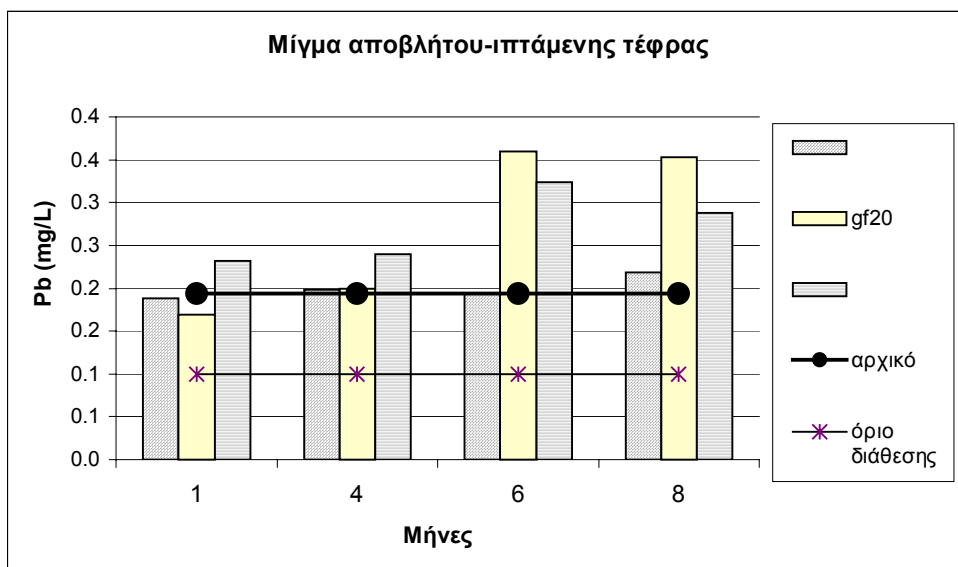
Σχήμα 5.28: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



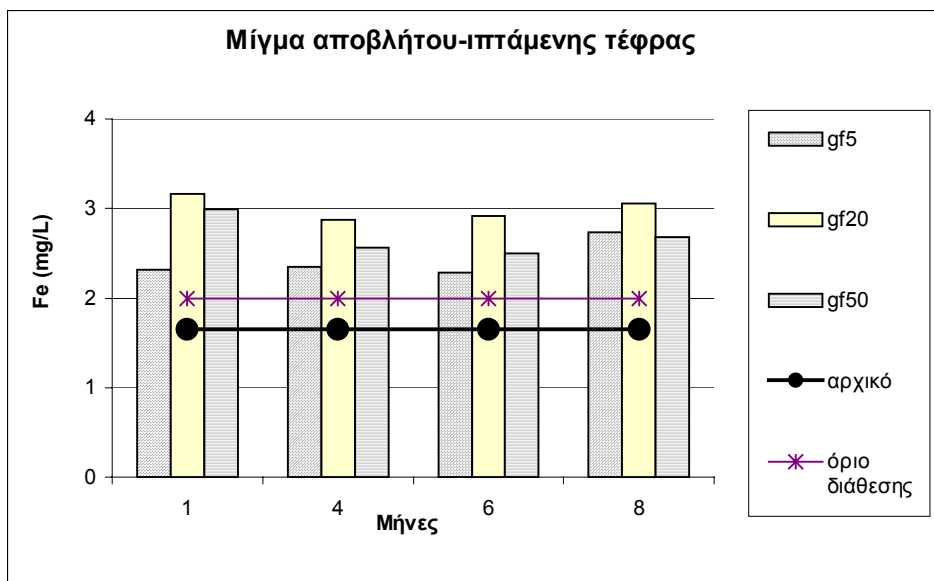
Σχήμα 5.29: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



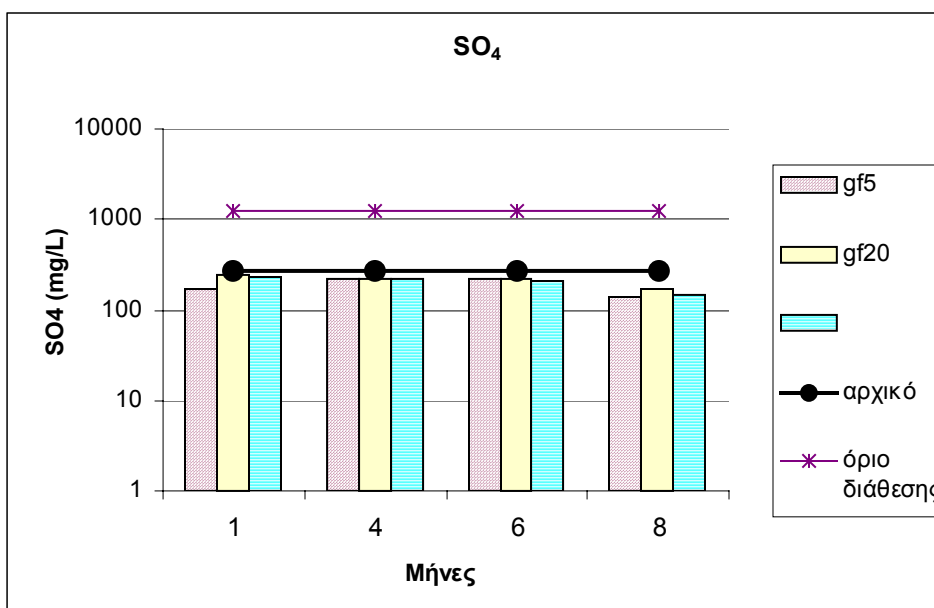
Σχήμα 5.30: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.31: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.32: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.33: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας τόσο περισσότερο μειώνεται η διαλυτοποίηση των υπό εξέταση στοιχείων με εξαίρεση του Pb και του Fe.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn, SO_4^{2-} παρατηρήθηκε στο δείγμα GF50 μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Αντιθέτως η διαλυτοποίηση του Pb είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο με εξαίρεση στο δείγμα GF5 μετά από περίοδο 1 μήνα. Η διαλυτοποίηση του Fe είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Η μείωση της διαλυτοποίησης των παραπάνω στοιχείων (με εξαίρεση τον Fe και τον Pb) δείχνει την αποτελεσματικότητα της ιπτάμενης τέφρας ως μέσο σταθεροποίησης-στερεοποίησης των αποβλήτων. Διαπιστώθηκε όμως ότι η προσθήκη της τέφρας δεν ήταν αποτελεσματική στον γεωχημικό έλεγχο του Fe και Pb. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu μετά από περίοδο 8 μηνών στο GF50 πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη προσρόφησή τους στην επιφάνεια των οξυυδροξειδίων και των υδροξειδίων του τρισθενή σιδήρου σε $\text{pH}=6,9$. Επιπλέον είναι πιθανόν η μείωση της διαλυτοποίησης του μαγγανίου, του μολύβδου (στο GF5) και του χαλκού να οφείλεται στον σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων τους όπως του ροδοχρωσίτη, κερουσίτη, μαλαχίτη και αζουρίτη (παράγραφος 3.3.2.4). Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Mn στο δείγμα GF20 μετά από περίοδο 6 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn πιθανόν να οφείλεται στην τάση του να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη ή στην καταβύθισή του ως ανθρακικό ορυκτό (σμιςθονίτης). Η σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb οφείλεται κυρίως στην εκχύλισή του από την ιπτάμενη τέφρα. Ομοίως η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κυρίως οφείλεται στην εκχύλιση του από την τέφρα και πιο συγκεκριμένα στη μερική διαλυτοποίηση του Fe_2O_3 της τέφρας.

Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθιση μεγαλύτερου

ποσοστού ετρινγκίτη (Xenidis et al., 2001). Ο ετρινγκίτης ανιχνεύτηκε με ορυκτολογική ανάλυση στο δείγμα GF50 μετά από περίοδο 4 μηνών και έχει την τάση να δεσμεύει στη δομή του ορισμένα ιόντα όπως τα Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} (Perkins & Palmer, 2000). Συνεπώς η αύξηση της διαλυτοποίησης ορισμένων μετάλλων όπως του Mn και του Pb μετά από περίοδο 6 μηνών, πιθανόν να οφείλεται στην μερική αποδέσμευσή τους από τη δομή του καταβυθιζόμενου ετρινγκίτη. Η συγκέντρωση του Fe και του Pb ήταν μεγαλύτερη από την επιτρεπόμενη τιμή τους, σύμφωνα με τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες. Ομοίως και η συγκέντρωση των στοιχείων Mn, Cu και Zn μόνο στο δείγμα GF50 μετά από περίοδο 1 μήνα. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος το pH δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα στα δείγματα GF5 και GF20 (π.χ. στο GF5 το pH αυξήθηκε ελαφρά από 5,2 τον πρώτο μήνα σε 5,3 μετά από περίοδο 8 μηνών). Στο δείγμα GF50 όμως το pH αυξήθηκε από 5,8 (μετά από περίοδο 1 μήνα) σε 6,9 (μετά από περίοδο 8 μηνών).

Ανάμιξη του αποβλήτου με 2,5% ιπτάμενη τέφρα-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.34-5.39)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 36,7% και 83,2% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 50,8%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 59%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 16%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 206%. Μετά όμως από περίοδο 8 μηνών μειώθηκε σταδιακά σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 10%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 57,6%.

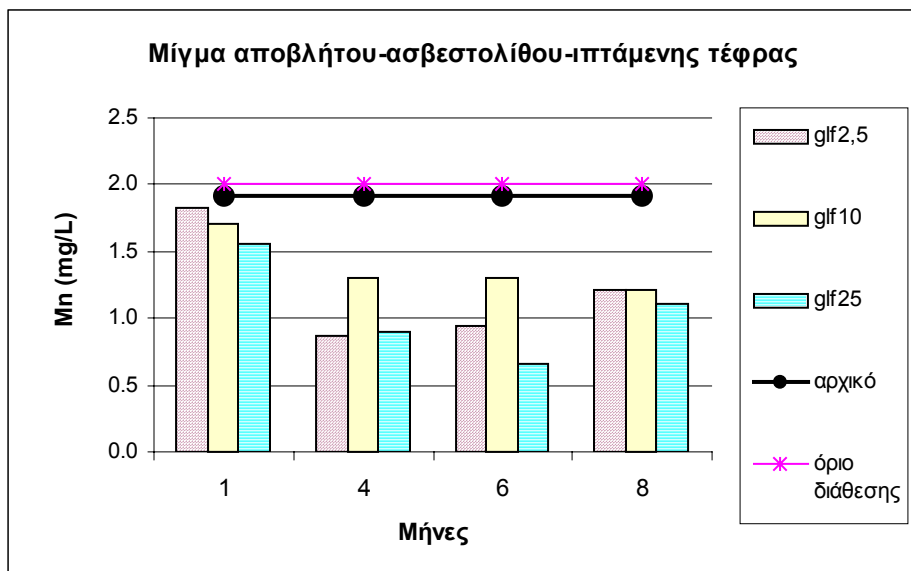
Ανάμιξη του αποβλήτου με 10% ιπτάμενη τέφρα-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.34-5.39)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 36,1% και 83,8% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 59,3%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 17,6%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 22%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 109%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση αλλά παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 59%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 62%.

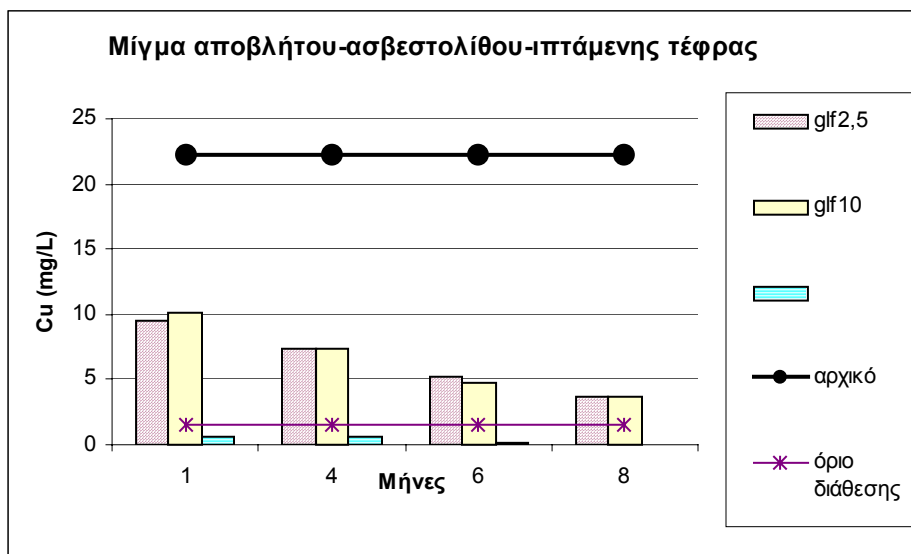
Ανάμιξη του αποβλήτου με 25% ιπτάμενη τέφρα-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.34-5.39)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 42,3%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 65,5%.
- Σημαντική μείωση της διαλυτοποίησης του Cu και Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα με ποσοστό 97,4% και 93,4% αντίστοιχα. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Zn παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών ενώ η διαλυτοποίηση του Cu μειώθηκε ακόμη περισσότερο.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 30,9%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 202%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση σε σχέση με τον πρώτο μήνα, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 46,9%.

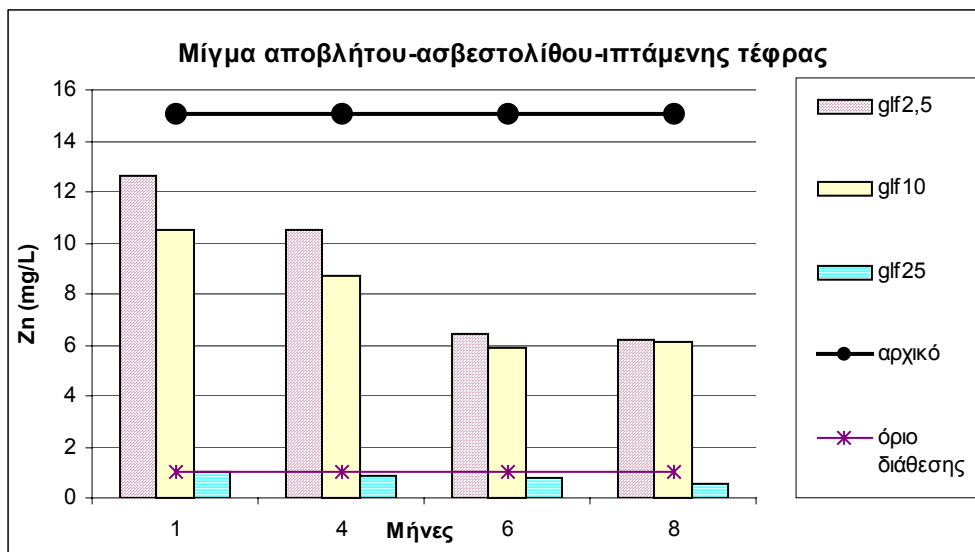
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 53%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών σε ποσοστό 59,4%.



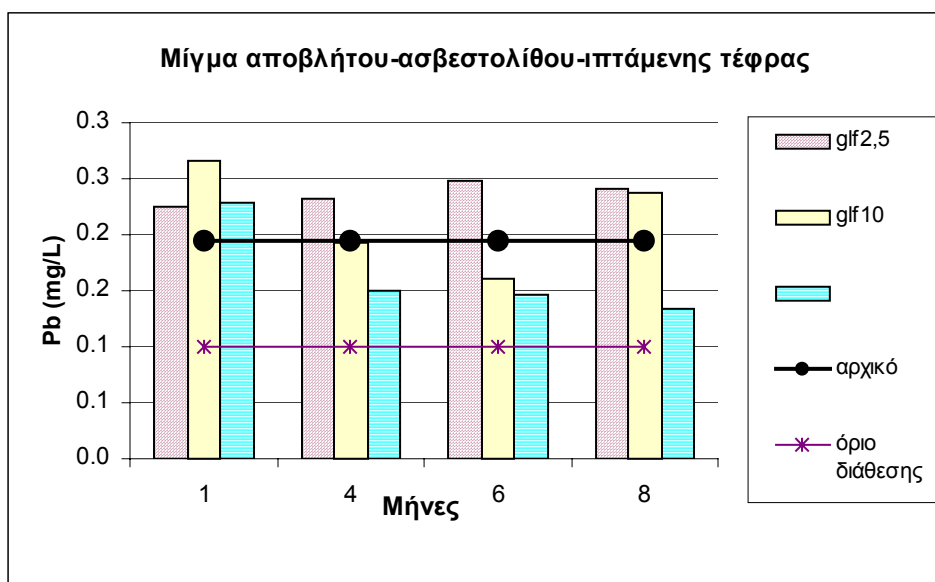
Σχήμα 5.34: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



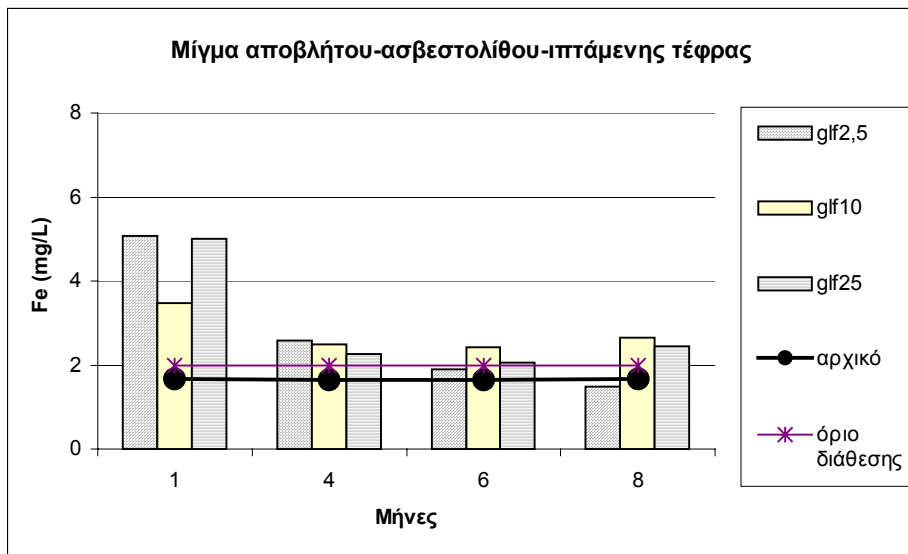
Σχήμα 5.35: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



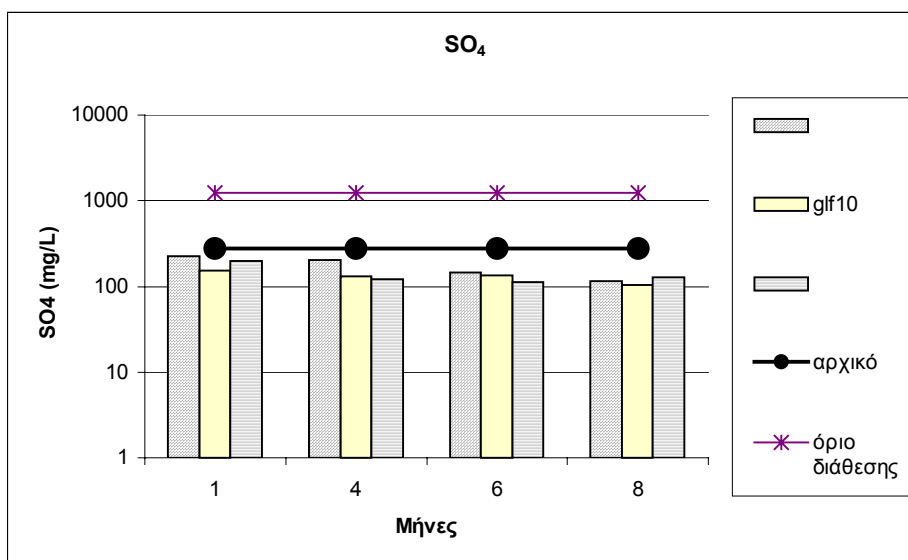
Σχήμα 5.36: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.37: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.38: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.39: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας και της ασβεστολιθικής σκόνης τόσο περισσότερο μειώνεται η διαλυτοποίηση των υπό εξέταση στοιχείων με εξαίρεση του Fe και των SO₄²⁻ για τα οποία παρέμεινε σχεδόν ίδια.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Cu, Zn, Pb παρατηρήθηκε στο δείγμα GLF25 μετά από περίοδο 8 μηνών. Η μεγαλύτερη μείωση της

διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn και των SO_4^{2-} παρατηρήθηκε στο δείγμα GLF25 μετά από περίοδο 6 μηνών ενώ του Fe στο δείγμα GLF2,5 μετά από περίοδο 8 μηνών.

