



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων**

**Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:**

**«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή**

**ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΗΣΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ  
ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ**

**Κουσαΐτη Αθανασία**

**Διπλ. Μηχανικός Περιβάλλοντος**

**Χανιά, 2012**





**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων**

**Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:**

**«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή**

**ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΗΣΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ  
ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ**

**Επιβλέπων:** Καθηγητής Γιδαράκος Ευάγγελος

**Εξεταστική Επιτροπή:** Καθηγητής Διαμαντόπουλος Ευάγγελος,  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Λέκτορας Πεντάρη Δέσποινα,  
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

**Χανιά, 2012**



*Στην οικογένεια μου,  
Ιωάννη, Σωτηρούλα και Σαββίνα*



---

## Περίληψη

---

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ερευνάται η επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων, καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, με υδροθερμική επεξεργασία παρουσία οξέων. Στόχος είναι η παραγωγή ενός μη τοξικού υλικού το οποίο στη συνέχεια εξετάζεται ως προς την ικανότητα του στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων.

Στη διάρκεια των χρόνων, ο αμιάντος, λόγω των ιδιοτήτων του, βρήκε εφαρμογή σε ένα πλήθος προϊόντων, όπως δομικά και πυρίμαχα υλικά, σε μια περιεκτικότητα που ποικίλει από 5 έως 100%. Ο χρυσοτιλικός αμιάντος ή αλλιώς λευκός, είναι ο πιο διαδεδομένος καθώς αποτελεί το 95% της παγκόσμιας παραγωγής. Παρόλα αυτά, ο αμιάντος έχει χαρακτηριστεί παγκοσμίως και από την ελληνική νομοθεσία ως τοξικό και καρκινογόνο υλικό. Ο τύπος του υλικού που περιέχει αμιάντο, η ποσότητα του αμιάντου που περιέχεται σε αυτό και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται, καθορίζουν την πιθανότητα να απελευθερωθούν ίνες αμιάντου στον αέρα, όταν το υλικό αυτό διαταραχτεί ή καταστραφεί. Η επικινδυνότητα των αμιαντούχων αποβλήτων έγκειται στην απελευθέρωση αυτών των ινών, οι οποίες εισχωρούν και επικάθονται στο πνευμονικό σύστημα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ινώσεων και την εμφάνιση καρκίνου. Σύμφωνα με την παρούσα ελληνική νομοθεσία, τα απόβλητα που περιέχουν αμιάντο, γνωστά ως ACW's (Asbestos Containing Wastes), κατατάσσονται στα επικίνδυνα απόβλητα και χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης.

Στην εργασία αυτή τα χρησιμοποιούμενα αμιαντούχα απόβλητα που περιλαμβάνουν καθαρό χρυσοτιλικό αμιάντο και αμιαντοτσιμέντο προέρχονται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) αποτελώντας το τελικό προϊόν και από την αμιαντόπλακα της στέγης δημόσιου κτιρίου του Δήμου Χανίων, αντίστοιχα. Η επεξεργασία των αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση του κρυσταλλικού πλέγματος του αμιάντου και το τελικό προϊόν της επεξεργασίας αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η μελέτη επαναχρησιμοποίησης των προϊόντων της υδροθερμικής επεξεργασίας καθώς χαρακτηρίζονται πλέον μη επικίνδυνα. Λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, εξετάστηκε η δυνατότητα προσρόφησης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο επεξεργασμένο μη τοξικό υλικό. Για αυτό το λόγο, διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου, κινητικής της προσρόφησης και ισορροπίας της προσρόφησης σε διαφορετικά pH για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών.

Το μίγμα των εξεταζόμενων ρύπων αποτελείται από βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια (benzene, toluene, ethylbenzene, m-, p-, o- xylenes - BTEX), μέθυλο τριτοταγή βουτυλαιθέρα (methyl tert-butyl ether - MTBE) και τριτοταγή άμυλο μεθυλαιθέρα (tert-amyl methyl ether - TAME). Οι υδρογονάνθρακες αυτοί ευθύνονται συχνά για τη ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου υδροφορέα, ειδικά σε περιοχές όπου έχουν εγκατασταθεί διυλιστήρια ή μονάδες αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων καθώς τα τελευταία χρόνια κυρίως το MTBE και τα BTEX είναι πανταχού παρόντα στο παγκόσμιο περιβάλλον πάρα τους αυστηρούς κανονισμούς που έχουν θεσπιστεί.





## Abstract

---

In the present work, asbestos waste (pure chrysotile asbestos and asbestos cement) was treated under hydrothermal conditions using different acids, hydrochloric and sulfuric acid, in order to produce a material which is non toxic and can be used as an adsorbent for petroleum pollutants.