Το pH αυξήθηκε στα δείγματα GLF2,5 και GLF10 μετά από περίοδο 8 μηνών. Συγκεκριμένα στο δείγμα GLF2,5 αυξήθηκε από 5,6 (τον πρώτο μήνα) σε 6 μετά από περίοδο 8 μηνών και στο δείγμα GLF10 από 5,7 σε 6,3 αντίστοιχα. Αντιθέτως στο δείγμα GLF25 μειώθηκε από 7,3 τον πρώτο μήνα σε 6,9 μετά από περίοδο 8 μηνών. Η μείωση της διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην μικρή αύξηση του pH. Η αύξηση του pH οφείλεται στην προσθήκη περισσότερης αλκαλικότητας στο σύστημα λόγω διαλυτοποίησης του CaO της τέφρας και του ασβεστίτη. Συνεπώς με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται το ποσοστό των δευτερογενών καταβυθιζόμενων αδιάλυτων ορυκτών τους. Τα στοιχεία Fe, Zn, Cu και Mn πιθανόν να καταβυθίζονται ως κρυσταλλικά οξυυδροξείδια, ως δυσδιάλυτα θειικά άλατα και ίσως ως ανθρακικά ορυκτά όπως σμισθονίτης, μαλαχίτης, αζουρίτης, ροδοχρωσίτης (Somot et al., 2002). Επιπλέον τα κατιόντα χαλκού πιθανόν να δεσμεύονται στην επιφάνεια των ένυδρων οξειδίων του Fe, του Mn και των αργιλικών ορυκτών. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Zn πιθανόν να οφείλεται στην τάση προσρόφησής του στην επιφάνεια του γκαιτίτη ή στην καταβύθισή του ως υδροξείδιο (Blows and Jambor, 1990). Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην τάση προσρόφησής του πάνω στην επιφάνεια του γκαιτίτη FeOOH (παράγραφος 3.3.2.4). Η αύξηση όμως της διαλυτοποίησής του σε σχέση με το αρχικό απόβλητο στο δείγμα GLF2,5 πιθανόν να οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα. Η μείωση της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθιση μεγαλύτερου ποσοστού ετρινγκίτη και ίσως γύψου (Somot et al., 2002). Επιπλέον πιθανόν να δεσμεύονται στη δομή του ετρινγκίτη ορισμένα ιόντα μετάλλων όπως Fe^{3+} , Mn^{2+} και Pb^{2+} . Η μικρή αύξηση της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων στο δείγμα GLF25 μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην μερική διαλυτοποίηση του καταβυθιζόμενου ετρινγκίτη ή της γύψου, κατά τη διάρκεια της δοκιμής TCLP. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο πιθανόν να οφείλεται στην μερική αναδιάλυση άμορφων οξυυδροξείδιων του Fe και του Mn, στις πειραματικές συνθήκες (Somot et al., 2002)

αλλά κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την τέφρα με την επίδραση του οξικού οξέος. Επιπλέον η συγκέντρωση του σιδήρου (με εξαίρεση στο δείγμα GLF2,5 μετά από περίοδο 8 μηνών) και του Pb ήταν μεγαλύτερη από την επιτρεπόμενη τιμή τους, σύμφωνα με τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες. Η συγκέντρωση του Cu και Zn ήταν μεγαλύτερη από την επιτρεπόμενη τιμή τους μόνο στα δείγματα GLF2,5% και GLF10. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του σιδήρου με την πάροδο του χρόνου πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού των οξυδροξειδίων και των θειικών αλάτων του, όπως του γιαιοσίτη. Η μικρή αύξηση της διαλυτοποίησης του Mn στο δείγμα GLF2,5 μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην μερική αποδέσμευσή του από τη δομή του ετρινγκίτη.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 2,5% ερυθρά ιλύ-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.40-5.45)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 32% και 77,5% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως ήταν η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 39,5%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 49%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 94%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη από το αρχικό απόβλητο κατά 10,8%.
- Σημαντική αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών σχεδόν κατά 100%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 47,8%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

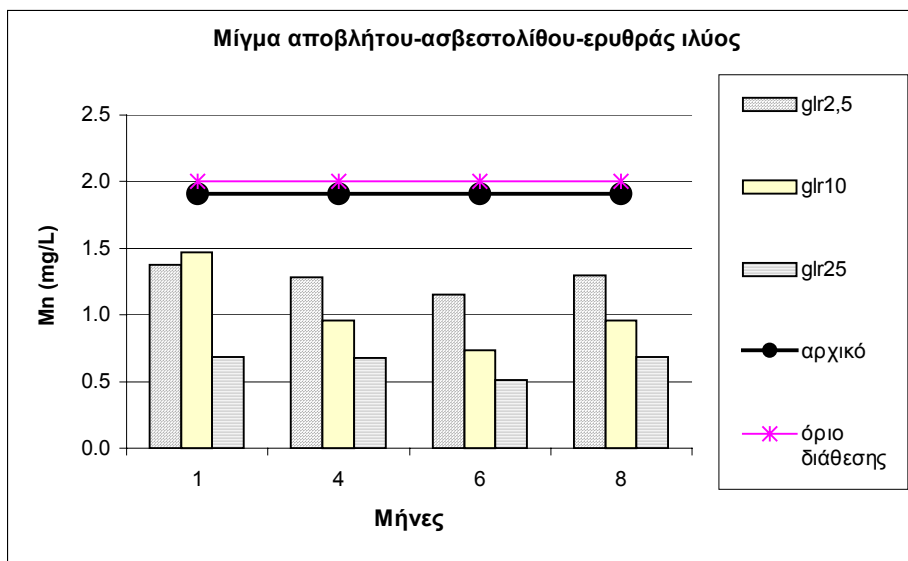
Ανάμιξη του αποβλήτου με 10% ερυθρά ιλύ-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.40-5.45)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 50% και 91,4% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως ήταν η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn κατά 61,4% μετά από περίοδο 6 μηνών.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 79,9%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 30,4%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα κατά 88,5%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίηση, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη από το αρχικό απόβλητο κατά 41%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 71,8%.

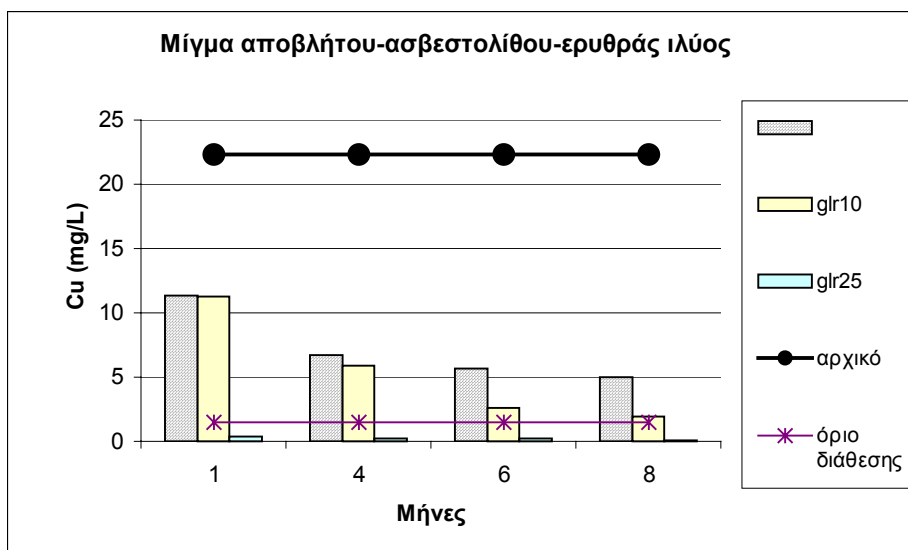
Ανάμιξη του αποβλήτου με 25% ερυθρά ιλύ-ασβεστολιθική σκόνη προκαλεί (σχήματα 5.40-5.45)

- Μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 64%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών. Σημαντικότερη όμως ήταν η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 73,3%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 98,5%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn και του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 97,6% και 34,2% αντίστοιχα.
- Σταδιακή αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 133%.

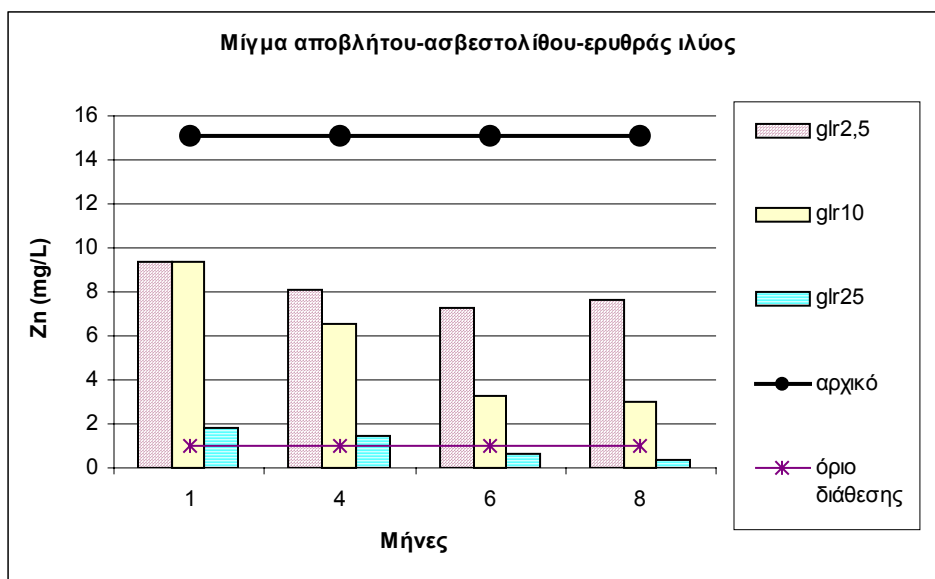
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 76,6%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.



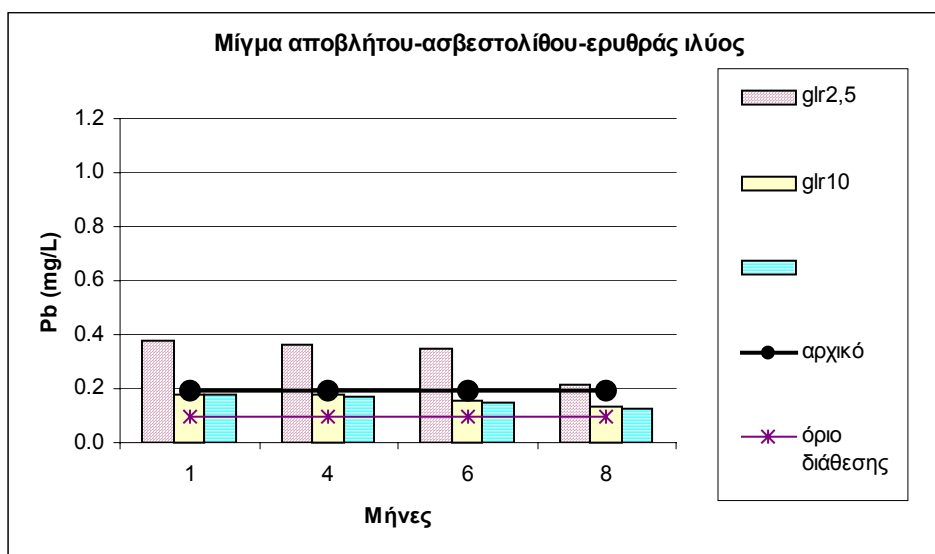
Σχήμα 5.40: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



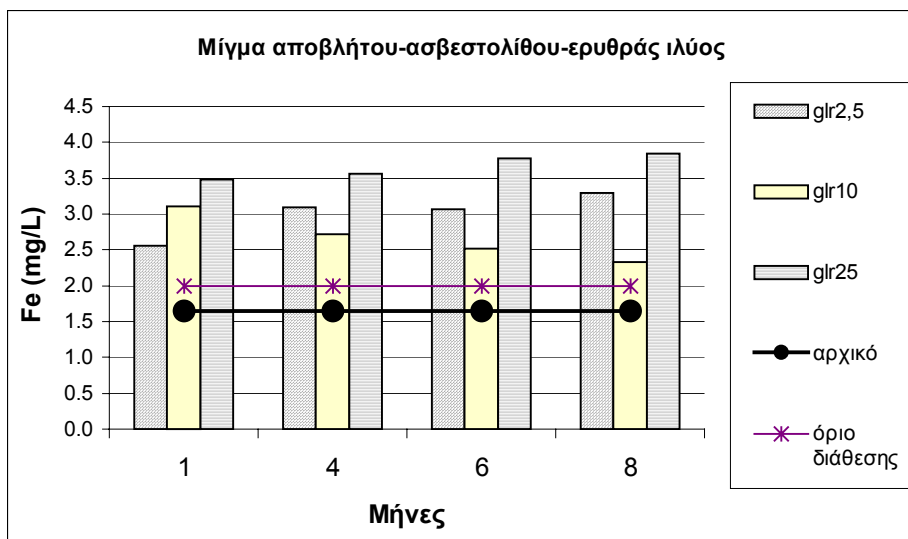
Σχήμα 5.41: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



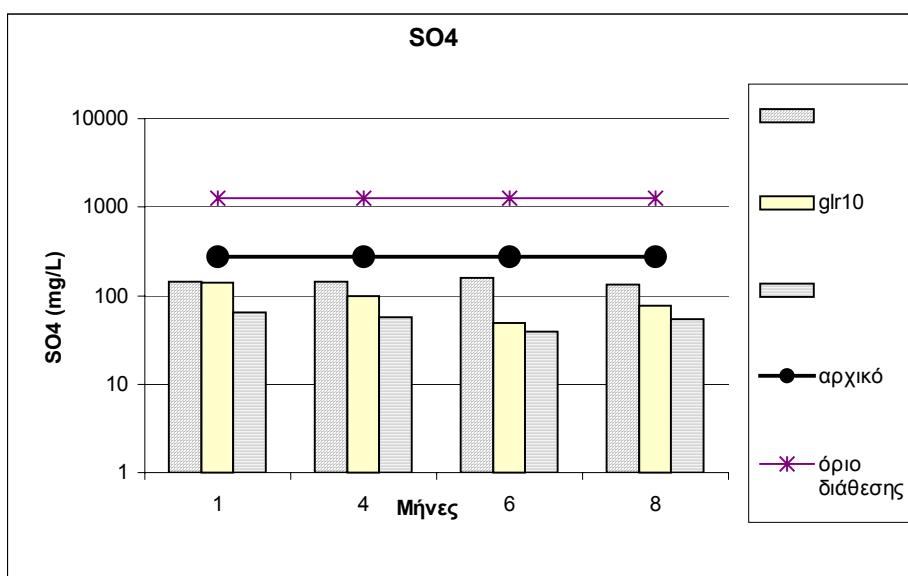
Σχήμα 5.42: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.43: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.44: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.45: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ερυθράς ιλύος και της ασβεστολιθικής σκόνης τόσο περισσότερο μειώνεται η διαλυτοποίηση των υπό εξέταση στοιχείων με εξαίρεση τον Fe, για τον οποίο αυξήθηκε.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Cu, Zn και Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε στο δείγμα GLR25 μετά από περίοδο 8 μηνών. Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} και του Mn παρατηρήθηκε στο δείγμα GLR25 μετά από περίοδο 6 μηνών.
- Η διαλυτοποίηση του Fe ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Μικρότερη διαλυτοποίησή του παρατηρήθηκε στο δείγμα GLR2,5 τον πρώτο μήνα.

Η μείωση της διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων οφείλεται στην αύξηση του pH λόγω προσθήκης αλκαλικότητας στο σύστημα με την απελευθέρωση περισσότερων ιόντων ασβεστίου τόσο από τον ασβεστίτη όσο και από την ερυθρά ιλύ. Κατά την διάρκεια του πειράματος το pH αυξήθηκε στο δείγμα GLR2,5 από 5,45 (τον πρώτο μήνα) σε 5,91 (μετά από περίοδο 8 μηνών) και στο δείγμα GLR10 από 5,2 σε 6 αντίστοιχα. Στο δείγμα GLR25 το pH παρέμεινε σχεδόν ίδιο μετά από περίοδο 8 μηνών με τιμή 6,9. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Cu και Mn πιθανόν να οφείλεται στην τάση προσρόφησής τους στην επιφάνεια των δευτερογενών αδιάλυτων ορυκτών του Fe και του Al στις πειραματικές συνθήκες. Με τη πάροδο του χρόνου αυξάνεται το ποσοστό των δευτερογενών ορυκτών, όπως των υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων του σιδήρου (γκαιτίτης) και αργιλίου (γιββσίτης) (Somot et al, 2002). Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn πιθανόν να οφείλεται στη καταβύθισή του ως $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ενώ του Pb πιθανόν να οφείλεται στη τάση προσρόφησής του στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο στο δείγμα GLR2,5 πιθανόν να οφείλεται στην εκχύλιση του από την ερυθρά ιλύ. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο πιθανόν να οφείλεται στην μερική αναδιάλυση άμορφων οξυυδροξειδίων του και στη παρουσία συμπλόκων του δισθενή σιδήρου στο διάλυμα. Κυρίως όμως οφείλεται στην εκχύλιση του Fe από την ερυθρά ιλύ λόγω μερικής διαλυτοποίησης του Fe_2O_3 . Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των θεϊκών ανιόντων πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του

ποσοστού της καταβυθιζόμενης γύψου συναρτήσει του χρόνου. Η γύψος καλύπτει τους κόκκους του αποβλήτου με αποτέλεσμα να καθυστερεί την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και να επηρεάζει τη διαλυτοποίηση των υπό εξέταση στοιχείων, όπως του Mn και του Fe (Doye & Duchesne, 2002). Η συγκέντρωση του Mn και των SO_4^{2-} ήταν κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για τη διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες. Αντιθέτως πάνω από τα όρια αυτά ήταν η συγκέντρωση Fe, Pb, Cu και Zn κυρίως στα δείγματα GLR2,5 και GLR10.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 2,5% ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.46-5.51)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 3% και 53% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 59,6% και 80,9% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 33%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 68%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 48,5%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση, η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη από το αρχικό απόβλητο κατά 25,9%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 49%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 36%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών σε ποσοστό 65,6%.

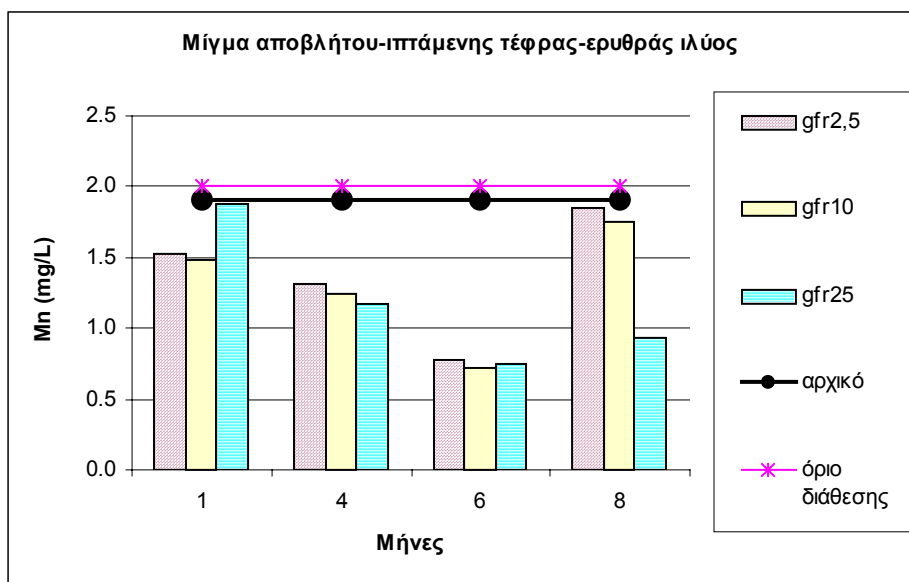
Ανάμιξη του αποβλήτου με 10% ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.46-5.51)

- Μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 8% και 53% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 61,9% και 85,9% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 40%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 77%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 26,8%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Fe μετά από περίοδο 8 μηνών η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη από το αρχικό απόβλητο σε ποσοστό 51%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 13,3%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 82%.

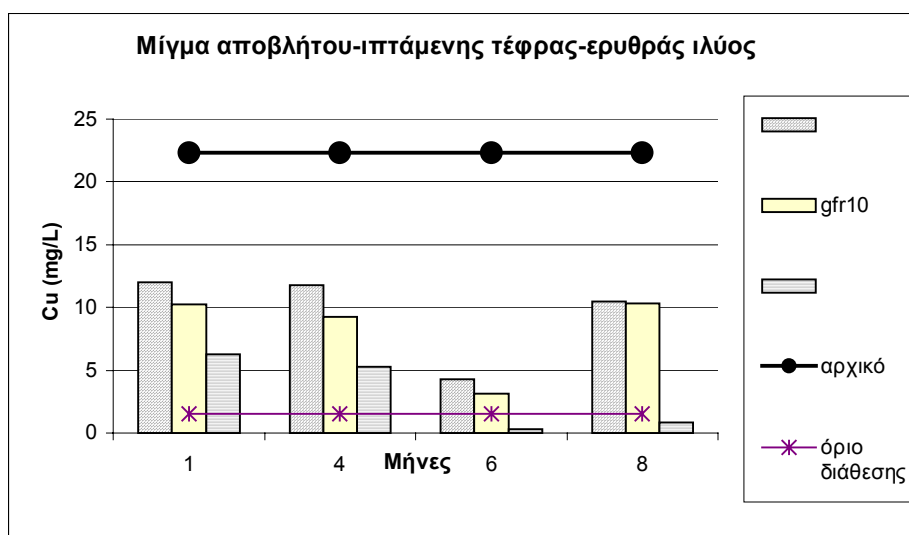
Ανάμιξη του αποβλήτου με 25% ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.46-5.51)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 50,9% και 96,2% αντίστοιχα. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 61% και 98% αντίστοιχα.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 88,3%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής του παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 93%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 35,4%.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Fe μετά από περίοδο 8 μηνών η οποία παρέμεινε μεγαλύτερη από το αρχικό απόβλητο κατά 35,6%.

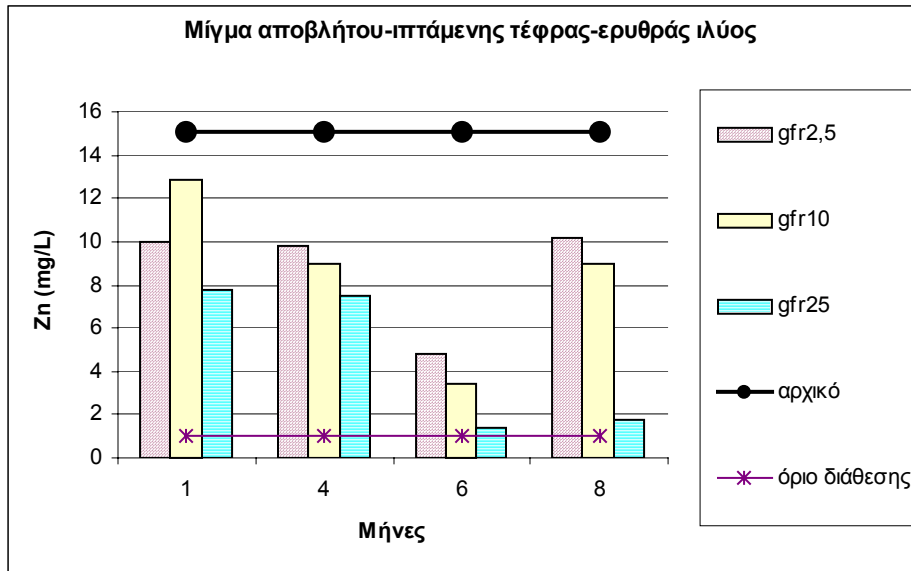
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 57,4%. Σημαντικότερη όμως μείωση της διαλυτοποίησής τους παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών κατά 86,6%.



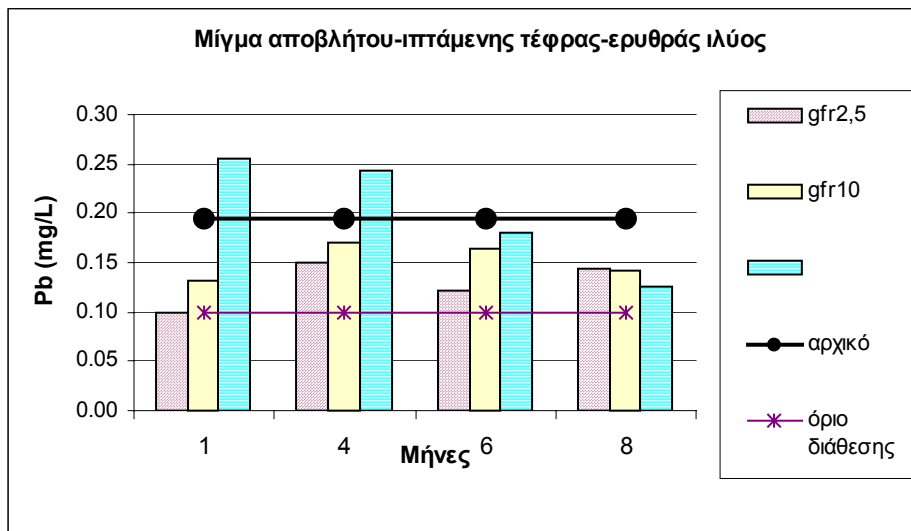
Σχήμα 5.46: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



Σχήμα 5.47: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



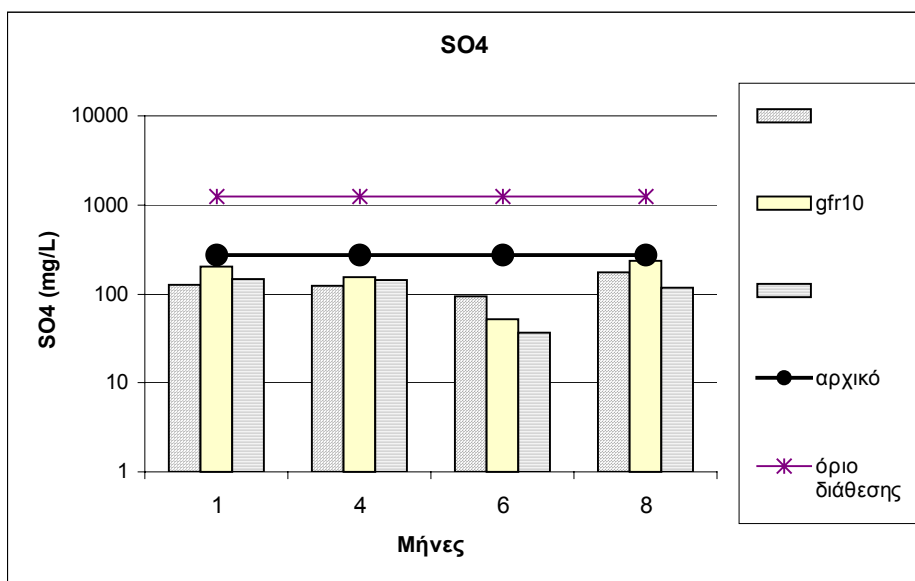
Σχήμα 5.48: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.49: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.50: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.51: Διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος τόσο περισσότερο μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων Cu, Zn και SO_4^{2-} . Αντιθέτως αυξάνει η διαλυτοποίηση του Pb και του Fe, ενώ του Mn δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn και SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 6 μηνών στο δείγμα GFR25. Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης του Pb παρατηρήθηκε από τον πρώτο μήνα στο δείγμα GFR2,5 και μετά από περίοδο 8 μηνών στο δείγμα GFR25.
- Η διαλυτοποίηση του Fe ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά τη διάρκεια του πειράματος. Μικρότερη διαλυτοποίησή του παρατηρήθηκε στο δείγμα GFR2,5 τον πρώτο μήνα.

Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων μετά από περίοδο 6 μηνών κυρίως οφείλεται στην αύξηση του pH, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των αδιάλυτων δευτερογενών ορυκτών τους. Στο δείγμα GFR2,5 το pH αυξήθηκε από 5,3 τον πρώτο μήνα σε 5,8 μετά από περίοδο 6 μηνών ενώ στο GFR25 αυξήθηκε από 5,5 σε 6,7 αντίστοιχα. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών, πιθανόν να οφείλεται στην τάση προσρόφησής τους στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Μετά από περίοδο 8 μηνών μειώθηκε το pH συγκριτικά με τον έκτο μήνα, με αποτέλεσμα την μερική απελευθέρωση των ιόντων Cu^{2+} και Mn^{2+} στο διάλυμα. Συγκεκριμένα στο δείγμα GFR2,5 μειώθηκε από 5,8 (τον έκτο μήνα) σε 5,3 μετά από περίοδο 8 μηνών και στο δείγμα GFR25 μειώθηκε από 6,7 σε 5,5 αντίστοιχα. Η μείωση αυτή του pH πιθανόν να οφείλεται στην εξάντληση των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα, γεγονός που επιβεβαιώνει την μείωση της δραστηριότητας κυρίως της ερυθράς ιλύος (Komnitsas et al., 2004). Είναι πιθανόν μετά από περίοδο 8 μηνών να υπερτερεί η αντίδραση της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (αντί της εξουδετέρωσης) κατά τα στάδια της οποίας παράγεται οξύτητα, με αποτέλεσμα την μερική αναδιάλυση δευτερογενών ορυκτών και την απελευθέρωση ιόντων των μετάλλων. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό

απόβλητο μετά από περίοδο 6 μηνών, πιθανόν να οφείλεται στην τάση που έχει να καταβυθίζεται ως $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και του Pb στην τάση του να σχηματίζει ένυδρα θειικά άλατα με τον Fe. Μετά από περίοδο 8 μηνών όμως αυξήθηκε η διαλυτοποίηση του Zn και Pb συγκριτικά με την διαλυτοποίησή τους τον έκτο μήνα, κυρίως λόγω της μείωσης του pH. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Fe πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού των αδιάλυτων οξυυδροξειδίων του (Somot et al., 2002). Η αύξηση της διαλυτοποίησής του σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ, λόγω μερικής διαλυτοποίησης του Fe_2O_3 . Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού γύψου ή ετρινγκίτη. Η αύξηση της διαλυτοποίησής τους μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στη μερική διαλυτοποίηση της γύψου ή του ετρινγκίτη στις πειραματικές συνθήκες. Η διαλυτοποίηση του ετρινγκίτη πιθανόν να προκαλεί την απελευθέρωση ορισμένων ιόντων που έχουν την τάση να δεσμεύονται στην δομή του όπως Pb και Mn. Η συγκέντρωση των στοιχείων Fe, Pb, Zn και Cu (με εξαίρεση την συγκέντρωσή του στο δείγμα GFR25 μετά από περίοδο 6 και 8 μηνών) ήταν πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια της ελληνικής νομοθεσίας, για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες. Επιπλέον είναι πιθανόν να λαμβάνει χώρα κάλυψη των κόκκων του σιδηροπυρίτη από την σχηματιζόμενη γύψο, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η οξείδωσή του και να μην παρατηρείται αύξηση της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων σε σχέση με το αρχικό απόβλητο.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 2% ασβεστολιθική σκόνη-ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.52-5.57)

- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 39%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 93%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε περισσότερη διαλυτοποίησή του η οποία παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 85%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 83,8%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε

μεγαλύτερη διαλυτοποίησή του η οποία παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 60%.

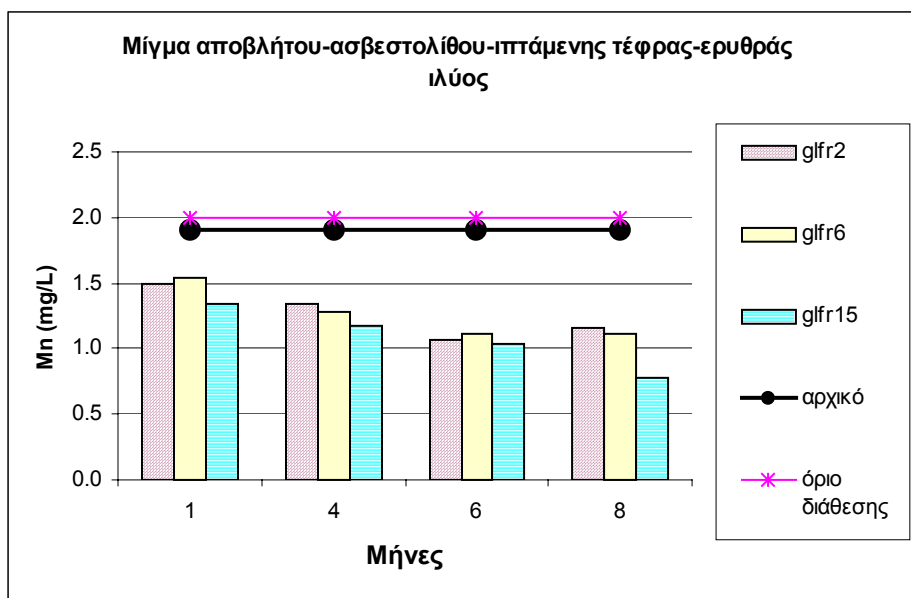
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 18%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 150%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίησή του η οποία παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 49%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 59%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 6% ασβεστολιθική σκόνη-ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.52-5.57)

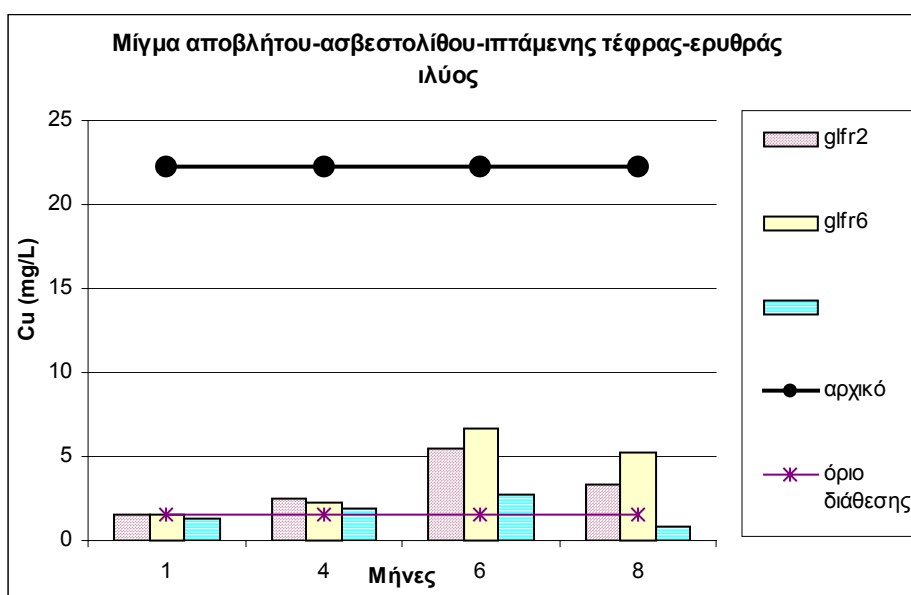
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 41,4%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Cu και του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 94% και 72,8% αντίστοιχα. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίησή τους η οποία παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 76,7% και 64,6% αντίστοιχα.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 11%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 148,8%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μικρότερη διαλυτοποίησή του, η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 62%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 64,8%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.

Ανάμιξη του αποβλήτου με 15% ασβεστολιθική σκόνη-ιπτάμενη τέφρα-ερυθρά ιλύ προκαλεί (σχήματα 5.52-5.57)

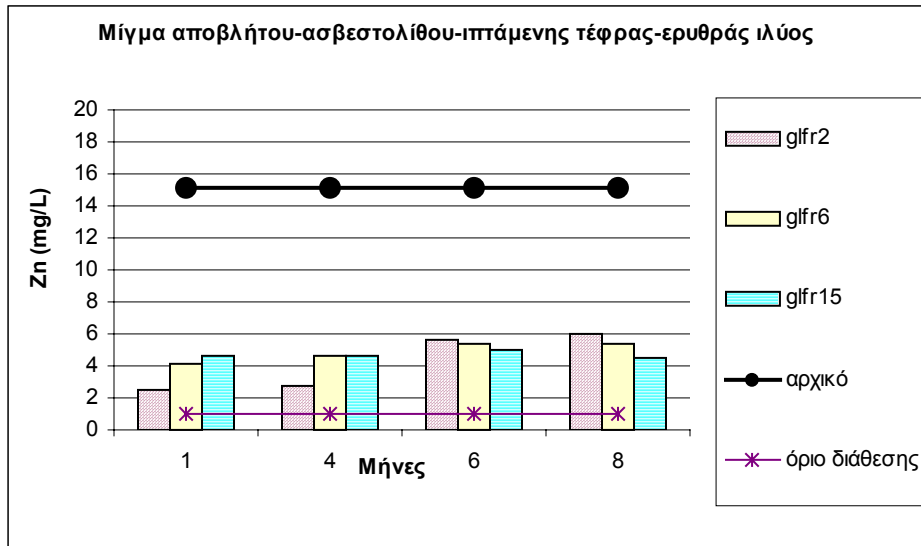
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Mn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 59%.
- Σημαντική μείωση της διαλυτοποίησης του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 94%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίησή του μετά από περίοδο 6 μηνών η οποία όμως παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο.
- Μείωση της διαλυτοποίησης του Zn σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 69,6%, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.
- Σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο μετά από περίοδο 8 μηνών κατά 74,7%.
- Αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 170%. Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησής του η οποία όμως παρέμεινε μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κατά 82%.
- Μείωση της διαλυτοποίησης των SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα σε ποσοστό 60%, η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από περίοδο 8 μηνών.



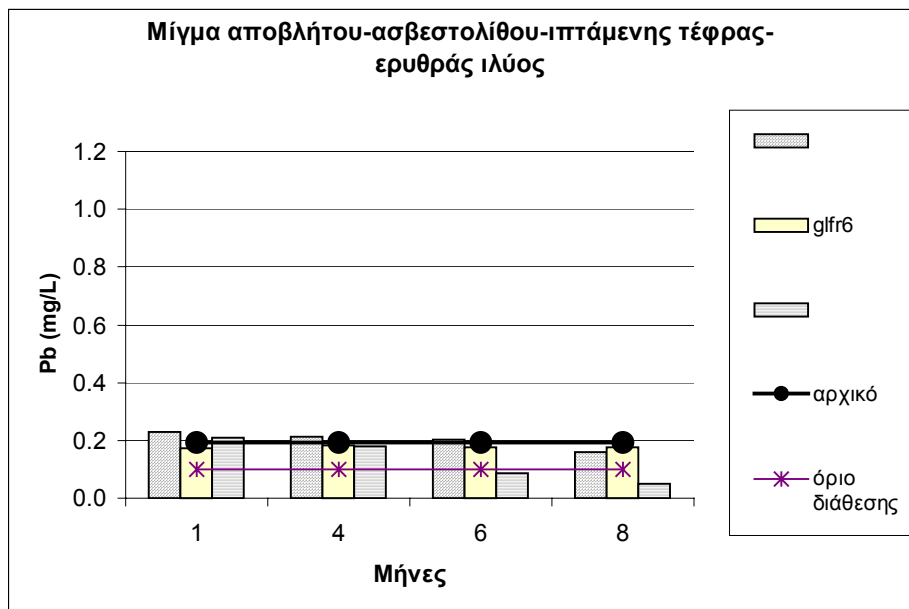
Σχήμα 5.52: Διαλυτοποίηση Mn σε mg/L



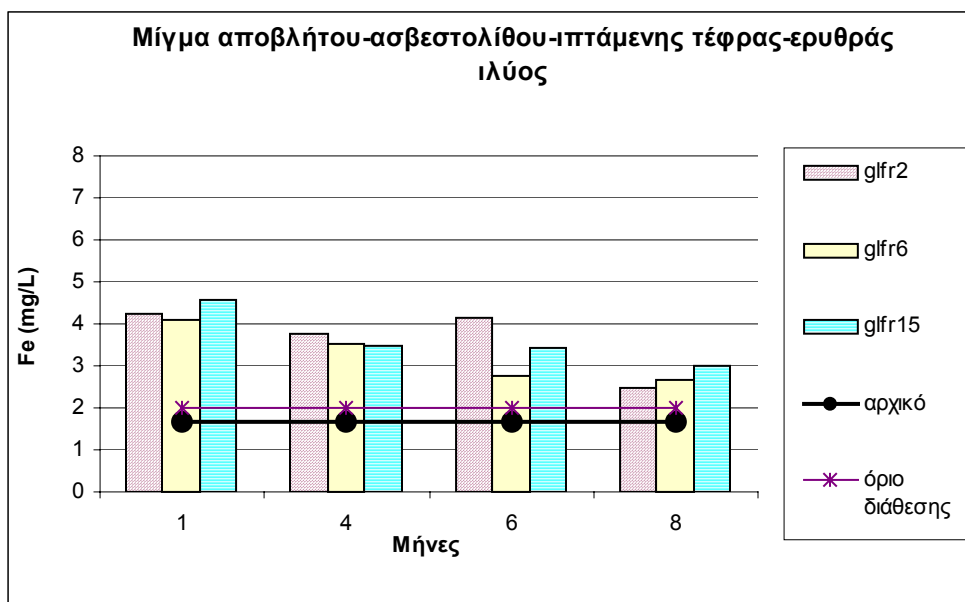
Σχήμα 5.53: Διαλυτοποίηση Cu σε mg/L



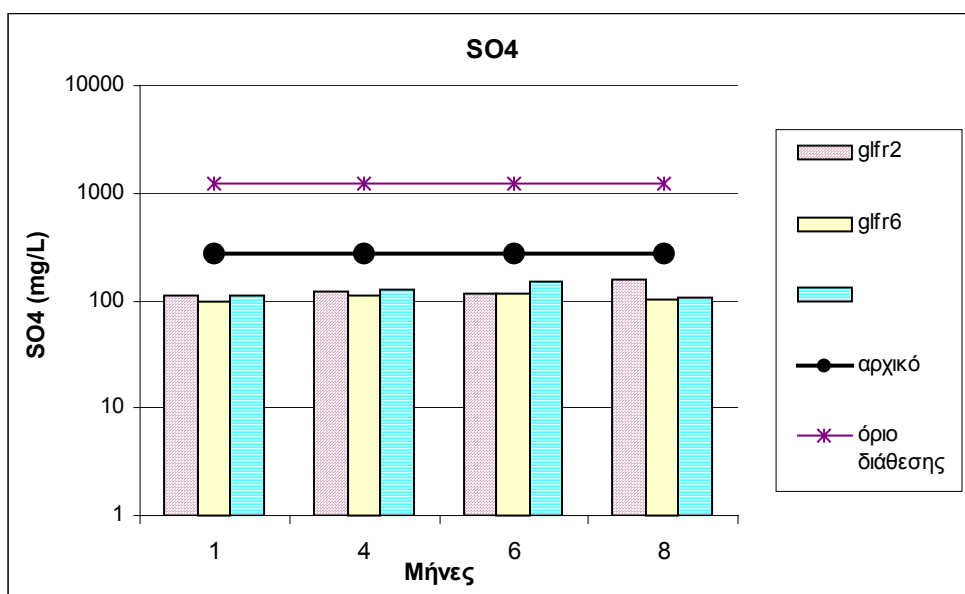
Σχήμα 5.54: Διαλυτοποίηση Zn σε mg/L



Σχήμα 5.55: Διαλυτοποίηση Pb σε mg/L



Σχήμα 5.56: Διαλυτοποίηση Fe σε mg/L



Σχήμα 5.57: Διαλυτοποίηση θεϊκών ανιόντων σε mg/L

Σύνοψη-συμπεράσματα

- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας, της ασβεστολιθικής σκόνης και της ερυθράς ιλύος τόσο περισσότερο μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων Cu, Pb, Zn και Mn ενώ η διαλυτοποίηση του Fe αυξάνει και των SO_4^{2-} δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα.
- Η μεγαλύτερη μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu και Pb σε σχέση με το αρχικό απόβλητο παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 8 μηνών στο δείγμα GLFR15. Ομοίως μείωση της διαλυτοποίησης του Zn και των SO_4^{2-} παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 1 μήνα στο δείγμα GLFR2 και GLFR6 αντίστοιχα. Η μικρότερη διαλυτοποίηση του Fe παρατηρήθηκε μετά από περίοδο 8 μηνών στο δείγμα GLFR2.