In the early years of the past century, due to its resilient characteristics, asbestos has been widely utilized in industry and the mount of uses outreached approximately 3000. So, today asbestos is found in a certain amount of products (structurally, fire retardants, binders etc) in various concentrations ranged from 5 to 100%. Chrysotile, or white asbestos, is the form most commonly used (95%). However, considering the nature of asbestos products as time passes, it is certain that, at some point, asbestos fibers will be released. A key hazard is the release of fibers from products that contain asbestos. The fibers penetrate respiratory system and cause asbestosis and carcinogenesis. Once an asbestos product loses its characteristics, or has been abandoned, or is due to be abandoned, it is deemed Asbestos Containing Waste – ACW. For this reason, ACW have been characterized universally, and by Greek legislation in particular, as a harmful and hazardous material for human health (i.e. a toxic and carcinogenic substance). In Greece the main ACW's are pure chrysotile asbestos and asbestos cement containing 10-15% chrysotile asbestos.

The chrysotile asbestos used in the experiments was supplied by the Asbestos Mines of Northern Greece. The asbestos cement used in the experiments came from a building in Crete which was restored because the roof was build of asbestos cement plates. The result was the degradation of the crystallic structure of the asbestos waste and the final product is constituted mainly of shapeless silicon of high porosity.

Following the hydrothermal treatment of ACMs, in order to investigate the adsorbent capacity of untreated and treated asbestos materials, kinetics batch experiments were carried out. For this reason, three typical compounds were examined. These were BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, m-, p-, o- xylenes), MTBE (methyl tert-butyl

ether) and TAME (tert-amyl methyl ether). These pollutants are some of the most common contaminants for both soil and groundwater, that usually come from leaking tanks or rupture pipelines and can make surface water and/or groundwater unsuitable for many uses, due to their toxic and carcinogenic properties.

With the objective of providing a description about the process in the adsorption of these petroleum pollutants within the treated samples, kinetic, balance in adsorption and different pH adsorption experiments, were conducted. By the results of the kinetic experiments of adsorption, the required time for the achievement of equilibrium was appreciated. These results were also examined for their adaptation in the pseudofirst-order, pseudo-second-order kinetics and the intraparticle diffusion model. Furthermore, the experimental data were examined as for their fitting in the Freundlich, Langmuir and the linear isothermal model.

---

## Ευχαριστίες

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε με τη βοήθεια, τη συνεργασία και τη συμπαράσταση πολλών ανθρώπων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την πολύτιμη βοήθειά του, αλλά και την άριστη συνεργασία μας από το προπτυχιακό μέχρι το μεταπτυχιακό. Δίνοντάς μου τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, μου δόθηκαν ευκαιρίες να δημοσιεύσω εργασίες μου, σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια και να κάνω τα πρώτα μου βήματα σαν επιστημονικός συνεργάτης του Εργαστηρίου Διαχείρισης Επικίνδυνων και Τοξικών Αποβλήτων. Ευχαριστώ επίσης και τα άλλα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου, τους κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, καθηγητή του Τμήματος και κ. Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορα του Τμήματος Ορυκτών Πόρων, για την άριστη συνεργασία σε όλη την πορεία της πειραματικής διαδικασίας και την αξιολόγηση της διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη διδάκτορα κ. Αναστασιάδου Καλλιόπη για την πολύτιμη βοήθειά της, τις συμβουλές της και τη αμέριστη υπομονή της κατά τη συνεργασία μας στη μεταπτυχιακή μου διατριβή.

Καθοριστική για την ολοκλήρωση των αποτελεσμάτων της εργασίας ήταν και η βοήθεια της κ. Παντελάκη Όλγας για τις αναλύσεις στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και η βοήθεια των κ. Σταθογιάννη Φωτεινή, κ. Στρατάκη Αντώνη και κ. Μοραΐτη Δανιήλ σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη του εργαστηρίου Νομικό Γιώργο, Παπούλια Παναγιώτη, Πελλέρα Φραντζεσκα-Μαρία, Pivnenko Konstantin, Χριστόπουλο Κωνσταντίνο και Τιμοθεάτου Ελένη για τις ώρες που περάσαμε στο εργαστήριο αλλά και για τη συνεργασία μας στο μεταπτυχιακό. Στα πλαίσια αυτά, ευχαριστώ τη διδάκτορα Αϊβαλιώτη Μαρία που συνέβαλε στην εξέλιξη της διατριβής μου και ιδιαίτερα ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα του τμήματος Σημαντηράκη Φωτεινή που πάντα ήταν στο πλευρό μου.

Επιπλέον, ευχαριστώ τους αγαπημένους μου φίλους, Αλίκη, Βάσω, Γιάννη, Διονύση, Ελένη, Ευγενία, Ιωάννα, Κατερίνα, Μαρίνα, Νικολέττα, Ντίνο και Σταύρο για τις αξέχαστες στιγμές που μοιραστήκαμε στα όμορφα Χανιά.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Γιάννη και Ρούλα που με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια σε όλες μου τις επιλογές καθώς είναι δίπλα μου σε κάθε μου απόφαση και την αδερφή Σαββίνα που εύχομαι και σε εκείνη καλή σταδιοδρομία!

*Κουσαΐτη Αθανασία,*

Νοέμβριος 2012.

---

# Περιεχόμενα

---

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
----------------	---

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2

ΑΜΙΑΝΤΟΣ.....	5
2.1 Γενικά στοιχεία .....	5
2.2 Πυριτικά ορυκτά .....	6
2.3 Είδη και χαρακτηριστικά αμιάντου .....	10
2.3.1 Κατηγορίες αμιάντου .....	10
2.3.2 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες .....	12
2.4 Χρυσοσίλης .....	17
2.4.1 Ιδιότητες .....	18
2.4.2 Δομή.....	19
2.5 Βιομηχανικές μορφές αμιάντου και παραγωγή.....	21
2.5.1 Εφαρμογές αμιάντου .....	21
2.5.2 Παγκόσμια παραγωγή αμιάντου .....	26
2.6 Βλάβες στην ανθρώπινη υγεία.....	29
2.7 Νομοθετικό πλαίσιο .....	36

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 3

ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΙ ΡΥΠΟΙ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	39
3.1 Εισαγωγή στους πετρελαϊκούς ρύπους.....	39
3.2 Εξεταζόμενοι ρύποι.....	40
3.2.1 BTEX .....	40
3.2.2 MtBE.....	54
3.2.3 TAME .....	57

<b>3.3 Προσρόφηση .....</b>	<b>59</b>
3.3.1 Προσροφητικά Μέσα.....	60
3.3.2 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης.....	60
3.3.3 Κατηγορίες προσρόφησης.....	61
3.3.4 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης .....	62
3.3.5 Κινητική της προσρόφησης .....	67
<b>3.4 Δυνατότητα χρήσης αποβλήτων στην προσρόφηση.....</b>	<b>70</b>

## **Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 4**

<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ .....</b>	<b>71</b>
4.1. Εισαγωγή στην επεξεργασία .....	71
4.2. Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ .....	72
4.3. Μέθοδοι επεξεργασίας .....	74
4.4. Υδροθερμική επεξεργασία .....	77
4.5. Κινητική μελέτη διαλυτοποίησης αμιάντου .....	79
4.6. Υδροθερμική επεξεργασία με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων .....	85
4.7. Υδροθερμική επεξεργασία με χρήση οξέων .....	87

## **Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 5**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>95</b>
5.1. Πειραματική μεθοδολογία .....	95
5.1.1 Αμιαντούχα προσροφητικά υλικά.....	96
5.2. Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	98
5.2.1. Ατομική απορρόφηση (Atomic Adsorption Spectrometry - AAS) .....	103
5.2.2. Στοιχειακή ανάλυση .....	105
5.2.3. Ορυκτολογική Ανάλυση .....	108
5.2.4. Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) .....	112
5.2.5. Μελέτη Ειδικής Επιφάνειας .....	114
5.3. Ρύποι.....	117
5.3.1. Πειράματα κινητικής της προσρόφησης .....	119
5.3.2. Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης .....	120
5.3.3. Πειράματα κινητικής σε διαφορετικό pH.....	120
5.3.4. Προσδιορισμός Μηδενικού Σημείου και Ειδικής Επιφάνειας .....	121
5.3.5. Δειγματοληψία.....	122
5.4. Χημική ανάλυση .....	122

5.4.1. Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας .....	123
5.4.2. Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME) .....	125
5.4.3. Ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS .....	126

## **Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 6**

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....127**

6.1 Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων αποβλήτων .....	127
6.2 Ορυκτολογική μετατροπή αμιαντούχων υλικών .....	130
6.3. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης .....	136
6.4. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης .....	139
6.5. Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας .....	140
6.6. Αποτελέσματα κινητικής της προσρόφησης .....	143
6.5.1 Κινητική της Προσρόφησης για τα αμιαντούχα απόβλητα .....	143
6.5.2 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιάντου με HCl και H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	147
6.5.3 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με HCl και H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	151
6.6 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων κινητικής της προσρόφησης .....	155
6.7 Επίδραση του pH του διαλύματος στην προσρόφηση .....	158
6.8 Αποτελέσματα ισορροπίας της προσρόφησης .....	160
6.9 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων ισορροπίας της προσρόφησης .....	163