Μετά από περίοδο 8 μηνών το pH αυξήθηκε στο δείγμα GLFR2 από 5,7 (τον πρώτο μήνα) σε 6,1 ενώ στο δείγμα GLFR15 παρέμεινε σταθερό με τιμή $\text{pH}=6,8$. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Mn και του Cu σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα πιθανόν να οφείλεται στην τάση που έχουν να προσροφούνται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου υδροξειδίου και οξυυδροξειδίου του Fe^{3+} . Εφόσον το pH παρέμεινε περίπου σταθερό αυξήθηκε το ποσοστό των δευτερογενών αδιάλυτων ορυκτών που σχηματίζονται. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Zn από τον πρώτο μήνα, πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθισή του ως $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ή στην τάση προσρόφησής του στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Η σταδιακή μείωση της διαλυτοποίησης του Pb πιθανόν να οφείλεται στην τάση του να σχηματίζει ένυδρα θειϊκά άλατα με τον Fe (παράγραφος 3.3.2.4). Μετά από περίοδο 8 μηνών παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του χαλκού και του ψευδαργύρου συγκριτικά με τον πρώτο μήνα, αλλά η διαλυτοποίησή τους παρέμεινε μικρότερη σε σχέση με το αρχικό απόβλητο. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στη μείωση της δραστηριότητας των αλκαλικών πρόσθετων, λόγω εξάντλησης των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα ή λόγω επικάλυψης του ασβεστίτη από τα αδιάλυτα δευτερογενή ορυκτά (Komnitsas et al., 2004). Συνεπώς η απελευθέρωση των ιόντων Cu^{2+} και Zn^{2+} πιθανόν να οφείλεται στη μερική αναδιάλυση των άμορφων οξυυδροξειδίων ή

στην αποδέσμευσή τους από την επιφάνεια δευτερογενών ορυκτών όπως ο γκαιτίτης μετά από περίοδο 8 μηνών. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe σε σχέση με το αρχικό απόβλητο κυρίως οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ (λόγω μερικής διαλυτοποίησης του Fe_2O_3) ενώ η σταδιακή μείωσή της μετά από περίοδο 8 μηνών πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση των αδιάλυτων οξυδροξειδίων και θειικών αλάτων του. Η μείωση της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων σε σχέση με το αρχικό απόβλητο από τον πρώτο μήνα πιθανόν να οφείλεται στην καταβύθιση γύψου ή ετρινγκίτη. Τα τελευταία ορυκτά πιθανόν να παραμένουν σταθερά συναρτήσει του χρόνου. Η γύψος έχει καλύψει μερικώς τους κόκκους του αποβλήτου με αποτέλεσμα να υπάρχει μείωση της διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων. Η συγκέντρωση όλων των στοιχείων μετά από περίοδο 8 μηνών, με εξαίρεση τον Zn και τον Fe, ήταν κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες.

5.4 Μεταβολή βιοδιαθεσιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Στον πίνακα 5.6 παρατίθενται τα αποτελέσματα (mg/L) της δοκιμής βιοδιαθεσιμότητας των δύο πρώτων κλασμάτων των υπό εξέταση στοιχείων στο δείγμα GL50 μετά από περίοδο γήρανσης 1 και 4 μηνών. Η ένδειξη BDL (below detection limit) σημαίνει κάτω από το όριο ανίχνευσης. Ιδιαίτερα αυξημένη ήταν η συγκέντρωση του Mn, του Zn και του Cu στο δεύτερο κλάσμα, το ανθρακικό, μετά από περίοδο γήρανσης 4 μηνών. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι αυξάνεται το ποσοστό των δευτερογενών ανθρακικών ενώσεων των παραπάνω μετάλλων που πιθανόν καταβυθίζονται, όπως μαλαχίτης $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, αζουρίτης $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (Τριανταφυλλίδης, 2002), σμισθονίτης ZnCO_3 και ροδοχρωσίτης MnCO_3 .

Πίνακας 5.6: Βιοδιαθέσιμα κλάσματα στο δείγμα απόβλητο-ασβεστολιθική σκόνη

	Δείγμα GL50			
	1 ^ο κλάσμα (mg/L)		2 ^ο κλάσμα (mg/L)	
	1 μήνας	4 μήνες	1 μήνας	4 μήνες
Fe	0.35	BDL	0.27	1.83
Cu	0.42	0.51	13.8	12.98
Zn	0.55	1.86	6.3	7.7
Mn	0.31	7.875	0.54	0.9
Al	BDL	BDL	BDL	BDL
Pb	BDL	BDL	BDL	BDL

Στο δείγμα GF50 (πίνακας 5.7), τα στοιχεία Mn και Fe εκχυλίζονται από το πρώτο στάδιο μετά από χρόνο γήρανσης 4 μηνών αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλίζονται στο δεύτερο στάδιο. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ένα ποσοστό τους συγκρατείται με μηχανισμούς ιοντοεναλλαγής, αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό τους βρίσκεται κυρίως υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων (Κομνίτσας, 2002). Ειδικά το Al εκχυλίζεται μόνο στο δεύτερο στάδιο, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην μερική διαλυτοποίηση πρωτογενών αργιλοπυριτικών ορυκτών αλλά κυρίως δευτερογενών ορυκτών, όπως ο ετρινγκίτης. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Pb στο δεύτερο στάδιο, δείχνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του έχει την τάση να καταβυθίζεται ως ανθρακικές ενώσεις όπως ο κερουσίτης $PbCO_3$. Το ανθρακικό κλάσμα όλων των υπό εξέταση στοιχείων είναι πολύ μεγαλύτερο μετά από περίοδο 4 μηνών συγκριτικά με το αντίστοιχο μετά από ένα μήνα. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού των ανθρακικών ενώσεων των μετάλλων σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Πίνακας 5.7: Βιοδιαθέσιμα κλάσματα στο δείγμα απόβλητο-ιπτάμενη τέφρα

Δείγμα GF50				
	1^ο κλάσμα (mg/L)		2^ο κλάσμα (mg/L)	
	1 μήνας	4 μήνες	1 μήνας	4 μήνες
Fe	BDL	0.25	25.12	121.4
Cu	BDL	BDL	19.8	24.88
Zn	BDL	0.12	10.9	15.2
Mn	BDL	0.13	1.56	3.38
Al	BDL	BDL	49.39	113.2
Pb	BDL	BDL	BDL	2.21

Στο δείγμα GR50 (πίνακας 5.8) μετά από περίοδο 1 μήνα, ο Cu, ο Zn και το Mn εκχυλίζονται από το πρώτο στάδιο, ενώ το Al και ο Fe κυρίως στο δεύτερο στάδιο. Στο αντίστοιχο δείγμα διαπιστώθηκε μετά από περίοδο γήρανσης 4 μηνών, αύξηση της διαλυτοποίησης των Al, Mn, Zn και Cu στο ανθρακικό κλάσμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό του Mn εκχυλίζεται στο δεύτερο στάδιο. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται με τη μορφή ανθρακικών ενώσεων του. Το ίδιο ισχύει για το χαλκό και τον ψευδάργυρο. Η αύξηση της διαλυτοποίησης του Al στο δεύτερο κλάσμα, πιθανόν να οφείλεται στην μερική διαλυτοποίηση του καολινίτη, του διασπόρου και ίσως στην αναδιάλυση του καταβυθιζόμενου γιββσίτη, ενώ η αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe πιθανόν να οφείλεται στην εκχύλισή του από την ερυθρά ιλύ λόγω μερικής διαλυτοποίησης του Fe_2O_3 .

Πίνακας 5.8: Βιοδιαθέσιμα κλάσματα στο δείγμα με 50% απόβλητο-ερυθρά ιλύ

ΔΕΙΓΜΑ GF50				
	1^ο κλάσμα (mg/L)		2^ο κλάσμα (mg/L)	
	1 μήνας	4 μήνες	1 μήνας	4 μήνες
Fe	1.67	0.38	3.76	7.02
Cu	0.30	0.24	16.81	12.15
Zn	0.11	0.22	7.80	7.40
Mn	0.24	0.21	1.14	1.40
Al	BDL	BDL	101.01	158.40
Pb	BDL	BDL	BDL	BDL

5.5 Μεταβολή της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη και του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει του χρόνου

Με τη δοκιμή θλίψης των υπό εξέταση δειγμάτων (κεφάλαιο 4) μετά από περίοδο γήρανσης 1, 4 και 6 μηνών, προέκυψαν τα αποτελέσματα της αντοχής σ και του μέτρου ελαστικότητας E , τα οποία παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 5.9: Αντοχή των δειγμάτων μετά από χρόνο γήρανσης 1, 4 και 6 μηνών

σ (MPa)			
Δείγματα	1 μήνας	4 μήνες	6 μήνες
GL20	0,4	0,1	0,04
GL50	-	-	0,13
GR20	0,2	0,4	0,4
GR50	0,72	0,6	0,45
GF20	0,97	0,6	0,3
GF50	2,05	-	0,9

Πίνακας 5.10: Μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων μετά από χρόνο γήρανσης 1, 4 και 6 μηνών

E (MPa)			
Δείγματα	1 μήνας	4 μήνες	6 μήνες
GL20	56,2	9	4,3
GL50	-	-	8,8
GR20	120,4	29,4	28,7
GR50	74,7	56,7	25,8
GF20	192,9	113,8	41,3
GF50	437,6	-	52,4

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της σ μετά από περίοδο 1 μήνα διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού ιπτάμενης τέφρας (50%) αυξήθηκε η αντοχή του δείγματος κατά 52,6% (από 0.97 σε 2MPa) ενώ με την αύξηση του ποσοστού ερυθράς ιλύος αυξήθηκε η αντοχή του δείγματος κατά 72,2% (δηλαδή από 0.2 σε 0.7MPa). Η αύξηση της αντοχής των τροποποιημένων δειγμάτων στα αρχικά στάδια στερεοποίησης, οφείλεται στη δημιουργία δευτερογενών ορυκτών όπως ετρινγκίτη, γύψος, γιαροσίτη και πιθανόν άμορφων θειϊκών αλάτων του σιδήρου (Giere, 2003). Η παρουσία των δευτερογενών αυτών ορυκτών, μειώνει τη διαπερατότητα του αποβλήτου, διότι τα τελευταία πληρώνουν τα κενά των πόρων (Blowes et al, 1991). Διαπιστώθηκε επίσης ότι το δείγμα με τις μεγαλύτερες τιμές σ και E μετά από περίοδο 1 μήνα ήταν το GF50 με τιμή 2,05 MPa και 437.6 MPa αντίστοιχα ενώ το δείγμα με τη μικρότερη τιμή αντοχής ήταν το GR20, με $\sigma=0,2$ MPa.

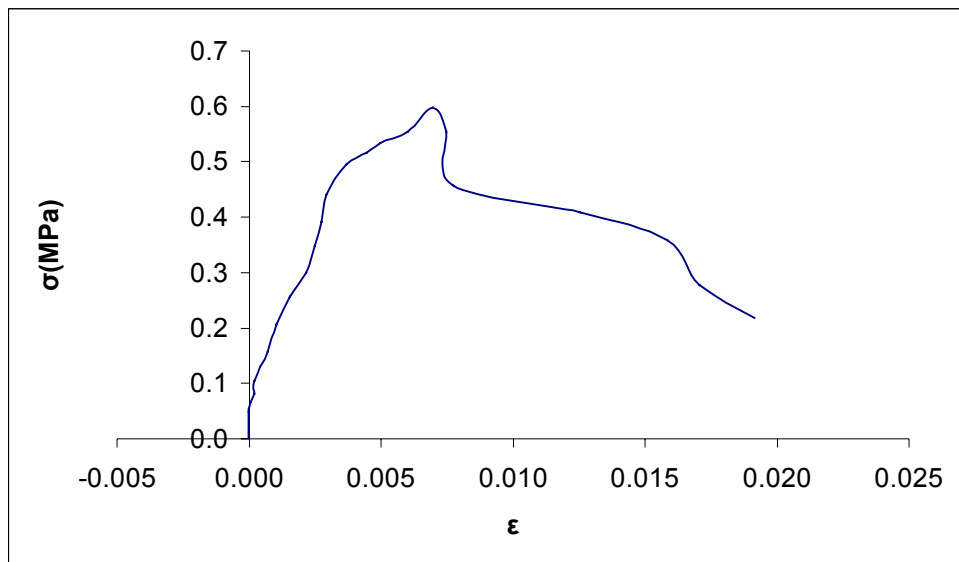
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 5.9 διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα με τη μεγαλύτερη αντοχή μετά από περίοδο 4 μηνών ήταν τα GF20 (σχήμα 5.58) και GR50 με τιμή 0,6MPa αντίστοιχα. Ομοίως μετά από χρόνο γήρανσης 6 μηνών το δείγμα GF50 είχε τη μεγαλύτερη τιμή αντοχής η οποία ήταν 0,9MPa (σχήμα 5.60). Συγκριτικά με τα αποτελέσματα αντοχής μετά από περίοδο 1 μήνα διαπιστώθηκε μείωση της αντοχής των υπό εξέταση τροποποιημένων δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο. Παράλληλα μειώθηκε και το μέτρο ελαστικότητάς τους.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες τόσο η γύψος όσο και ο ετρινγκίτης μπορούν να καθυστερήσουν την χημική σταθεροποίηση και να προκαλέσουν διόγκωση του στερεοποιημένου δείγματος. Το γεγονός αυτό μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των αρχικών μηχανικών ιδιοτήτων των τροποποιημένων δειγμάτων και δημιουργία ρωγματώσεων (Dermatas & Meng, 2003). Έχει όμως διαπιστωθεί ότι η παρουσία ανυδρίτη στο συνδετικό υλικό, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό μιας μορφής ετρινγκίτη που δεν διογκώνεται (Cioffi et al., 2002). Επιπλέον συχνά όταν το ποσοστό του Al_2O_3 είναι μεγαλύτερο από το ποσοστό των SO_4^{2-} στο στερεό δείγμα, τότε είναι πιθανόν ο ετρινγκίτης να μετατρέπεται σε μονοθειϊκό ένυδρο προϊόν (monosulfate hydrate). Τα μονοθειϊκά όμως ένυδρα προϊόντα έχουν διαφορετική δομή από τον ετρινγκίτη με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντοχή των δειγμάτων. Προϊόντα όμως όπως τα ασβεσταργιλοθειϊκά ένυδρα (calcium aluminum

sulfate hydrate products) αναγνωρίζονται με ορυκτολογική ανάλυση ως ετρινγκίτης ακόμη και αν είναι μονοθειϊκά, διότι έχουν πανομοιότυπα ακτινοδιαγράμματα. Σύμφωνα με ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, ο ετρινγκίτης υπό μορφή βελόνων έχει μεγαλύτερη αντοχή από τον ετρινγκίτη που είναι φακοειδής (Dermatas & Meng, 2003).

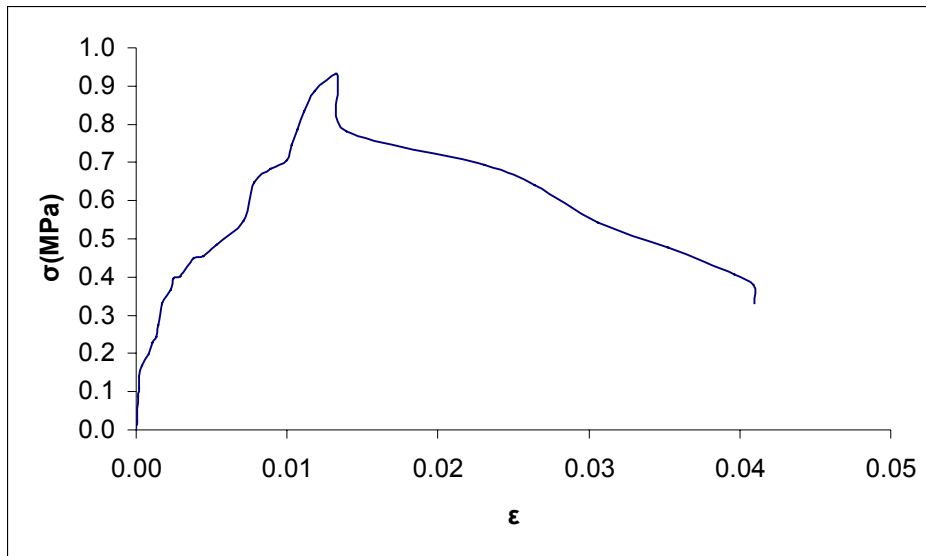
Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες η απουσία των ένυδρων προϊόντων και η παρουσία μεγάλου ποσοστού άμορφων φάσεων σχετίζεται με χαμηλή τιμή αντοχής (CASSST, 2003). Σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση των αρχικών ιδιοτήτων των στερεοποιημένων δειγμάτων έχουν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του συνδετικού υλικού και του νερού των πόρων του αποβλήτου. Συχνά παρεμποδίζεται η ενυδάτωση του αποβλήτου λόγω του ότι οι κόκκοι του καλύπτονται από τις νέες φάσεις που σχηματίζονται όπως οξείδια, υδροξείδια, ένυδρα θειϊκά άλατα ή άλλες φάσεις όπως $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fitch & Cheeseman, 2003).

Στο σχήμα 5.58 φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή αντοχής στο δείγμα με 20% ιπτάμενη τέφρα είναι περίπου 0,6MPa μετά από περίοδο 4 μηνών ενώ μετά από περίοδο 1 μήνα ήταν 0,97 MPa.

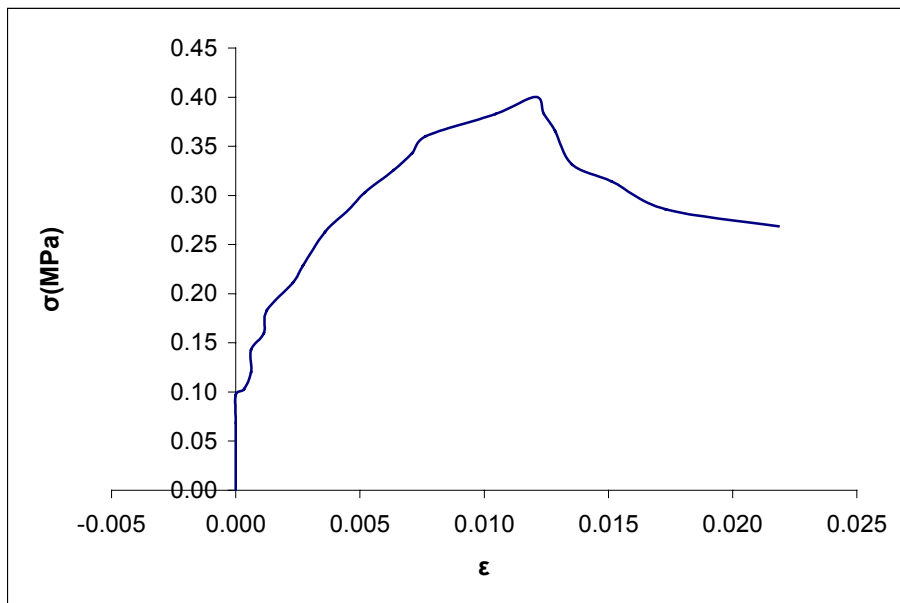


Σχήμα 5.58: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GF20 μετά από 4 μήνες

Στο σχήμα 5.59 φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή αντοχής στο δείγμα με 50% ιπτάμενη τέφρα γίνεται 0,9 MPa μετά από περίοδο 6 μηνών. Ενώ στο σχήμα 5.60 φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή αντοχής στο δείγμα με 20% ερυθρά ιλύ είναι 0,4 MPa μετά από περίοδο 4 μηνών.