## **Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 7**

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....165**

7.1. Συμπεράσματα - Συζήτηση .....	165
7.2. Προτάσεις .....	167

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....169**

### **ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ .....176**





## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Το τετράεδρο του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ) <sup>4-</sup> ως δομική μονάδα των πυριτικών ορυκτών <sup>4</sup> . ..	7
Εικόνα 2: Δομές νησοπυριτικών (α), σωροπυριτικών(β), κυκλοπυριτικών(γ), φυλλοπυριτικών (δ), ινοπυριτικών ορυκτών (ε). .....	9
Εικόνα 3: Διαγραμματική απεικόνιση με τις κατηγορίες αμιάντου .....	10
Εικόνα 4: Μακροσκοπικές εικόνες αμιαντούχων ορυκτών: (α) Χρυσοτίλης, (β) Κροκιδόλιθος, (γ) Αμοσίτης, (δ) Ανθοφυλλίτης, (ε) Τρεμολίτης, (στ) Ακτινολίθος . .....	11
Εικόνα 5: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα. ..	20
Εικόνα 6: Δομή χρυσοτίλη με τα χαρακτηριστικά τετράεδρα και οκτάεδρα να σχηματίζουν σπειροειδείς κυλίνδρους. ....	21
Εικόνα 7: Σκεπή από αμιαντόπλακες στα αριστερά και ταβάνι ψεκασμένο με χρυσοτίλη για πυροπροστασία στα δεξιά .....	23
Εικόνα 8: Κουβέρτα πυροπροστασίας αριστερά και πετσέτα που περιέχει 20% χρυσοτιλικό αμίαντο . ....	24
Εικόνα 9: Φωτογραφία θερμομονωτικού ιμάντα αμιάντου για μεταλλικές σωληνώσεις στα αριστερά και αμιαντοκορδονιού στα δεξιά. ....	24
Εικόνα 10: Παγκόσμια παραγωγή αμιαντούχων προϊόντων από το 1920 έως το 2000 σε τόνους.....	26
Εικόνα 11: Διαγραμματική απεικόνιση ετήσιας παραγωγής αμιαντούχων προϊόντων παγκοσμίως από το 1920 έως το 2003. ....	27
Εικόνα 12: Κατανομή υλικών με βάση την αποδέσμευση ινών αμιάντου.....	30
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση καρκίνου των πνευμόνων όπου οι ίνες του αμιάντου περιορίζουν την οξυγόνωση στις κυψελίδες .....	31
Εικόνα 14: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή $1/n$ . ....	64
Εικόνα 15: Παράδειγμα κατανομής δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης $K_d$ .....	66
Εικόνα 16: Γραφική απεικόνιση ισόθερμων Freundlich, Langmuir και Γραμμική .....	67
Εικόνα 17: Η απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε XYTEA. ....	73
Εικόνα 18: Διάγραμμα φάσεων του νερού.....	78
Εικόνα 19: Στάδια απελευθέρωσης κατιόντων $\text{Mg}^{2+}$ από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου. ....	80
Εικόνα 20: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μικρούς χρόνους διαλυτοποίησης (20min), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχ. pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL). ....	83
Εικόνα 21: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μεγάλους χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL).....	83
Εικόνα 22: Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL).....	84
Εικόνα 23: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{Mg}^{2+}$ συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL).....	84
Εικόνα 24: Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό του πλέγμα . ....	86
Εικόνα 25: Άποψη του Μεταλλείου Αμιάντου MABE και δεξιά άποψη του κτιρίου της Νομαρχίας Χανίων. ....	97

Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης επεξεργασίας των αμιαντούχων αποβλήτων.....	98
Εικόνα 27: Δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την λειοτρίβηση. ....	99
Εικόνα 28: Δείγμα αμιαντοτσιμέντου πριν και μετά την λειοτρίβηση σε μαχαιρόμυλο.....	99
Εικόνα 29: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για υδροθερμική επεξεργασία.....	100
Εικόνα 30: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. ....	103
Εικόνα 31: Η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF) και η αρχή λειτουργίας της μεθόδου. ....	105
Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου από τα MABE. ....	111
Εικόνα 33: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος αμιαντοτσιμέντου (ΕΛΛΕΝΙΤ). ....	111
Εικόνα 34: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM. ....	113
Εικόνα 35: Χρυσοτιλικός αμιάντος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. ....	113
Εικόνα 36: Αμιαντοτσιμέντο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. ....	114
Εικόνα 37: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας της προσρόφησης. ....	118
Εικόνα 38: Μικροσύριγγες και μαγνητάκι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας.....	119
Εικόνα 39: Βασική διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου.....	124
Εικόνα 40: Ακτινογραφήματα δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με MLD από 0% μέχρι 94,60 και ακτινογράφημα άμορφου πυριτίου όπου, A= peak χρυσοτιλικού αμιάντου, M = μαγνητίτης και D = δολομίτης. ....	133
Εικόνα 41: Ακτινογραφήματα δείγματος αμιαντοτσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με MLD από 0% μέχρι 94,76% και ακτινογράφημα άμορφου πυριτίου, όπου A = peak αμιάντου, C = ασβεστίτης, CS = ανυδρίτης, CS = πυριτικό ασβέστιο, CaC = αραγωνίτης, Q = χαλαζίας, M = μαγνητίτης. ....	135
Εικόνα 42: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μη επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου (MLD=0%). ....	137
Εικόνα 43: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης χρυσοτιλικού αμιάντου επεξεργασμένου με HCl και H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5N για 6hr στους 80°C. ....	137
Εικόνα 44: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αμιαντοτσιμέντου μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5N για 6hr στους 80°C. ....	138

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Χημικός τύπος αμιαντούχων ορυκτών .....	13
Πίνακας 2: Μήκη και διάμετροι ινών αμιάντου με εφαρμογές σε διαφορετικά υλικά .....	14
Πίνακας 3: Αντοχή σε εφελκυσμό και σε χημική προσβολή με κατάταξη από το ανθεκτικότερο στο λιγότερο ανθεκτικό είδος αμιάντου.....	15
Πίνακας 4: Ιδιότητες διαφόρων τύπων ορυκτών αμιάντου .....	16
Πίνακας 5: Χημική σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου.....	17
Πίνακας 6: Βασικές ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου. ....	19
Πίνακας 7: Κατάταξη ινών κατά QAMA.....	25
Πίνακας 8: Παραγωγή αμιάντου ανά χώρα παγκοσμίως σε τόνους προϊόντων.....	28
Πίνακας 9: Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα από έκθεση στον αμίαντο, κάπνισμα ή και από τα δύο, σε σχέση με το γενικό πληθυσμό.....	32
Πίνακας 10: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, 8ωρη σταθμισμένη έκθεση.....	36
Πίνακας 11: Βασικές Ιδιότητες Βενζολίου (Benzene). ....	43
Πίνακας 12: Βασικές Ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene) .....	47