Σχήμα 5.59: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GF50 μετά από 6 μήνες



Σχήμα 5.60: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GR20 μετά από 4 μήνες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της τοξικότητας των τροποποιημένων αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου, διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σταθεροποίησης-στερεοποίησης των μικτών θειούχων αποβλήτων, με εξαίρεση τον Fe και τον Pb. Παρατηρήθηκε εκλεκτική μείωση της διαλυτοποίησης των στοιχείων Mn, Cu, Zn και SO_4^{2-} σε σχέση με το αρχικό απόβλητο, μετά από περίοδο γήρανσης 8 μηνών, ενώ αντιθέτως διαπιστώθηκε σε πολλές περιπτώσεις αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe και του Pb. Η μείωση της διαλυτοποίησης των υπό εξέταση στοιχείων οφείλεται κυρίως στην κάλυψη των κόκκων του αποβλήτου από γύψο με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η περαιτέρω οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Doye & Duchesne, 2003). Σε γενικές γραμμές το pH των τροποποιημένων δειγμάτων αυξήθηκε ελαφρά ή παρέμεινε σχεδόν στα ίδια επίπεδα μετά από περίοδο 8 μηνών και σε ελάχιστες περιπτώσεις μειώθηκε. Με προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού αλκαλικών υλικών στο απόβλητο αυξήθηκε το αρχικό pH, με αποτέλεσμα να ευνοείται η απομάκρυνση των υπό εξέταση στοιχείων με μηχανισμούς καταβύθισης (κυρίως ως αδιάλυτα οξείδια, υδροξείδια, όξυυδροξείδια, θειικά άλατα και ίσως ανθρακικά ορυκτά) και απορρόφησης. Ακόμη και με μικρό ποσοστό των αλκαλικών πρόσθετων διαπιστώθηκε μείωση της διαλυτοποίησης ορισμένων μετάλλων.

Χαλκός

Η διαλυτοποίηση του Cu μειώθηκε σημαντικά στα δείγματα GL50, GF50, GLF25, GLR25 και GLFR15 μετά από περίοδο 8 μηνών. Ομοίως στα δείγματα GFR25 και GR50 μετά από περίοδο 6 μηνών. Η μείωση της διαλυτοποίησής του κυρίως οφείλεται σε διεργασίες προσρόφησης του στην επιφάνεια όξυυδροξειδίων του Fe, του Mn και των αργλικών ορυκτών όπως του γιββσίτη.

Ψευδάργυρος

Όμοια με τον χαλκό, η διαλυτοποίηση του Zn μειώθηκε σημαντικά στα δείγματα GL50, GR50, GF50, GLF25, GLR25, GFR25 και GLFR15. Η μείωση της διαλυτοποίησης του Zn πιθανόν να οφείλεται στην τάση του να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη ή να καταβυθίζεται με τη μορφή $Zn(OH)_2$.

Μαγγάνιο

Η διαλυτοποίηση του Mn μειώθηκε σημαντικά στα δείγματα GL50, GF50 και GLFR15 μετά από περίοδο 8 μηνών. Ομοίως μειώθηκε στα δείγματα GFR25, GR50, GLR25 και GLF25 μετά από περίοδο 6 μηνών. Η μείωση της διαλυτοποίησής του πιθανόν να οφείλεται στην τάση του να προσροφάται στην επιφάνεια των καταβυθιζόμενων γκαιτίτη, φερριδρίτη και γιββσίτη και ίσως στην ενσωμάτωσή του στην δομή του ετρινγκίτη.

Μόλυβδος

Η διαλυτοποίηση του Pb μειώθηκε σημαντικά κυρίως στα δείγματα GLF25, GLR25, GFR25 και GLFR15 μετά από περίοδο 8 μηνών. Επιπλέον μειώθηκε σημαντικά στα δείγματα GL50, GR5 και GF5 μετά από περίοδο 1 μήνα. Η μείωση της διαλυτοποίησής του πιθανόν να οφείλεται στην τάση του να προσροφάται στην επιφάνεια του καταβυθιζόμενου γκαιτίτη ή να καταβυθίζεται σχηματίζοντας ένυδρα θειϊκά άλατα με τον Fe. Επιπλέον η μείωση της διαλυτοποίησης του Pb ίσως να οφείλεται και στην ενσωμάτωσή του στην δομή του ετρινγκίτη.

Σίδηρος

Η διαλυτοποίηση του Fe μειώθηκε στο δείγμα GR5 μετά από περίοδο 1 μήνα και στο GLF25 μετά από περίοδο 8 μηνών, ενώ στα υπόλοιπα αυξήθηκε σταδιακά. Η μείωση της διαλυτοποίησης του σιδήρου κυρίως οφείλεται στην καταβύθισή του με τη μορφή υδροξειδίων του τρισθενή σιδήρου και οξυυδροξειδίων του. Επιπλέον οφείλεται στην

καταβύθισή του με την μορφή ένυδρων θειϊκών αλάτων του όπως του γιαροσίτη και ίσως στην ενσωμάτωσή του στη δομή του ετρινγκίτη.

Θειϊκά ανιόντα

Η διαλυτοποίηση των SO_4^{2-} μειώθηκε σημαντικά κυρίως στα δείγματα GR50, GLF10, GLR25 και GFR25 μετά από περίοδο 6 μηνών. Ομοίως παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της διαλυτοποίησής τους στο δείγμα GL20 μετά από περίοδο 8 μηνών και GLFR6 μετά από περίοδο 1 μήνα. Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στον σχηματισμό γύψου, ετρινγκίτη και ένυδρων αλάτων του σιδήρου (όπως ο γιαροσίτης) και του Al.

Σύμφωνα με τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας μετά από περίοδο 1 μήνα διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία Cu, Zn και Fe εκχυλίζονται από το πρώτο στάδιο, αλλά ιδιαίτερα αυξημένο ήταν το ανθρακικό τους κλάσμα. Το Mn όμως συγκριτικά με τα προηγούμενα μέταλλα είχε αυξημένο το πρώτο κλάσμα, το υδατοδιαλυτό. Συνεπώς τα στοιχεία Cu, Zn και Fe έχουν την τάση να σχηματίζουν ανθρακικές ενώσεις, ενώ το Mn συγκρατείται κυρίως με μηχανισμούς ιοντοεναλλαγής. Με την αύξηση του ποσοστού των αλκαλικών πρόσθετων (50%) μειώθηκε το ποσοστό των υπό εξέταση στοιχείων και στα δύο κλάσματα (με εξαίρεση το δείγμα GR50, στο οποίο αυξήθηκε το ποσοστό τους στο δεύτερο κλάσμα). Συνεπώς με την αύξηση του ποσοστού αλκαλικών υλικών πιθανόν αυξάνεται το ποσοστό των δευτερογενών καταβυθιζόμενων ορυκτών των υπό εξέταση στοιχείων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των βιοδιαθέσιμων κλασμάτων των υπό εξέταση μετάλλων, μετά από περίοδο γήρανσης 4 μηνών, διαπιστώθηκε ότι αυξήθηκε το δεύτερο κλάσμα, το ανθρακικό. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η συγκέντρωση των στοιχείων στο διάλυμα ελέγχεται κυρίως από τις ανθρακικές ενώσεις τους, που πιθανόν καταβυθίζονται δευτερογενώς, όπως μαλαχίτης, αζουρίτης, σμισθονίτης, ροδοχρωσίτης και κερουσίτης.

Επιπλέον σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής μονοαξονικής θλίψης στα υπό εξέταση δείγματα, διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού των αλκαλικών πρόσθετων και ιδιαίτερα της ιπτάμενης τέφρας, αυξάνεται η αντοχή των στερεοποιημένων δειγμάτων μετά από περίοδο ενός μήνα. Αλλά με τη πάροδο του χρόνου τόσο η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη όσο και το μέτρο ελαστικότητάς τους μειώνονται. Το γεγονός αυτό (σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα τοξικότητας) πιθανόν

να οφείλεται στην μερική διαλυτοποίηση της γύψου και του ετρινγκίτη μετά από περίοδο 6 μηνών. Επιπλέον η παρουσία της γύψου και του ετρινγκίτη δεν συνοδεύεται πάντα από ενίσχυση της μηχανικής αντοχής. Πιθανόν η διόγκωση που προκαλούν τα ορυκτά αυτά στα στερεοποιημένα δείγματα οδηγεί σε μείωση της μηχανικής αντοχής τους.

Βιβλιογραφία

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Αγιουτάντης Ζ., (2002) **Στοιχεία Γεωμηχανικής, «Μηχανική Πετρωμάτων»** Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.
- Δημητρούλα Μ., Γερούκη Φ., Φώσκολος Α., (1997). **“Ορυκτολογική και Γεωχημική μελέτη της Ιπτάμενης Τέφρας των ΑΗΣ Κοζάνης-Πτολεμαΐδος”**. *Χρήσης της Ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές*, Υπουργείο Ανάπτυξης, Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας. Κέντρο Τεχνολογίας κι Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων. Εκδόσεις ΚΤΕΣΚ Τόμος Β. Κοζάνη, σελ. 144-156.
- Καλλίθρακας Ν., (1993). **“Φθορισμομετρία ακτίνων-Χ”**. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κομνίτσας Κ., (2002). **“Περιβαλλοντική Διαχείριση στη Βιομηχανία Μικτών Θειούχων”**. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κωστάκης Γ., (1999). **“Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων”**. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Περδικάτσης Β., (2002) **“Φασματομετρία ακτίνων-Χ”**. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Σαπουντζής Η.Σ. και Χριστοφίδης Γ.Θ., (1985) **«Ορυκτοδιαγνωστική»**. University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Σταμπολιάδης Η. (2001). **“Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων”**. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Τριανταφυλλίδης Σ. (2002). «Περιβαλλοντική μελέτη περιοχής μεταλλείου και εργοστασίου εμπλουτισμού Αγίου Φιλίππου Κίρκης». Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Τύπου Γ. (2002). «Μελέτη των υδατοδιαλυτών βαρέων και τοξικών μετάλλων σε αναπλασθέντα και καλλιεργούμενα εδάφη των ανθρακωρυχείων της ευρύτερης περιοχής Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Επίδραση στους καρπούς.» Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Allisson, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J., (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, **“A geochemical assessment model for environmental systems, Version 3.0”** User’s Manual, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021, Athens, Georgia, 30605, 92p.
- Amos, P.W. and Younger, P.L., (2003). **“Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate”**, *Water Research* 37 (1), pp. 108-120.
- Anonymous **“The science of acid mine drainage and passive treatment”**. http://www.dep.state.pa.us/dep/depute/minres/bamr/amd/science_of_amd.htm.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L., (1990). **“The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulphide tailings”**. *Appl. Geochem.* vol 5, pp. 327-346.
- Cioffi R., Lavorgna L., Santoro L., (2002). **“Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge.”** *Journal of Hazardous materials, Vol B* 29, pp.165-175.
- Clarke L. B., (1995). **“Coal Mining and water quality”** IEACR/800, London.

- Dermatas D. and Meng X., (2003). **“Utilisation of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils”**. *Engineering Geology*, vol. 70, pp. 377-394.
- Dragonaki S., Diamantopoulos E., Vamvouka D., Lahaniatis M., (1998). **“Leaching behaviour of lignite fly ash”**. *Journal of Environmental Science and Health. Part a: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. Vol 33 (2)*, pp. 237-48.
- Doye I. and Duchesne J., (2003). **“Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching test”**. *Applied Geochemistry*, vol. 18, pp. 1197-1213.
- Draft for **Construction Aspects of Stabilisation/Solidification for the Treatment of contaminated Soils**. CASSST codes and Standards for Stabilisation/Solidification Technology, 2003.
- European Commission, (2002). **“Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste Rock in Mining Activities”**. Draft Reference document. pp 53-76, European IPPC Bureau, Seville.
- Fergusson, J. E., (1990) **«The heavy elements : chemistry, environmental impact and health effects»**. Pergamon Press, Oxford, England.
- Fitch J.R. & Cheeseman C.R., (2003). **“Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilized/solidified industrial waste”**. *Journal of Hazardous materials, Vol. A101*, pp. 239-255.
- Giere R., Sidenko N.V., Lazareva E.V., (2003). **“The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia)”**. *Applied Geochemistry*, vol 18, pp.1347-1359.
- Hong S-S., Lim G-G., Lee B-K., Lee B-J., Rho J-S., (1999). **“Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials”**. *Cement and Concrete Research, Vol 29*, pp. 215-221.

- Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis A., Papassiopi N., (1995). “**Environmental Characterization of the Sulphidic tailings in Lavrion**”. *Minerals Engineering, Vol 8, N^o 10, pp. 1209-1219.*
- Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I., (2004). “**Efficiency of limestone and red mud barriers: Laboratory Column studies**”. *Minerals Engineering, Vol. 17, pp. 183-194.*
- Li X. D., Zhang Y.M., Poon C. S., Lo I.M.C., (2001). “**Study of zinc in cementitious material stabilized/solidified wastes by sequential chemical extraction and microstructural analysis**”. *Chemical Speciation and Bioavailability, Vol 13 (1) pp. 1-6.*
- McConchie D., Clark M. and Fergusson L., (2002): “**The use of Bauxol technology to treat acid rock drainage**”, *Mining Environmental Management 10 (4), pp. 12-13.*
- Minocha A.K., Jain N., Verma C.L., (2003). “**Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge**”. *Construction and Building Material, Vol 17, pp.77-81.*
- Mittal, H.K. and Holl N., (1996) “**Management of fine tailings**”, *In Tailings and Mine Waste*, A.A. Balkema publishers, Rotterdam, pp.91-100.
- Motzet H., Pollmann H., (1999). “**Synthesis and characterization of sulfite-containing AFm phases in the system CaO-Al₂O₃-SO₂-H₂O**”. *Cement and Concrete Research, Vol 29, pp. 1005-1011.*
- Myneni S. C. B., Traina S., J., & Logan T.J., (1998). “**Ettringite solubility and geochemistry of the Ca(OH)₂-Al₂(SO₄)₃-H₂O system at 1 atm pressure and 298 K**”. *Chemical Geology, vol. 148, pp. 1-19.*
- Perkins R.B., & Palmer C.D., (2000). **Solubility of Ca₆[Al(OH)₆]₂(CrO₄)₃ 26H₂O, the chromate analog of ettringite; 5-27^o C.** *Applied Geochemistry, vol.15, pp.1203-1218.*
- Peppas. A., Komnitsas K., Halikia I., (2000). “**Use of organic covers for acid mine drainage control**”. *Minerals Engineering. Vol. 13, No.5, pp. 563-574.*

- Plumlee G.S., (1999). **“The environmental geology of mineral deposits”**. *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, Vol 6A, 71-116.*
- Reinhardt C.H., (1999). **“Acid mine drainage in Pennsylvania Streams: «Ironing out» the problem”**. Pennsylvania Department of Environmental Protection (PA DEP).
- Singh M., Garg M., (1999). **“Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes”**. *Cement and Concrete Research, Vol 29, pp. 309-314.*
- Skarpeilis N. (1999). **“The agios Filippos ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system.”** *Bull of the Geol. Soc. of Greece, vol. XXXIII, pp. 51-60.*
- Somot S., Quellet J., Hassani F. (2002). **“Leaching tests on pyretic mill tailings stabilized and solidified by lime-Fly ash binders”**. *In proceedings SWEMP 2002, R. Ciccu (Ed), Carliari, Italy, pp. 1033-1040.*
- Stumm, W. and Morgan J.J., (1981). **“Aquatic Chemistry”**, John Wiley & Sons, New York.
- Swaine D.J and Goodargy F. (1995). **“Microbial influences during mining and usage of coal”**. In: **Environmental Aspects of Trace Elements in Coal**. Kluwer Academic Publishers, Netherland. pp. 267-274.
- Vodruska M., Bednarik V., Sild M., (2001). **“Stabilisation/solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product”**. *Waste Management, Vol. 21, pp. 11-16.*
- Whiston C., (1987). **“X-Ray Methods”**, Analytical Chemistry by Open Learning
- Xenidis A., Mylona E., Paspaliaris I., (2001). **“Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes”**. *Waste Management, Vol.22, pp. 631-641.*
- Zou, D.H. and Huang, Y., (2003). **“Tailings Management. Tailings dry disposal”**. *Mining Environmental Management, pp. 17-20.*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Έλεγχος της γραμμικότητας σε τυχαίο δείγμα

filename	mg(iz))	"c"	Weight (g)	time (s)	Ca	counts/s	c/(s.g)	V	counts/s	c/(s.g)
c-1	0,0534	1	0,0062	100	153660	1537	249854	2349	23,49	3820
c-2	0,0534	1	0,0058	100	211496	2115	367181	3467	34,67	6019
c-3	0,0534	1	0,006	100	132200	1322	220333	2482	24,82	4137
Average	0,0534	1		100	165785	1658	279123	2766	27,660	4658
RSD						0,247	0,278		0,221	0,255
c1-1a	0,0267	0,5	0,0071	100	162069	1620,69	227945	2460	24,6	3460
c1-1b	0,0267	0,5	0,0071	100	153025	1530,25	216443	2180	21,8	3083
c1-1c	0,0267	0,5	0,0075	100	152152	1521,52	202599	2516	25,16	3350
Average	0,0267	0,5		100	155749	1557,487	215662,355	2385,333	23,8533	3298
RSD						0,035	0,059		0,075	0,059
c1-2a	0,0178	0,33	0,0066	100	129215	1292,15	195780	1756	17,56	2661
c1-2b	0,0178	0,33	0,0068	100	124045	1240,45	181618	1898	18,98	2779
c1-2c	0,0178	0,33	0,0059	100	124482	1244,82	210629	1818	18,18	3076
Average	0,0178	0,33		100	125914	1259,14	196009,202	1824	18,24	2838,555
RSD						0,023	0,074		0,039	0,075
c1-3a	0,0134	0,25	0,0071	100	118378	1183,78	167674	1614	16,14	2286
c1-3b	0,0134	0,25	0,0066	100	104185	1041,85	157617	1513	15,13	2289
c1-3c	0,0134	0,25	0,0073	100	114144	1141,44	156791	1474	14,74	2025
Average	0,0134	0,25		100	112236	1122,357	160694	1533,667	15,337	2200
RSD						0,065	0,038		0,047	0,069
c-1-5a	0,0089	0,16	0,0059	100	84838	848,38	144528	1086	10,86	1850
c-1-5b	0,0089	0,16	0,0077	100	91091	910,91	119073	1139	11,39	1489
c-1-5c	0,0089	0,16	0,007	100	86088	860,88	122807	1059	10,59	1511
Average	0,0089	0,16		100	87339	873,39	128803	1095	11	1617
RSD						0,038	0,107		0,037	0,125
c-1-10a	0,0049	0,09	0,0061	100	22365	223,65	36604	412	4,12	674
c-1-10b	0,0049	0,09	0,0058	100	51126	511,26	87695	600	6	1029
c-1-10c	0,0049	0,09	0,0066	100	59202	592,02	89294	640	6,4	965
Average	0,0049	0,09		100	44231	442,31	71198	551	6	890
RSD						0,438	0,421		0,221	0,213

Συνέχεια από προηγούμενο πίνακα

filename	Mn	counts/s	c/(s.g)	Cu	counts/s	c/(s.g)	Zn	counts/s	c/(s.g)
c-1	2188	21,88	3558	34050	340,5	55366	33883	338,83	55094
c-2	2780	27,8	4826	37603	376,03	65283	36127	361,27	62720
c-3	1887	18,87	3145	31885	318,85	53142	31135	311,35	51892
Average	2285	22,850	3843	34512,67	345,1267	57930	33715	337,150	56569
RSD		0,199	0,228		0,084	0,112		0,074	0,098
c1-1a	2069	20,69	2910	28738	287,38	40419	28972	289,72	40748
c1-1b	1922	19,22	2719	35377	353,77	50038	27947	279,47	39529
c1-1c	2002	20,02	2666	29711	297,11	39562	31024	310,24	41310
Average	1997,667	19,977	2765	31275,33	312,7533	43340	29314,33	293,143	40529
RSD		0,037	0,046		0,115	0,134		0,053	0,022
c1-2a	1492	14,92	2261	21484	214,84	32552	20882	208,82	31639
c1-2b	1486	14,86	2176	21239	212,39	31097	19911	199,11	29152
c1-2c	1426	14,26	2413	19658	196,58	33262	19407	194,07	32838
Average	1468	14,68	2283	20793,67	207,9367	32303	20066,67	200,6667	31210
RSD		0,025	0,053		0,048	0,034		0,037	0,060
c1-3a	1383	13,83	1959	17589	175,89	24914	17432	174,32	24691
c1-3b	1098	10,98	1661	15796	157,96	23897	16881	168,81	25539
c1-3c	1277	12,77	1754	17786	177,86	24431	17065	170,65	23441
Average	1252,667	12,527	1791	17057	170,57	24414	17126	171,26	24557
RSD		0,115	0,085		0,064	0,021		0,016	0,043
c-1-5a	975	9,75	1661	11611	116,11	19780	11498	114,98	19588
c-1-5b	991	9,91	1295	13665	136,65	17863	13596	135,96	17773
c-1-5c	977	9,77	1394	12484	124,84	17809	12117	121,17	17285
Average	981	10	1450	12587	126	18484	12404	124	18215
RSD		0,009	0,130		0,082	0,061		0,087	0,067
c-1-10a	334	3,34	547	2658	26,58	4350	2709	27,09	4434
c-1-10b	594	5,94	1019	7038	70,38	12072	7547	75,47	12945
c-1-10c	612	6,12	923	7760	77,6	11704	7779	77,79	11733
Average	513	5	830	5819	58	9376	6012	60	9704
RSD									

Οπου:

mg(iz): είναι το βάρος του ιζήματος σε κάθε αραίωση

weight: είναι το βάρος της ποσότητας του δείγματος κάθε φορά στον ανακλαστήρα

“c”: συγκέντρωση

c/(s.g): counts/seconds/gr. της ποσότητας του δείγματος σε κάθε ανακλαστήρα

Πίνακας 2: Αποτελέσματα Χημικής ανάλυσης δειγμάτων μετά από περίοδο 1 μήνα

		gf5	gf20	gf50	gl5	gl20	gl50	gr5	gr20
Element	Z	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S	16	56.107	81.391	75.330	33.917	27.704	12.632	74.519	>350
Cl	17	3.182	1.724	0.000	2.983	4.151	0.000	3.753	3.926
K	19	6.848	8.299	20.035	10.906	17.130	9.945	7.027	15.447
Cr	24	0.000	0.000	0.000	0.000	0.291	0.279	0.000	0.297
Mn	25	1.633	1.803	2.404	0.904	0.918	0.510	1.591	1.416
Fe	26	2.315	4.461	2.995	2.237	2.633	1.844	1.247	2.692
Ni	28	0.139	0.433	0.967	0.106	0.278	0.320	0.063	0.230
Cu	29	13.808	18.393	3.927	5.795	3.648	0.187	9.915	12.822
Zn	30	11.168	11.652	10.444	6.642	7.322	1.764	10.168	9.946
Ga	31	0.371	0.114	0.184	0.090	0.083	0.150	0.079	0.088
Se	34	0.000	0.081	0.087	0.058	0.000	0.047	0.000	0.064
Br	35	0.000	0.172	0.313	0.090	0.168	0.000	0.074	0.128
Rb	37	0.000	0.000	0.179	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	38	0.347	0.816	1.433	1.396	4.653	3.573	0.168	1.315
Pb	82	0.188	0.169	0.232	0.142	0.218	0.075	0.000	0.114

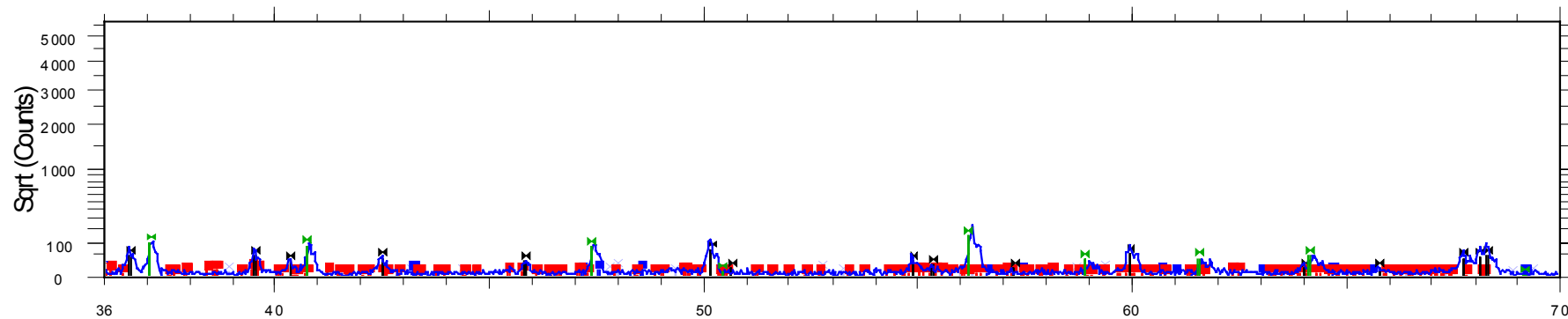
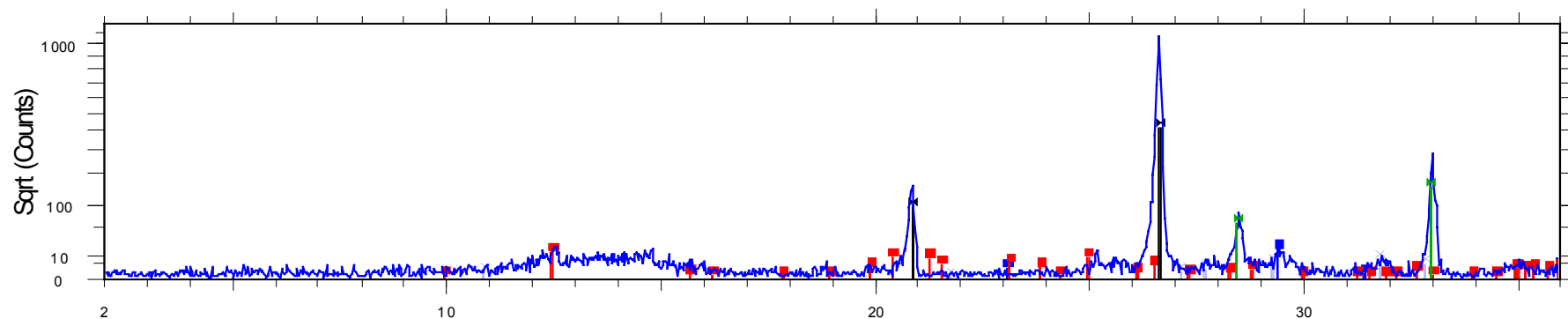
Αναγωγή σε θειικά		gf5	gf20	gf50	gl5	gl20	gl50	gr5	gr20
SO4	16	168.321	244.17	225.99	101.75	83.1131	37.8956	223.56	>350

Συνέχεια από προηγούμενο πίνακα

	gr50	glf2,5	glf10	glf25	glr2,5	glr10	glr25	gfr2,5	gfr10	gfr25	glfr2	glfr6	glfr15
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S	19.346	75.234	50.41	66.163	47.5899	47.008	21.349	42.222	68.1321	48.731	37.338	32.067	36.449
Cl	-	2.9057	0	0	4.31828	6.0264	5.6738	27.336	29.9422	21.404	7.637	19.461	22.5903
K	9.5469	7.3688	13.109	28.607	8.669	23.386	17.578	-	-	-	-	93.868	112.745
Cr	0.2411	0	0	0.3188	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.81	1.8239	1.7117	1.5549	1.37296	1.4673	0.6831	1.5323	1.83581	2.1685	1.5012	1.5405	1.33514
Fe	3.6022	5.085	3.4708	5.0148	2.56382	3.1053	3.4755	2.4666	7.36476	70.739	2.4478	4.0974	4.58231
Ni	0.1359	0.1108	0.3892	0.6845	0	0.2397	0.2062	0.121	0.28971	0.4803	0.0839	0.2849	0.41896
Cu	4.169	9.5064	10.125	0.5778	9.37232	11.304	0.3365	11.978	19.2412	6.2754	6.7351	13.492	0.71579
Zn	3.6949	12.624	10.504	0.9892	9.32313	9.3792	1.8041	10.028	12.8838	7.7488	8.7066	10.877	3.57885
Ga	0.1216	0.1272	0	0.1296	0.12386	0.1006	0.1662	0.1216	0.09203	0.1619	0.1492	0.0808	0
Se	0	0	0.0963	0.1816	0.08467	0	0	0	0.07426	0	0	0	0.15748
Br	0.0974	0.2075	0.3262	0.3593	0.29317	0.2279	0.3249	0.1142	0.1442	0.2387	0.142	0.1587	0.23611
Rb	0	0	0	0.2126	0.08069	0	0.1184	0	0.05291	0.1538	0	0.0817	0.11238
Sr	0.3985	1.1305	3.9476	5.0921	0.86194	2.9987	4.126	0.2572	0.78969	1.3125	0.9159	2.5553	3.61247
Pb	0.1711	0.2249	0.2653	0.4279	0.37633	0.1768	0.1742	0	0.13263	0.3467	0.229	0.1721	0.21076

	gr50	glf2,5	glf10	glf25	glr2,5	glr10	glr25	gfr2,5	gfr10	gfr25	glfr2	glfr6	glfr15
SO₄	58.039	225.7	151.23	198.49	142.77	141.02	64.048	126.67	204.396	146.19	112.01	96.202	109.347

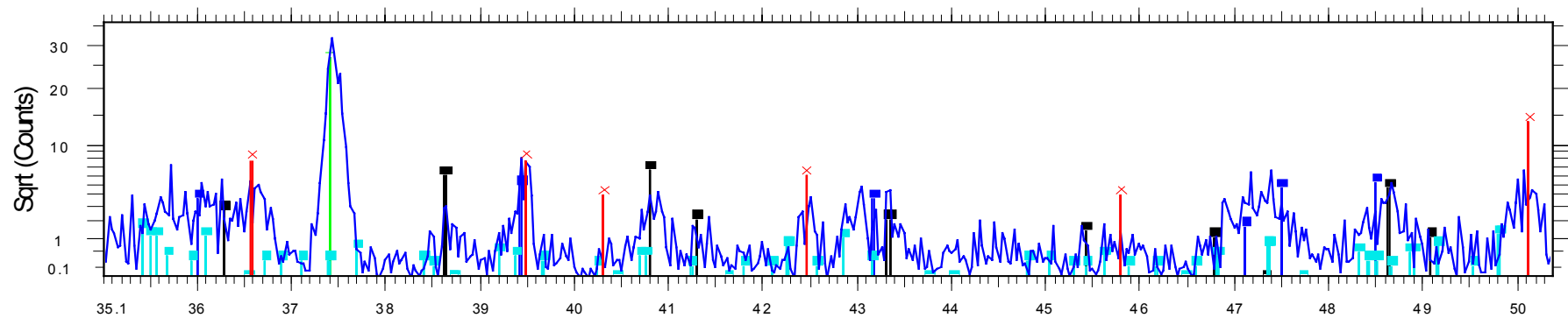
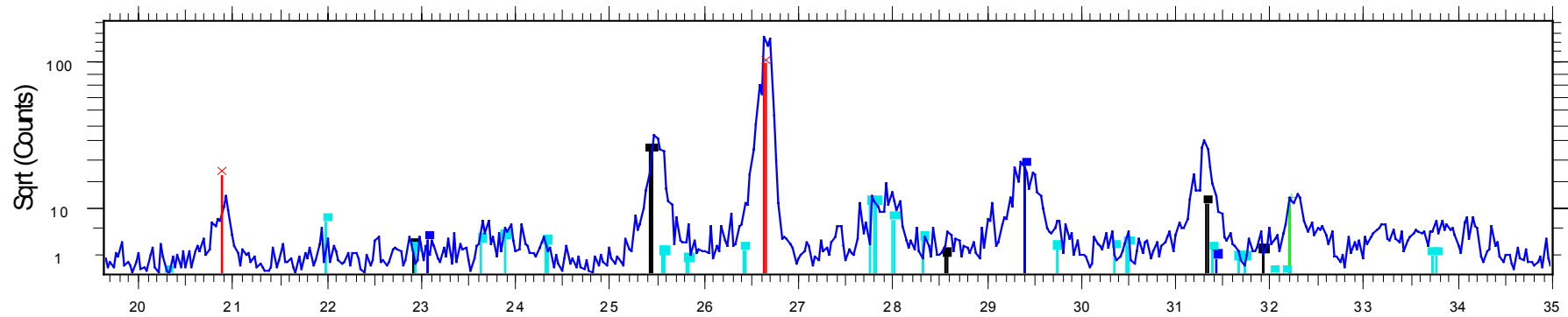
Ορυκτολογική ανάλυση του αποβλήτου



2-Theta - Scale

- | | |
|---|---|
| 00073 GAl - File: O0073.raw - Type: 2Th/Th locked - St | 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO ₂ - S-Q 61.4 % |
| 01-071-0053 (C) - Pyrite - FeS ₂ - S-Q 28.1 % | |
| 01-078-2121 (C) - Covellite, syn - CuS - S-Q 0.9 % | |
| 01-088-1807 (C) - Calcite - Ca(CO ₃) - S-Q 2.4 % | |
| 01-078-2110 (C) - Kaolinite - Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀) - S-Q 7. | |

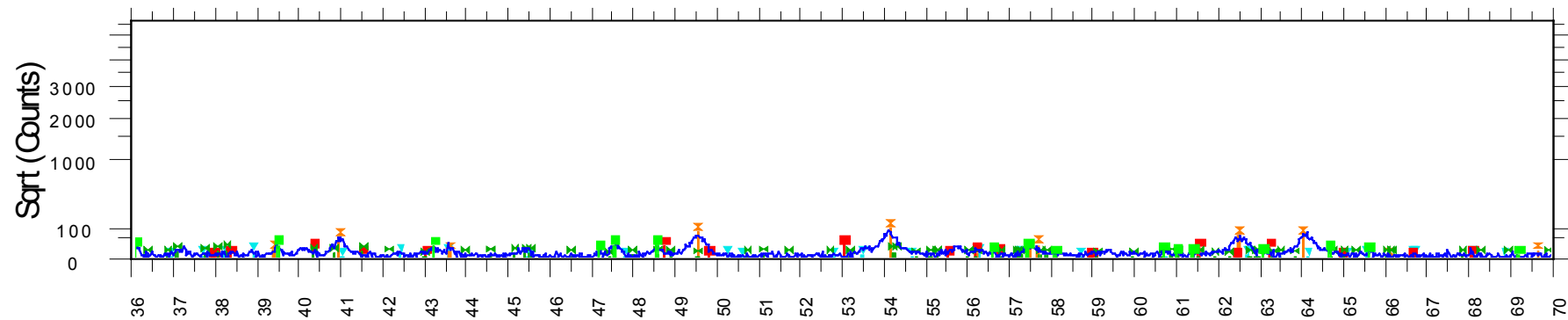
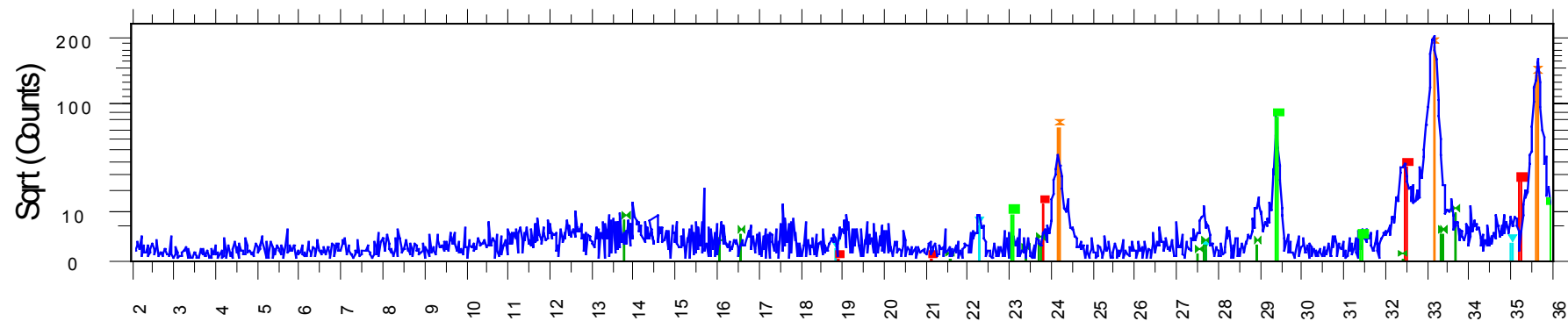
Ορυκτολογική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας



2-Theta - Scale

- O0070 IT - File: O0070.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.040 ° - End: 70.040 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1. s -
- + 01-077-2376 (C) - Lime - CaO - S-Q 8.9 %
- 01-072-0916 (C) - Anhydrite - Ca(SO₄) - S-Q 28.0 %
- 01-072-1214 (C) - Calcite, syn - CaCO₃ - S-Q 12.1 %
- 01-076-0926 (C) - Albite calcian low - (Na_{0.75}Ca_{0.25})(Al_{1.26}Si_{2.74}O₈) - S-Q 10.4 %
- × 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - S-Q 40.5 %

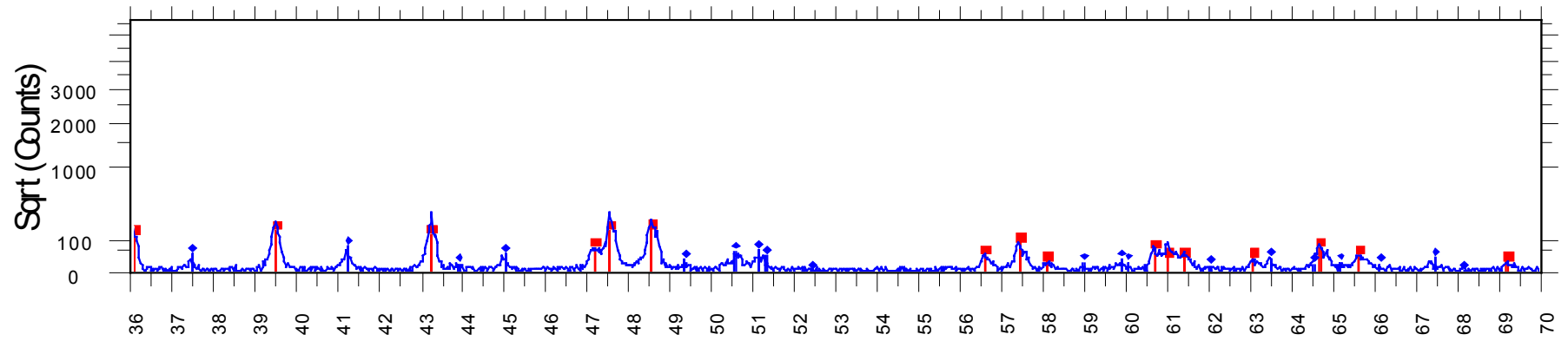
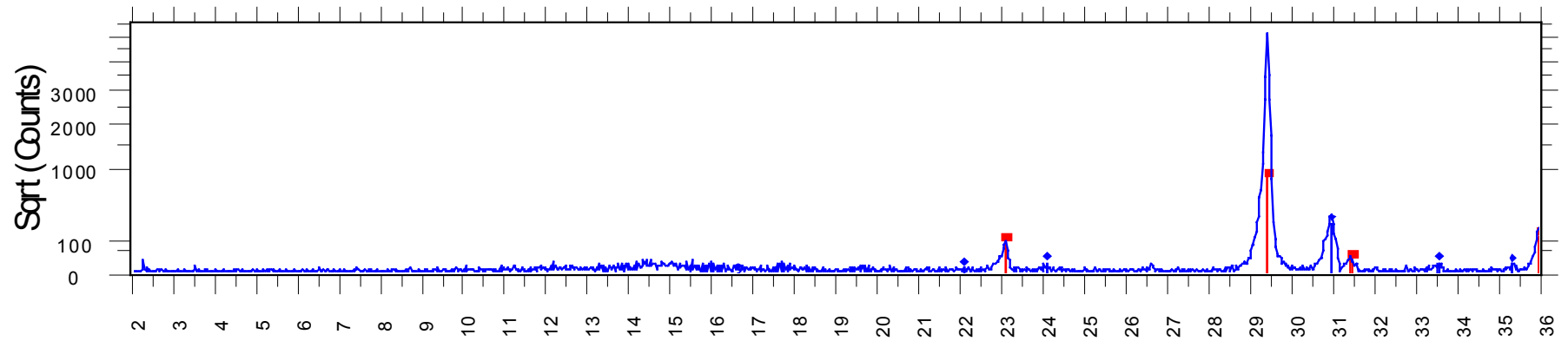
Ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος






2-Theta - Scale

- O0071 EY - File: O0071.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.
- 01-088-1807 (C) - Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ - S-Q 22.9 %
- ▼ 01-088-2351 (C) - Diaspore - $\text{AlO}(\text{OH})$ - S-Q 3.3 %
- × 01-089-0599 (C) - Hematite, syn - Fe_2O_3 - S-Q 53.5 %
- 01-079-1838 (C) - Ilmenite, syn - FeTiO_3 - S-Q 10.8 %
- 01-072-0578 (C) - Sodium Carbonate Hydrate - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -

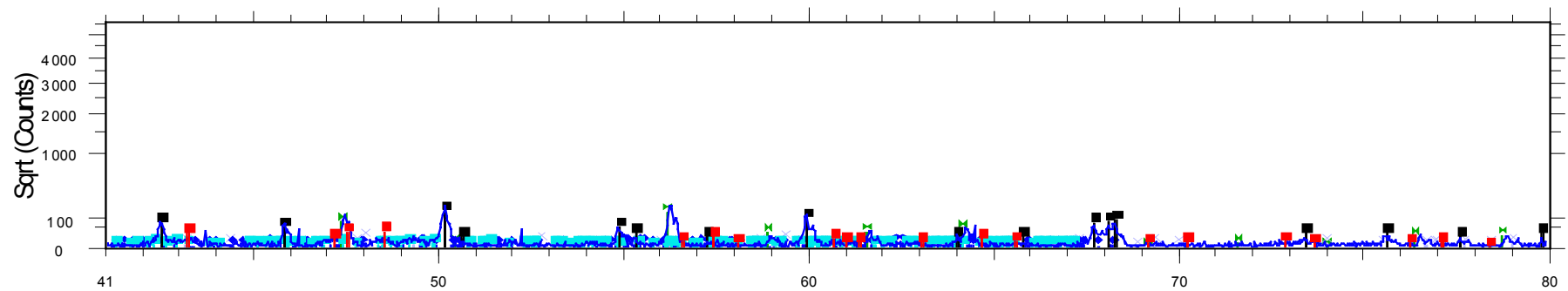
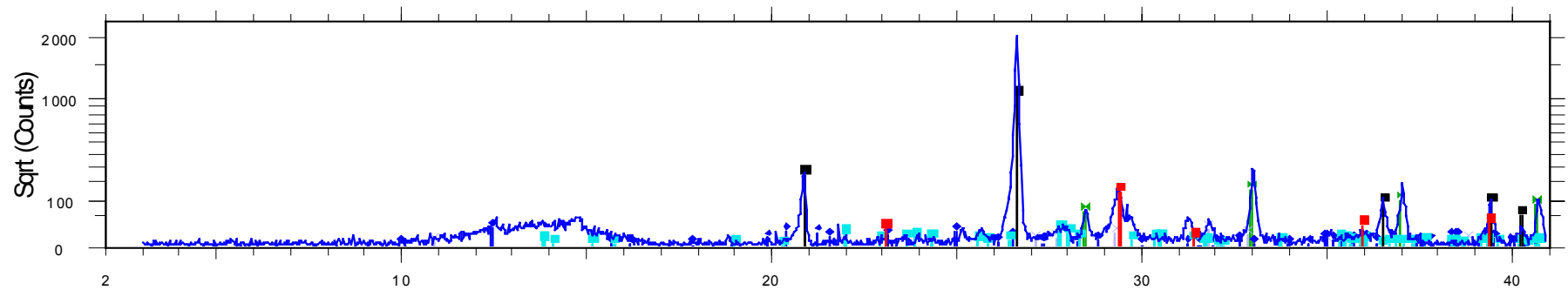
Ορυκτολογική ανάλυση της ασβεστολιθικής σκόνης