Πίνακας 13: Βασικές Ιδιότητες για το ethyl-benzene (αίθυλο-βενζόλιο). .....	50
Πίνακας 14: Βασικές Ιδιότητες για τα Ξυλένια (Xylenes) .....	53
Πίνακας 15: Βασικές ιδιότητες για το MTBE. ....	56
Πίνακας 16: Βασικές Ιδιότητες για το TAME. ....	59
Πίνακας 17 : Κωδικοί των επεξεργασμένων δειγμάτων. ....	102
Πίνακας 18 : Χημική σύσταση δείγματος χρυσωτικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου ...	107
Πίνακας 19: Τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών και της ειδικής επιφάνειας αυτών. ....	122
Πίνακας 20: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αμιαντούχων δειγμάτων πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες (%). ....	140
Πίνακας 21: Όγκος και μέση διάμετρος πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας των αμιαντούχων αποβλήτων πριν και μετά την επεξεργασία. ....	141
Πίνακας 22: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/l) για τα δείγματα του καθαρού χρυσωτικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου. ....	144
Πίνακας 23: Αποτελεσμάτων προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης. ....	145
Πίνακας 24 : Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/l) για τα επεξεργασμένα δείγματα αμιάντου “Alix1” και “Alix 2”. ....	147
Πίνακας 25: Αποτελεσμάτων προσαρμογής πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Alix 1 και Alix 2 στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. ....	149
Πίνακας 26 : Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/l) για τα επεξεργασμένα δείγματα αμιάντου “Alix 3” και “Alix 4”. ....	151
Πίνακας 27: Αποτελεσμάτων προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων Alix 3 και Alix 4 στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης και ψευδο-πρώτης τάξης. ....	152
Πίνακας 28: Ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων. ....	157
Πίνακας 29: Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για τα δείγματα Alix 2 και Alix 4 (Συγκεντρώσεις σε mg/l). ....	161
Πίνακας 30: Υπολογισμός συντελεστών της ισόθερμης Freundlich για τα εξεταζόμενα δείγματα για όλους τους ρύπους. ....	163

### Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: MLD συναρτήσει της κανονικότητας του αντίστοιχου διαλύματος οξέως σε θερμοκρασιακό εύρος από 25 έως 300°C, για 6 hr επεξεργασίας. ....	89
Διάγραμμα 2: Βαθμός εκχύλισης μαγνησίου συναρτήσει χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για διαλύματα ισχυρών και ασθενών οξέων σε διάφορες συγκεντρώσεις. ....	91
Διάγραμμα 3: Βαθμός εκχύλισης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, 24hr-1400hr, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. ....	93
Διάγραμμα 4: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για το HCl και H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> οξύ αντίστοιχα για το δείγμα του χρυσωτικού αμιάντου. ....	129
Διάγραμμα 5: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για το HCl και H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> οξύ αντίστοιχα για το δείγμα του αμιαντοτσιμέντου. ....	130

Διάγραμμα 6: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C με κανονικότητας διαλύματος οξέων 2,5N. ....	131
Διάγραμμα 7: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου με επεξεργασία στους 80°C για 6hr με κανονικότητα διαλύματος οξέος 2,5N.....	132
Διάγραμμα 8:Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.....	142
Διάγραμμα 9: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου αντίστοιχα. ....	144
Διάγραμμα 10: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos”. ....	146
Διάγραμμα 11: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”. ....	146
Διάγραμμα 12: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα Alix 1 και Alix 2 αντίστοιχα. ....	148
Διάγραμμα 13: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”. ....	150
Διάγραμμα 14: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”. ....	150
Διάγραμμα 15: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του Alix 3 και του Alix 4 αντίστοιχα.....	152
Διάγραμμα 16: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Alix3”.....	153
Διάγραμμα 17: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για τον εξεταζόμενο ρύπο MtBE για το δείγμα “Alix3”.....	154
Διάγραμμα 18: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Alix4”.....	154
Διάγραμμα 19 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου. ....	156
Διάγραμμα 20 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα δείγματα αμιαντοτσιμέντου. ....	156
Διάγραμμα 21: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό Alix4 σε διαφορετικά pH υδατικού διαλύματος. ....	159
Διάγραμμα 22: Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα Alix 2- υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσοτίλης με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	162
Διάγραμμα 23: Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα Alix 4- υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιαντοτσιμέντο με HCl. ....	162
Διάγραμμα 24: Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού Alix 2.....	164
Διάγραμμα 25: Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού Alix 4.....	164



# Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1

## Εισαγωγή

---

**Η** λέξη αμιάντος περικλείει μια ομάδα ινωδών πυριτικών ορυκτών. Εξορύχτηκε και χρησιμοποιήθηκε παγκοσμίως, χάρη στις ιδιότητές του, σε πλήθος προϊόντων. Ο μεγάλος αριθμός των χρήσεών του οδήγησε σε μια εξίσου μεγάλη συγκέντρωση προϊόντων αμιάντου κυρίως σε δομικά και μονωτικά υλικά.

Η ανησυχία γύρω από την τοξικότητα και την καρκινογόνο δράση / ιδιότητα του αμιάντου ξεκίνησε στις αρχές του 20ου αιώνα και εκφράστηκε σε νομολογία μόλις το 1970, με πρωτεργάτιδα χώρα τη Δανία. Η απόκρυψη και η αδιαφορία της επικινδυνότητας του αμιάντου από τη βιομηχανία ενίσχυσε μια κατάσταση αυξανόμενης θνησιμότητας εργατών στους χώρους παραγωγής του και ταυτόχρονα επιβάρυνε το περιβάλλον. Έτσι κατέστη αναγκαία, τα τελευταία χρόνια, η απομάκρυνση αμιαντούχων υλικών, με προτεραιότητα στα δημόσια κτήρια και εγκαταστάσεις. Η νομοθεσία ορίζει την απομάκρυνση και απόρριψη κάθε αμιαντούχου προϊόντος, το οποίο έχει χάσει τα χαρακτηριστικά του ή έχει εγκαταλειφθεί ή πρόκειται να εγκαταλειφθεί και παράγει απόβλητα με περιεχόμενο αμιάντο (ACW – Asbestos Containing Waste) σε μεταβλητές ποσότητες, από 5 έως 100% κατά βάρος. Το είδος αμιάντου που εμπεριέχεται σε ποσοστό περισσότερο από 95% στα απόβλητα αμιάντου, είναι ο χρυσοτιλικός ή λευκός αμιάντος.

Εξαιτίας του υψηλού κόστους των συμβατικών τεχνικών επεξεργασίας των αποβλήτων αμιάντου (ACW), η μεταφορά και απόρριψη σε ΧΥΤΕΑ είναι η πιο κοινή μέθοδος εξυγίανσης, παρόλο που είναι η λιγότερο αποτελεσματική, αφού δεν εξαλείφει το πρόβλημα του αμιάντου. Στην Ελλάδα και σε άλλες χώρες της Ε.Ε., λόγω έλλειψης Χώρων Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ), τα απόβλητα αμιάντου εξάγονται και μεταφέρονται σε ΧΥΤΕΑ χωρών όπως η Γερμανία (κοινός προορισμός), αυξάνοντας το κόστος (συσκευασία, ειδική μεταφορά, κόστος

απόρριψης). Η οικονομική δαπάνη λοιπόν, καθιστά εκ των προτέρων μια μέθοδο ελκυστική ή απορριπτέα. Ακόμη η τακτική της σταθεροποίησης/στερεοποίησης χρησιμοποιείται για εγκλωβισμό τοξικών & επικίνδυνων αποβλήτων ανάλογα με την οποία πραγματοποιείται ανάμιξη των αποβλήτων με άλλα υλικά, όπως π.χ. το τσιμέντο και κατά συνέπεια αποτελεί μια ιδιαίτερα οικονομική επεξεργασία μεγάλης αποδοτικότητας. Με την τακτική αυτή, όμως, απαιτείται η μεταφορά σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ) και μάλιστα αυξάνοντας τον όγκο των αποβλήτων εξαιτίας της προσθήκης πρόσθετων υλικών. Επίσης, ιδιαίτερο βάρος δίνεται, σε επικίνδυνες αέριες εκπομπές, ανεπιθύμητα απόβλητα και στο χρόνο επεξεργασίας, που συνεκτιμούνται στις αρνητικές επιπτώσεις των εκάστοτε τεχνικών επεξεργασίας.

Πολλές τεχνικές επεξεργασίας αμιάντου έχουν προταθεί, όπως θερμικές και χημικές κυρίως αλλά, μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα. Γενικά, οι θερμικές τεχνικές απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 100° C, ενώ οι χημικές κάνουν χρήση ισχυρών οξέων και αντιμετωπίζουν προβλήματα ως προς τον εμποτισμό του υλικού προς επεξεργασία. Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη (απορρέει από την κατανάλωση ενέργειας, του χρόνου επεξεργασίας, του εξοπλισμού, των αντιδραστηρίων, κλπ.), το περιβαλλοντικό κόστος (αφορά επικίνδυνα αντιδραστήρια, τοξικά αερίδια και απόβλητα της επεξεργασίας, κλπ.), την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του (επαναχρησιμοποίηση ή απόρριψη), καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια (in situ – ex situ επεξεργασίες, πολυπλοκότητα επεξεργασίας κλπ.)

Η συνεκτίμηση των παραπάνω παραγόντων προτρέπει στην αναζήτηση μιας τεχνικής χαμηλής θερμοκρασίας σε σχέση με άλλες θερμικές μεθόδους, άρα και χαμηλότερου ενεργειακού κόστους, καθώς επίσης και μιας ‘καθαρής’ τεχνικής, δηλαδή μιας τεχνικής που να μην επιβαρύνει το περιβάλλον με πρόσθετους ρύπους σε αντιδιαστολή με τις χημικές μεθόδους. Ταυτοχρόνως, βασική επιδίωξη αποτελεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του μη τοξικού υλικού που παράγεται από τις ανάλογες μεθόδους επεξεργασίας.