2-Theta - Scale

-  O0072 ASBEST - File: O0072.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.986 ° - End: 69.996 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (
-  01-088-1807 (C) - Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ - S-Q 74.6 %
-  01-075-1656 (C) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - S-Q 25.4 %

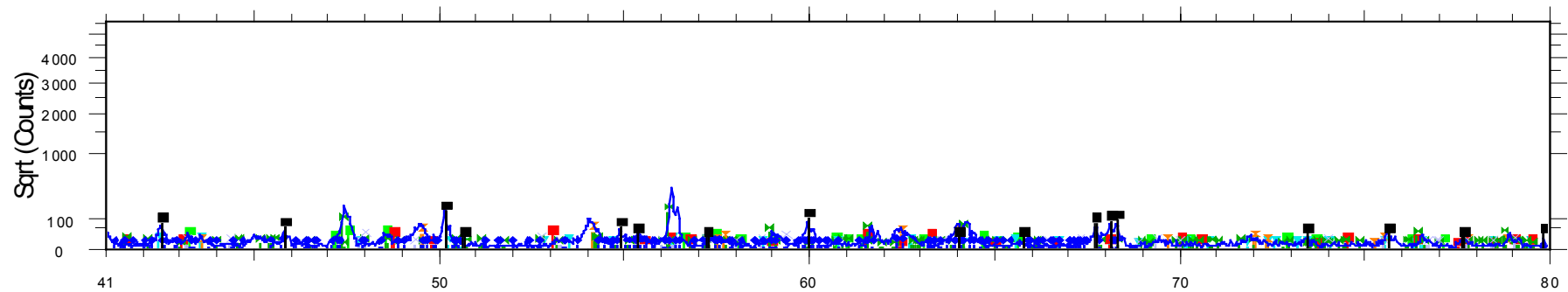
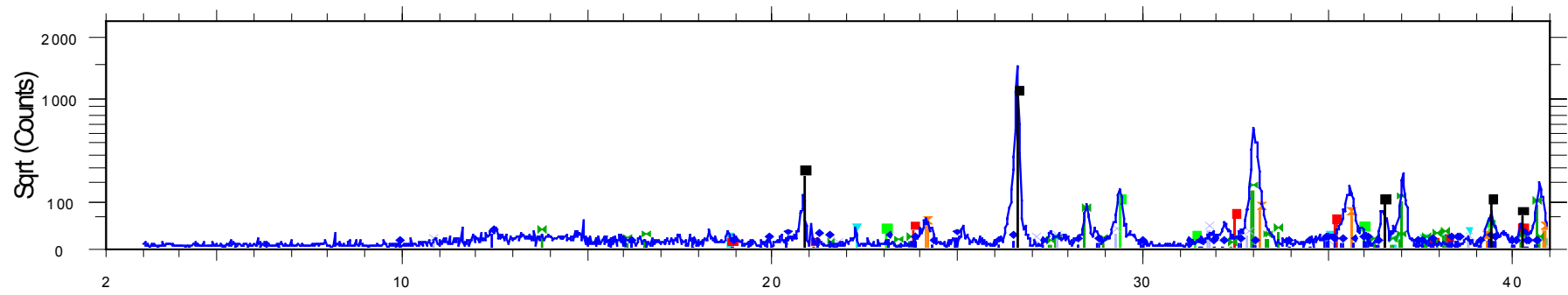
Ορυκτολογική ανάλυση του GF50 μετά από περίοδο 1 μήνα



2-Theta - Scale

- 00473 GF50 - File: O0473.RAW
- 01-071-0053 (C) - Pyrite - FeS_2 - S-Q 12.5 %
- 01-078-2121 (C) - Covellite, syn - CuS - S-Q 0.8 %
- 01-088-1807 (C) - Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ - S-Q 10.3 %
- 01-078-2110 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ - S-Q 3.9 %
- 01-076-0926 (C) - Albite calcian low - $(\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Al}_{1.26}\text{Si}_{2.74}\text{O}_8)$ - S-Q 1.7 %
- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - S-Q 70.8 %

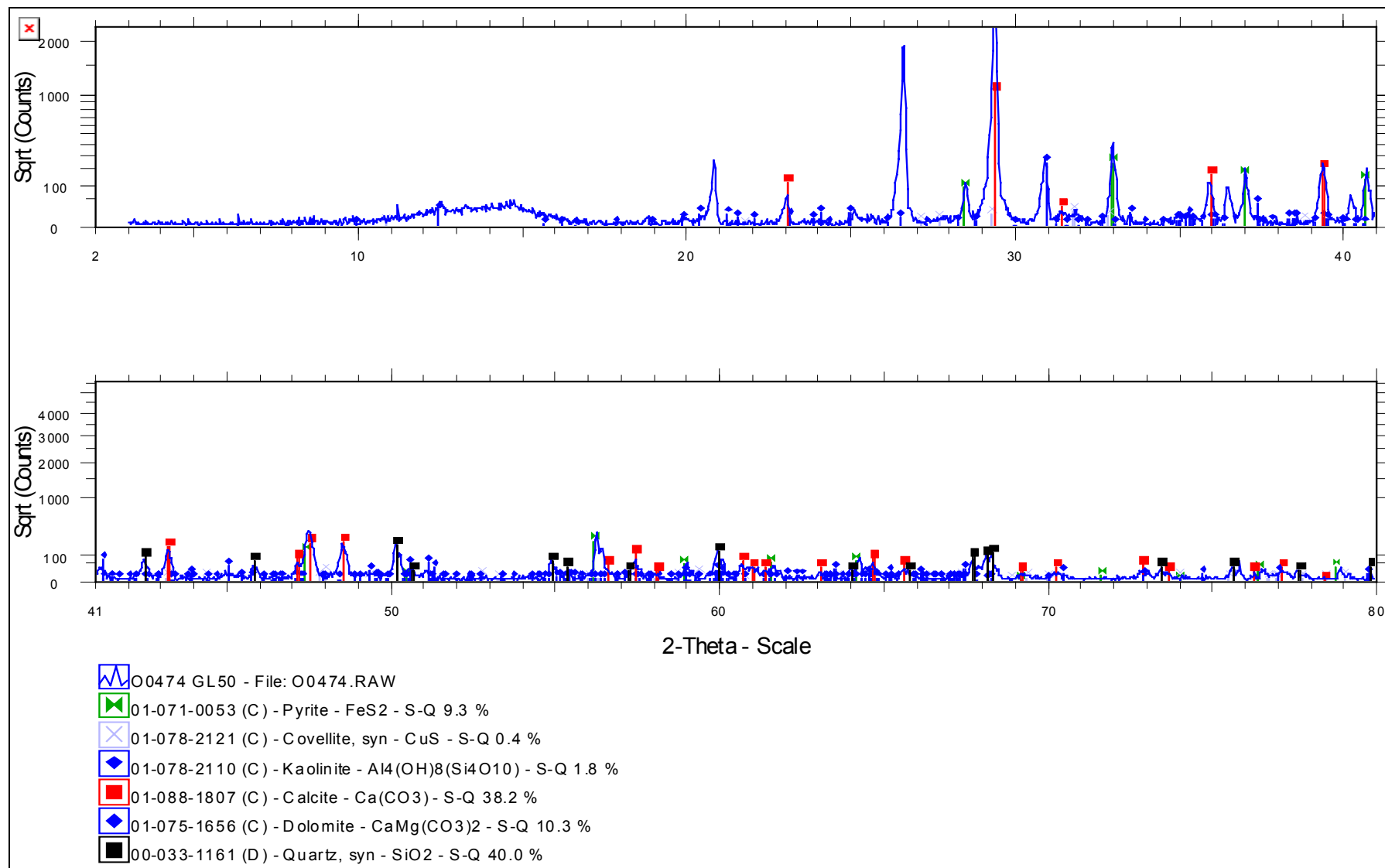
Ορυκτολογική ανάλυση του GR50 μετά από περίοδο 1 μήνα



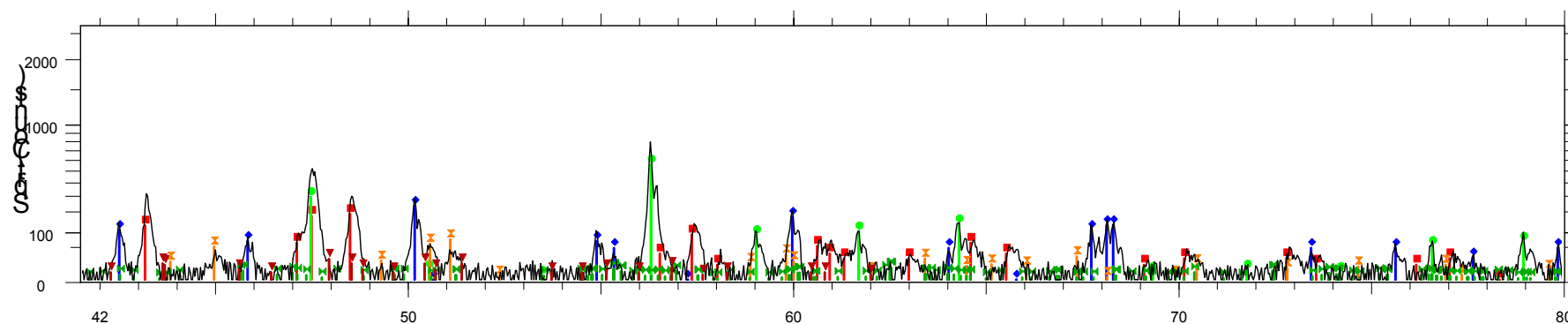
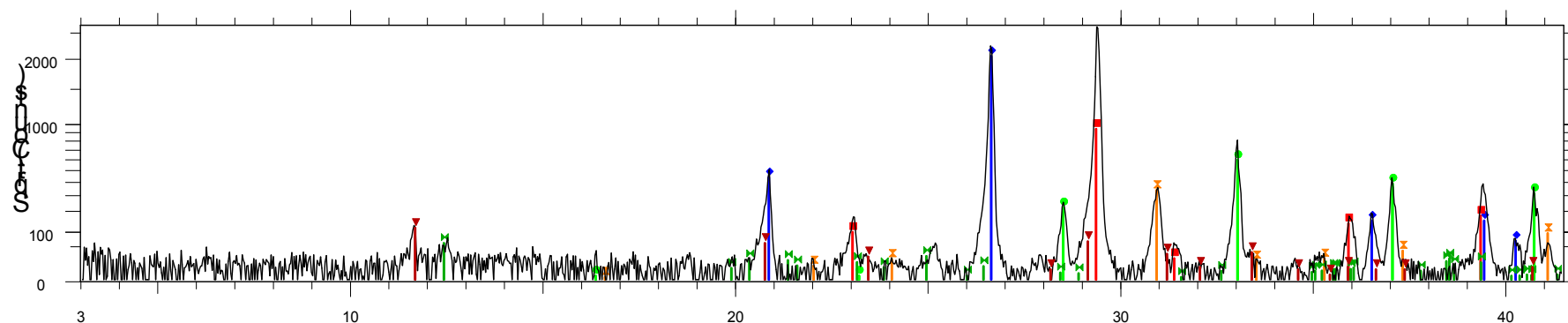
2-Theta - Scale

- | | |
|---|--|
| 00472 GR50 - File: O0472.RAW | 01-078-2121 (C) - Covellite, syn - CuS - S-Q 0.8 % |
| 01-088-1807 (C) - Calcite - Ca(CO ₃) - S-Q 6.0 % | 01-078-2110 (C) - Kaolinite - Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀) - S-Q 1.8 % |
| 01-088-2351 (C) - Diaspore - AlO(OH) - S-Q 1.8 % | 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO ₂ - S-Q 67.9 % |
| 01-089-0599 (C) - Hematite, syn - Fe ₂ O ₃ - S-Q 4.3 % | |
| 01-079-1838 (C) - Ilmenite, syn - FeTiO ₃ - S-Q 2.8 % | |
| 01-072-0578 (C) - Sodium Carbonate Hydrate - Na ₂ CO ₃ H ₂ O - S-Q 2.0 % | |
| 01-071-0053 (C) - Pyrite - FeS ₂ - S-Q 12.0 % | |

Ορυκτολογική ανάλυση του GL50 μετά από περίοδο 1 μήνα



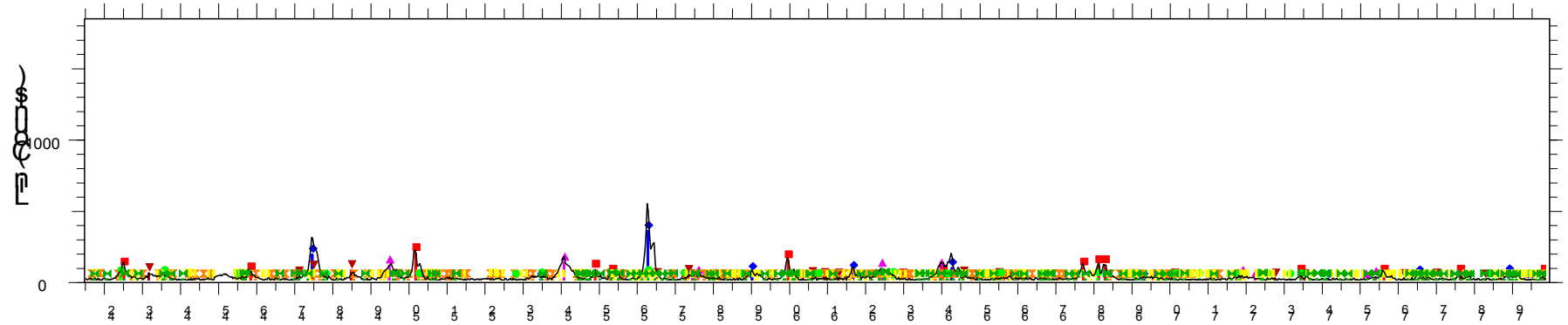
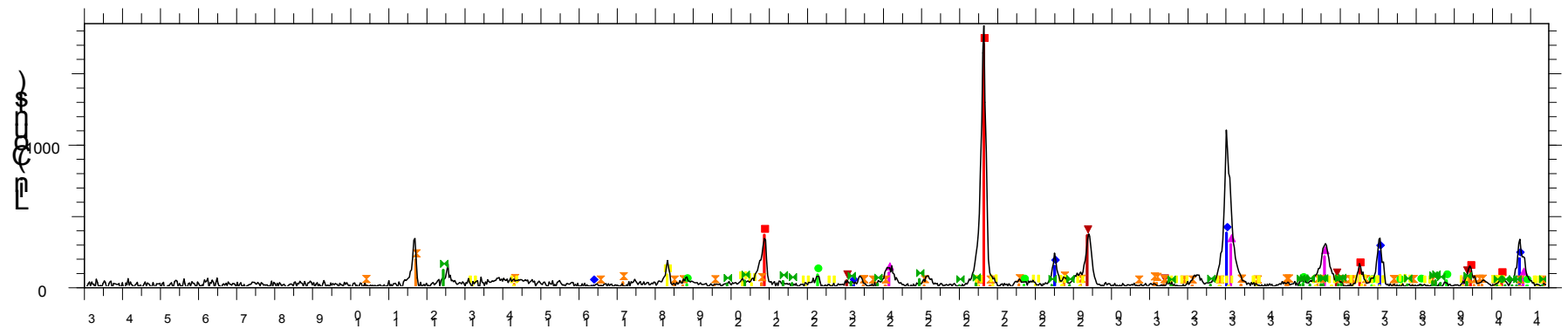
Ορυκτολογική ανάλυση του GL50 μετά από περίοδο 4 μηνών



2-Theta - Scale

- C0798 GL50.4M - File: C0798.RAW - Anode: Cu
 Operations: Background 0.813,1.000 | Background 1.000,1.000 | Import
 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO_2 - S-Q 37.0 %
 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3 - S-Q 15.6 %
 01-071-1680 (C) - Pyrite - FeS_2 - S-Q 36.4 %
 00-006-0047 (D) - Gypsum - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - S-Q 1.2 %
 01-083-1766 (A) - Dolomite - $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ - S-Q 7.2 %
 01-075-1593 (D) - Kadirite 1 ITA RG- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - S-Q 2.5 %

Ορυκτολογική ανάλυση του GR50 μετά από περίοδο 4 μηνών

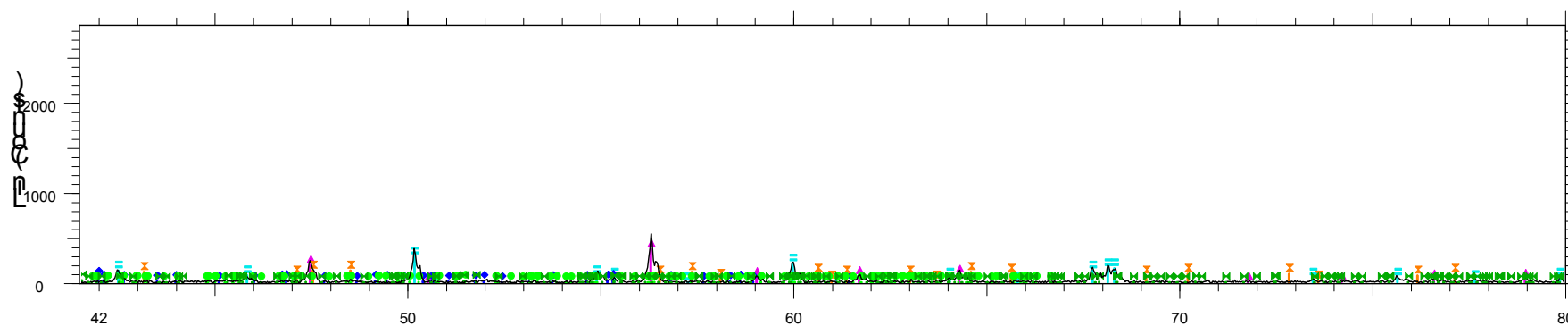
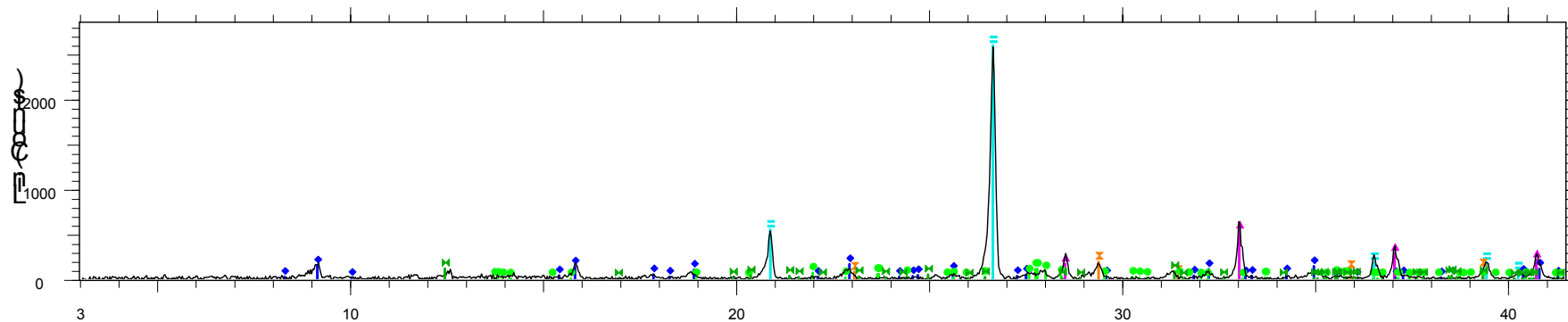


2-Theta - Scale

- 00796 GR50.4M - File: C0796.RAW - Anode: Cu
- 01-071-1680 (C) - Pyrite - FeS_2 - S-Q29.9 %
- 01-078-2315 (C) - Quartz - SiO_2 - S-Q39.5 %
- 01-087-1164 (C) - Hematite - Fe_2O_3 - S-Q6.4 %
- 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3 - S-Q7.7 %
- 01-076-1746 (C) - Gypsum - $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ - S-Q2.6 %
- 01-081-0465 (A) - Diaspore - $\text{AlO}(\text{OH})$ - S-Q4.3 %

- 01-074-1775 (C) - Gibbsite - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - S-Q2.9 %
- 01-075-1593 (D) - Kaolinite 1 ITA RG - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - S-Q6.6 %