Η παραπάνω πρόταση ικανοποιείται με την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων αποβλήτων, τόσο καθαρού χρυσोटλικού αμιάντου όσο και αμιαντοτσιμέντου. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και χρόνους με την προσθήκη οξέων, με στόχο την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του αμιάντου διαλυτοποιώντας το επιφανειακό στρώμα βρουσίτη των ινών που ευθύνεται κυρίως για τις χημικές αντιδράσεις με τα κύτταρα του ανθρώπινου οργανισμού. Έτσι, μετατρέπεται η τοξική ινώδης κρυσταλλική μορφή του αμιάντου σε άμορφο υλικό, πλούσιο σε πυρίτιο. Το κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες είναι ιδιαίτερα χαμηλό συγκριτικά με την θερμική επεξεργασία, συναγωνίζεται ακόμη και το κόστος απόθεσης του υλικού σε ΧΥΤΕΑ.

Κατά συνέπεια, ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να ερευνήσει και να αξιολογήσει την επαναχρησιμοποίηση των αμιαντούχων αποβλήτων σαν προσροφητικά μέσα που επεξεργάστηκαν με την τεχνική της υδροθερμικής επεξεργασίας παρουσία οξέων, ώστε να αποδειχθεί ότι η μέθοδος πλεονεκτεί οικονομικά σε σχέση με τις θερμικές τεχνικές και κυρίως επιτρέπει την αποτελεσματική εξουδετέρωση του αμιάντου.

Συνοπτικά, στο δεύτερο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής παρέχονται γενικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή, τις ιδιότητες, τις χρήσεις και την παραγωγή σε παγκόσμια κλίμακα με ιδιαίτερη βαρύτητα στον χρυσοτίλη. Επίσης, αναφέρονται οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου συμπεραίνοντας έτσι την επικινδυνότητά του και δίνονται επιγραμματικά, οι διεθνείς οδηγίες και η ελληνική νομολογία. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι ιδιότητες και η τοξικότητα των ρύπων που θα εξεταστούν καθώς επίσης και η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας της προσρόφησης στην εξυγίανση των υδάτων ρυπασμένων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες.

Το τέταρτο κεφάλαιο είναι μια βιβλιογραφική αναφορά στις κυριότερες τεχνικές επεξεργασίας αμιάντου που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα σύγκρισης και καταγραφής πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των εκάστοτε τεχνικών, δίνοντας όμως μεγαλύτερη έμφαση στην υδροθερμική επεξεργασία με χρήση οξέων και στα αποτελέσματα ερευνών με χρήση της μεθόδου αυτής. Αξιοποιώντας στη συνέχεια τα συμπεράσματα αυτών των μελετών, γίνεται

αναφορά σε αποτελέσματα και βέλτιστες συνθήκες στις οποίες επιτυγχάνεται πλήρης αποτοξικοποίηση των αποβλήτων με το χαμηλότερο δυνατό περιβαλλοντικό και οικονομικό κόστος. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας επεξεργασίας των αμιαντούχων αποβλήτων στη παρούσα διατριβή.

Στα επόμενα κεφάλαια, παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος της εργασίας όπου περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την επεξεργασία των υλικών όσο και για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων. Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ποιοτικών και ποσοτικών προσδιορισμών των επεξεργασμένων δειγμάτων, τα πειράματα διαλείποντος έργου της προσρόφησης σε διαφορετικά pH για τους εξεταζόμενους ρύπους και τα αποτελέσματα αυτών. Τέλος, παρατίθενται η συζήτηση και τα συμπεράσματα της διατριβής.

#### 2.1 Γενικά στοιχεία

Ο όρος αμύαντος ή ‘asbestos’, όπως χρησιμοποιείται διεθνώς, χαρακτηρίζει ένα ανόργανο υλικό ινώδους μορφής που ανήκει στην οικογένεια των πυριτικών ορυκτών. Οι ίνες του διαμορφώνονται κάτω από σπάνιες συνθήκες, υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας όταν μαγματικά πρωτογενή πετρώματα κρυσταλλώνονται σε δεσμίδες εκατοντάδων χιλιάδων ισχυρών, εύκαμπτων μικρότερων ινών που μοιάζουν με τις φυτικές ίνες (Habashi F., 2002). Ο αμύαντος είναι ένας εξαιρετικά χρήσιμος φυσικός πόρος και έχει μελετηθεί εκτενώς η σύνθεσή και σύστασή του.