Ορυκτολογική ανάλυση του GF50 μετά από περίοδο 4 μηνών



2-Theta - Scale

00797 GF50.4M - File: 00797.RAW - Anode: Cu

Operations: X Offset -0.013 | Background 1.000,1.000 | Import

01-079-1910 (C) - Quartz - SiO_2 - Y: 100.88 %-

00-042-1340 (*) - Pyrite - FeS_2 - Y: 20.83 %-

00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{CH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Y: 6.21 %-

00-004-0636 (D) - Calcite - $\text{CaCO}_3/\text{CaOCC}_2$ - Y: 7.29 %-

01-079-1149 (C) - Andesine - $\text{Na}_{4.99}\text{Ca}_{4.91}(\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8)$ - Y: 4.17 %-

01-079-1344 (C) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 3.27 %-

01-075-1593 (D) - Kaolinite 1 ITA RG - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - Y: 4.25 %-

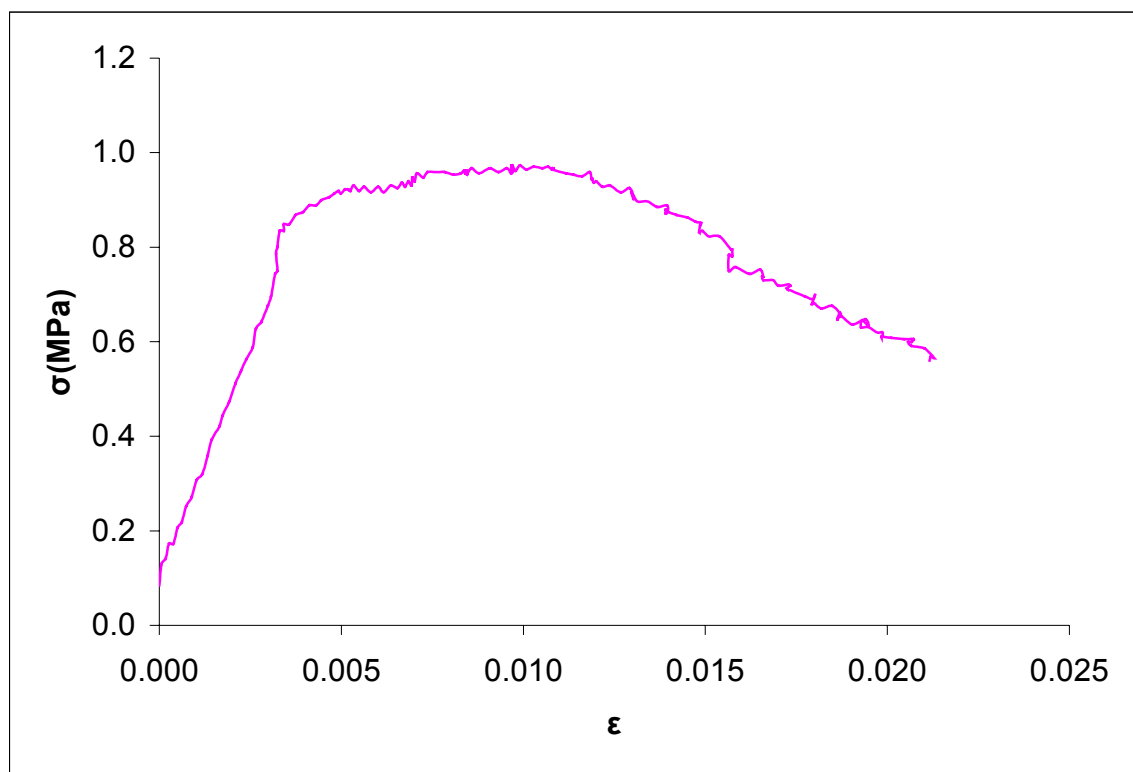
Αποτελέσματα δοκιμής θλίψης στο δείγμα GF20 μετά από περίοδο 1 μήνα

DASYLab - V 3.00.16							
WORKSHEET : SMT1600							
Recording Date : 13/ 6/2003, 10:58:20							
Block Length : 1							
Delta : 0.999995 sec.							
Number of Channels : 5			Δύναμη	Μετατόπιση	Παραμόρφωση	τάση	τάση σ
Time (sec)	Write 0	Write 1	(kN)	dy	ε	σ (KN/cm^2)	MPa
0	11.028	-2.246	0.229	0.0000	0.0000	0.008486	0.0849
1	11.031	-2.246	0.351	0.0030	0.0001	0.013011	0.1301
2	11.037	-2.051	0.381	0.0092	0.0002	0.014143	0.1414
3	11.041	-2.148	0.465	0.0137	0.0003	0.017254	0.1725
4	11.047	-2.148	0.465	0.0198	0.0004	0.017254	0.1725
5	11.053	-2.197	0.557	0.0259	0.0005	0.020648	0.2065
6	11.060	-2.051	0.587	0.0320	0.0006	0.02178	0.2178
7	11.066	-2.148	0.679	0.0381	0.0007	0.025174	0.2517
8	11.073	-1.904	0.732	0.0458	0.0009	0.027154	0.2715
9	11.081	-1.904	0.832	0.0534	0.0010	0.030831	0.3083
10	11.089	-1.807	0.862	0.0610	0.0012	0.031962	0.3196
11	11.096	-1.758	0.969	0.0687	0.0013	0.035922	0.3592
12	11.102	-1.514	1.060	0.0748	0.0014	0.039317	0.3932
13	11.113	-1.465	1.137	0.0854	0.0017	0.042145	0.4215
14	11.118	-1.270	1.198	0.0900	0.0017	0.044408	0.4441
15	11.127	-1.025	1.274	0.0992	0.0019	0.047236	0.4724
16	11.136	-0.928	1.381	0.1083	0.0021	0.051196	0.5120
17	11.143	-0.781	1.450	0.1160	0.0022	0.053742	0.5374
18	11.151	-0.732	1.518	0.1236	0.0024	0.056288	0.5629
19	11.160	-0.586	1.587	0.1327	0.0026	0.058833	0.5883
20	11.165	-0.586	1.694	0.1373	0.0027	0.062793	0.6279
21	11.172	-0.439	1.732	0.1450	0.0028	0.064208	0.6421
22	11.182	-0.439	1.823	0.1541	0.0030	0.067602	0.6760
23	11.186	-0.098	1.877	0.1587	0.0031	0.069582	0.6958
24	11.192	-0.146	2.007	0.1648	0.0032	0.07439	0.7439
25	11.195	0.098	2.022	0.1678	0.0032	0.074956	0.7496
26	11.194	0.146	2.121	0.1663	0.0032	0.078633	0.7863
27	11.195	0.293	2.159	0.1678	0.0032	0.080047	0.8005
28	11.198	0.391	2.251	0.1709	0.0033	0.083442	0.8344
29	11.205	0.293	2.251	0.1770	0.0034	0.083442	0.8344
30	11.205	0.342	2.289	0.1770	0.0034	0.084856	0.8486

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά του δείγματος GF20-1 μήνας

Ύψος (cm)	a1	a2	Επιφάνεια A (cm ²)
5.165	5.31	5.105	26.973 cm²
5.215	5.315	5.11	
5.15	5.2	5.125	
5.177	5.275	5.113	
51.77mm			

Συνεπώς η αντοχή σ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο 4.1 ως 0.97MPa (σχήμα 1) και το μέτρο ελαστικότητας E ως 192,9 MPa.



Σχήμα 1: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GF20-1 μήνας

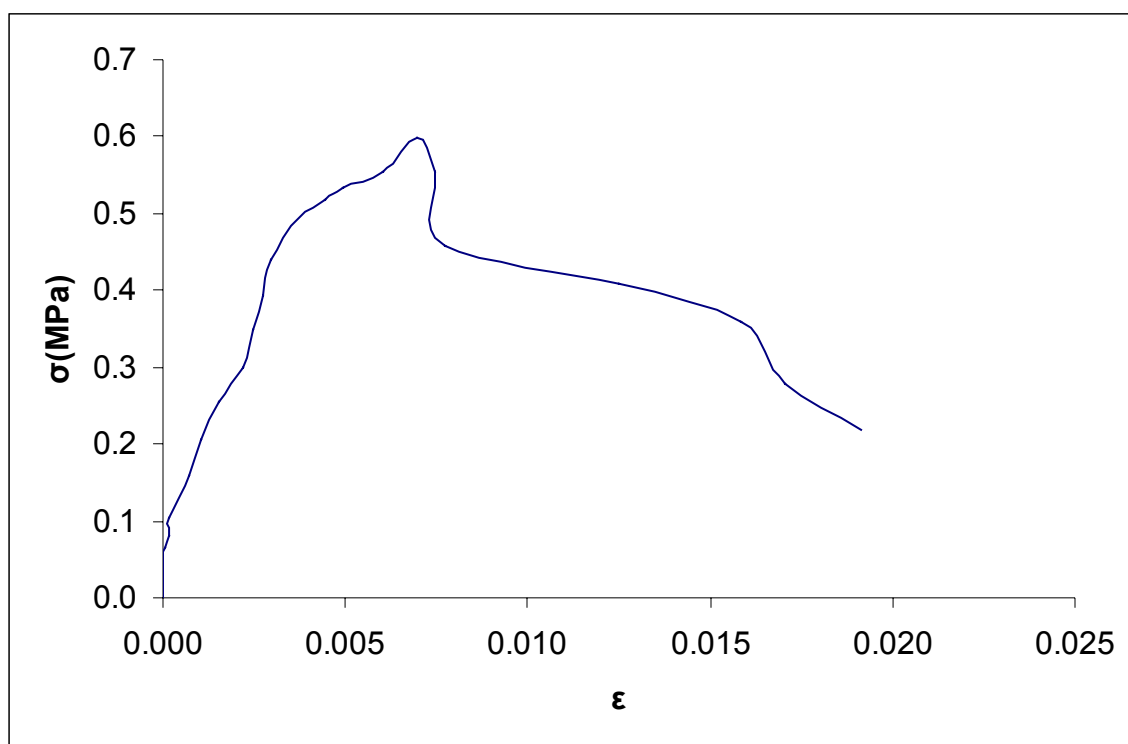
Αποτελέσματα δοκιμής θλίψης στο δείγμα GF20 μετά από περίοδο 4 μηνών

Time (sec)	Write 0	Write 1	Δύναμη (kN)	Μετατόπιση dy (mm)	Παραμόρφωση ε	Τάση σ MPa
11.0	12.2040	-0.7813	0.4425	0.0351	0.0007	0.1578
11.5	12.2040	-0.8789	0.4883	0.0351	0.0007	0.1741
12.0	12.2116	-0.6836	0.3204	0.0427	0.0009	0.1143
12.5	12.2101	-1.1230	0.5188	0.0412	0.0008	0.1850
13.0	12.2147	-0.5859	0.5646	0.0458	0.0009	0.2013
13.5	12.2192	-0.6348	0.3052	0.0503	0.0010	0.1088
14.0	12.2208	-0.5859	0.5798	0.0519	0.0010	0.2068
14.5	12.2223	-0.5371	0.6714	0.0534	0.0011	0.2394
15.0	12.2269	-0.8789	0.6561	0.0580	0.0012	0.2340
15.5	12.2299	-0.4395	0.6104	0.0610	0.0012	0.2177
16.0	12.2330	-0.9277	0.7019	0.0641	0.0013	0.2503
16.5	12.2345	-0.4883	0.6561	0.0656	0.0013	0.2340
17.0	12.2391	-0.4395	0.4425	0.0702	0.0014	0.1578
17.5	12.2406	-0.6348	0.7019	0.0717	0.0014	0.2503
18.0	12.2467	-0.3418	0.7172	0.0778	0.0016	0.2557
18.5	12.2513	-0.9277	0.5341	0.0824	0.0017	0.1904
19.0	12.2528	-0.3906	0.7477	0.0839	0.0017	0.2666
19.5	12.2559	-0.3906	0.8698	0.0870	0.0017	0.3102
20.0	12.2589	-0.5371	0.7629	0.0900	0.0018	0.2721
20.5	12.2620	-0.2441	0.8698	0.0931	0.0019	0.3102
21.0	12.2620	-0.7324	0.8240	0.0931	0.0019	0.2938
21.5	12.2620	-0.2930	0.7324	0.0931	0.0019	0.2612
22.0	12.2711	-0.3418	0.6714	0.1022	0.0021	0.2394
22.5	12.2711	-0.3906	0.8850	0.1022	0.0021	0.3156
23.0	12.2772	-0.1953	0.8392	0.1083	0.0022	0.2993
23.5	12.2757	-0.6348	0.6561	0.1068	0.0021	0.2340
24.0	12.2787	-0.2930	0.8545	0.1098	0.0022	0.3047
24.5	12.2849	-0.1465	0.9613	0.1160	0.0023	0.3428
25.0	12.2849	-0.1953	0.9918	0.1160	0.0023	0.3537
25.5	12.2894	-0.2441	0.9155	0.1205	0.0024	0.3265
26.0	12.2894	-0.4883	0.9613	0.1205	0.0024	0.3428
26.5	12.2925	-0.0488	0.9766	0.1236	0.0025	0.3483
27.0	12.2955	-0.5859	0.8698	0.1266	0.0025	0.3102
27.5	12.2971	-0.0977	0.9460	0.1282	0.0026	0.3374
28.0	12.3016	0.0000	1.3428	0.1327	0.0027	0.4788
28.5	12.3001	-0.0977	0.8698	0.1312	0.0026	0.3102
29.0	12.3032	0.0977	1.0529	0.1343	0.0027	0.3755
29.5	12.3062	-0.3418	1.0986	0.1373	0.0028	0.3918
30.0	12.3062	0.0488	1.0529	0.1373	0.0028	0.3755
30.5	12.3077	0.0000	1.2207	0.1388	0.0028	0.4353
31.0	12.3062	-0.0977	1.0986	0.1373	0.0028	0.3918
31.5	12.3093	0.1465	1.1139	0.1404	0.0028	0.3972
32.0	12.3108	-0.2930	1.0071	0.1419	0.0028	0.3591
32.5	12.3108	0.1465	1.1749	0.1419	0.0028	0.4190
33.0	12.3154	0.1465	1.1749	0.1465	0.0029	0.4190

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά του δείγματος GF20-4 μήνες

Ύψος (cm)	a1	a2	Επιφάνεια A (cm ²)
4.975	5.35	5.250	28.04
5.025	5.375	5.220	
4.950	5.355	5.225	
4.983	5.360	5.232	
49.833 mm			

Συνεπώς η αντοχή σ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο 4.1 ως 0.6MPa (σχήμα 2) και το μέτρο ελαστικότητας E ως 110,4 MPa.



Σχήμα 2: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GF20-4 μήνες

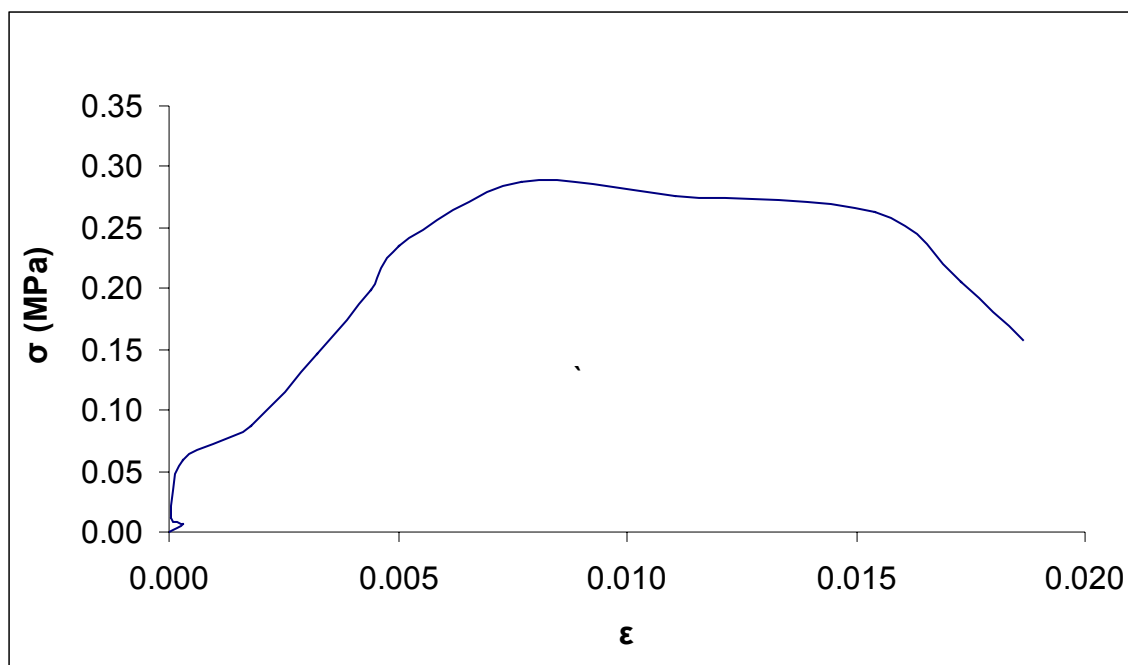
Αποτελέσματα δοκιμής θλίψης στο δείγμα GF20 μετά από περίοδο 6 μηνών

			Δύναμη	Μετατόπιση	Παραμόρφωση	Τάση σ
Time (sec)	Write 0	Write 1	(kN)	dy (mm)	ϵ	MPa
16.5	8.409	-0.3418	0.1984	0.0611	0.0011	0.0762
17.0	8.426	-0.2930	0.1373	0.0779	0.0015	0.0527
17.5	8.427	-0.3906	0.1678	0.0794	0.0015	0.0645
18.0	8.415	-0.3418	0.1984	0.0672	0.0013	0.0762
18.5	8.438	-0.7324	0.0000	0.0901	0.0017	0.0000
19.0	8.418	-0.3906	0.1984	0.0703	0.0013	0.0762
19.5	8.434	-0.3418	0.2289	0.0855	0.0016	0.0879
20.0	8.444	-0.3906	0.0305	0.0962	0.0018	0.0117
20.5	8.437	-0.2930	0.2441	0.0886	0.0017	0.0938
21.0	8.455	-0.7324	0.2594	0.1069	0.0020	0.0996
21.5	8.443	-0.3906	0.2289	0.0947	0.0018	0.0879
22.0	8.449	-0.3906	0.2289	0.1008	0.0019	0.0879
22.5	8.458	-0.3418	0.1984	0.1099	0.0021	0.0762
23.0	8.447	-0.3418	0.3204	0.0993	0.0019	0.1231
23.5	8.456	-0.5371	0.0153	0.1084	0.0020	0.0059
24.0	8.452	-0.3418	0.2594	0.1038	0.0019	0.0996
24.5	8.444	-0.7324	0.2899	0.0962	0.0018	0.1113
25.0	8.466	-0.3906	0.0458	0.1176	0.0022	0.0176
25.5	8.455	-0.2441	0.2747	0.1069	0.0020	0.1055
26.0	8.459	-0.5371	0.3204	0.1115	0.0021	0.1231
26.5	8.473	-0.1953	0.3357	0.1252	0.0023	0.1289
27.0	8.461	-0.7324	0.3052	0.1130	0.0021	0.1172
27.5	8.476	-0.4395	0.2441	0.1283	0.0024	0.0938
28.0	8.475	-0.3418	0.3510	0.1267	0.0024	0.1348
28.5	8.467	-0.4395	0.0458	0.1191	0.0022	0.0176
29.0	8.490	-0.2930	0.3204	0.1420	0.0027	0.1231
29.5	8.473	-0.7324	0.3662	0.1252	0.0023	0.1406
30.0	8.482	-0.0488	0.1678	0.1344	0.0025	0.0645
30.5	8.490	-0.2930	0.3510	0.1420	0.0027	0.1348
31.0	8.478	-0.2441	0.3204	0.1298	0.0024	0.1231
31.5	8.498	-0.2930	0.3357	0.1496	0.0028	0.1289
32.0	8.492	-0.7813	0.3662	0.1435	0.0027	0.1406
32.5	8.485	-0.3906	0.3510	0.1374	0.0026	0.1348
33.0	8.510	-0.2930	0.4120	0.1618	0.0030	0.1582
33.5	8.496	-0.3418	0.1526	0.1481	0.0028	0.0586
34.0	8.502	-0.3418	0.4272	0.1542	0.0029	0.1641
34.5	8.513	-0.5859	0.3815	0.1649	0.0031	0.1465
35.0	8.499	-0.1953	0.1373	0.1511	0.0028	0.0527
35.5	8.519	-0.7324	0.4272	0.1710	0.0032	0.1641
36.0	8.521	-0.2441	0.3815	0.1725	0.0032	0.1465
36.5	8.516	-0.1953	0.3815	0.1679	0.0031	0.1465
37.0	8.531	-0.2930	0.3662	0.1832	0.0034	0.1406
37.5	8.527	-0.0977	0.4272	0.1786	0.0033	0.1641
38.0	8.527	-0.5859	0.5341	0.1786	0.0033	0.2051

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά του δείγματος GF20-6 μήνες

Ύψος (cm)	a1	a2	Επιφάνεια A (cm ²)
5.355	5.075	5.120	26.04
5.345	5.14	5.110	
5.350	5.05	5.125	
5.350	5.088	5.118	
53.5			

Συνεπώς η αντοχή σ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο 4.1 ως 0.3MPa (σχήμα 3) και το μέτρο ελαστικότητας E ως 40,1 MPa.



Σχήμα 3: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο δείγμα GF20-6 μήνες