Λόγω των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων όπως η υψηλή μηχανική αντοχή (τετραπλάσια του χάλυβα), η ελαστικότητα, η αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες (100-1700°C), στα διαβρωτικά χημικά (όξινα και αλκαλικά διαλύματα), ακόμη η αντίστασή του στον ηλεκτρισμό και η μεγάλη θερμομονωτική ικανότητά του, χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές και αποτέλεσε πρώτη ύλη σε περίπου 3.000 προϊόντα. Ο αμύαντος λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων του και ιδιαίτερα του χαμηλού του κόστους αποτέλεσε ιδανικό μονωτικό και κατασκευαστικό υλικό για πολλές δεκαετίες. Έτσι, σήμερα αμιαντούχα υλικά χρησιμοποιούνται σχεδόν παντού. Σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, εργοστάσια, δημόσια κτίρια, σχολεία, κατοικίες. Για παράδειγμα με αμύαντο κατασκευάζεται ένα τσιμεντοκονίαμα που περιορίζει τους ήχους. Επίσης, αναμειγνύοντας τον αμύαντο με άργιλο ή με άλλα ορυκτά, παρασκευάζονται τεχνητοί λίθοι, όπως είναι το αμιαντόξυλο, ο ετερνίτης και ο αμιαντοσχιστόλιθος. Ακόμη χρησιμοποιείται για την κατασκευή των ειδικών πυροσβεστικών στολών και με κατάλληλη κατεργασία χρησιμοποιούνταν, για πολλά χρόνια, στα φρένα των αυτοκινήτων.

Τέλος, οι ίνες του αμιάντου χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία κατασκευής σχοινιών, υφασμάτων και γενικά υλών που δεν καίγονται. Άλλα είδη αμιάντου χαμηλής ποιότητας χρησιμοποιούνται στην οικοδομική για πλίνθους, σωλήνες και άλλα πυρίμαχα οικοδομικά υλικά<sup>1</sup>.

Παγκοσμίως περίπου το 85% που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των προϊόντων αμιαντοτσιμέντου (σωλήνες και φύλλα) αποτελεί ο χρυσοτιλικός αμιάντος (chrysotile). Το 1992, περίπου 28 εκατομμύρια τόνοι των προϊόντων αμιαντοτσιμέντου παρήχθησαν σε περίπου 100 χώρες σε όλο τον κόσμο (Pigg, 1994). Ειδικότερα, μεγάλη ποσότητα σε εκμεταλλεύσιμα μεγέθη βρίσκεται στα επιφανειακά ορυχεία του Quebec στον Καναδά, στη Βραζιλία, στην πρώην Σοβιετική Ένωση, στη Ζιμπάμπουε και στη Ν. Αφρική. Απαντάται ακόμη και στην Κίνα, στην Ιταλία, στην Κύπρο, στις Η.Π.Α. και στην Αυστραλία (Lemen et al., 1994). Στη χώρα μας ο αμιάντος υπάρχει στην Κοζάνη, στην Ήπειρο, στην Εύβοια, στην Άνδρο, στην Ανάφη, στη Σάμο και στη Σταμάτα Αττικής<sup>2</sup>.

Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια αποδείχθηκε ότι οι ίνες αμιάντου προκαλούν διάφορες ινώσεις ειδικά στους πνεύμονες, και γι' αυτό τον λόγο έχουν απαγορευτεί όλα τα προϊόντα που περιέχουν αμιάντο. Μέχρι την πλήρη απαγόρευσή του (01.01.2005), η Ελλάδα κατείχε την 7η θέση παγκοσμίως στην εξόρυξη αμιάντου με παραγωγή 100.000 τόνους χρυσοτίλη/έτος.

## **2.2 Πυριτικά ορυκτά**

Τα πυριτικά ορυκτά αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία μεταλλευμάτων. Περίπου το 90% της γήινης επιφάνειας αποτελείται από πυριτικά ορυκτά καθώς το οξυγόνο και το πυρίτιο είναι τα στοιχεία που αφθονούν στην γήινη επιφάνεια<sup>3</sup>. Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ .

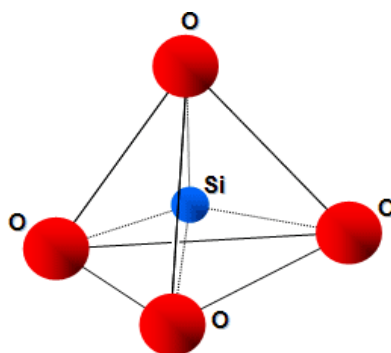
---

<sup>1</sup> [www.livepedia.gr](http://www.livepedia.gr)

<sup>2</sup> [www.livepedia.gr](http://www.livepedia.gr)

<sup>3</sup> <http://www.galleries.com/minerals/SILICATE/class.htm>

Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν<sup>4</sup>. Αυτή η δομή δίνει τη δυνατότητα στα ιόντα οξυγόνου να συνδεθούν με ένα καινούριο τετράεδρο ( $\text{SiO}_4$ ) και ούτω καθεξής. Τα πυριτικά ορυκτά ανάλογα με το πώς παρουσιάζονται τα τετράεδρα έχουν διαφορετικές δομές: μορφή μεμονομένων δομών, διπλών δομών, αλυσιδωτών, φυλλοειδών, δομών δακτυλίων και πλέγματα δομών τετραέδρων<sup>5</sup>.



**Εικόνα 1:** Το τετράεδρο του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> ως δομική μονάδα των πυριτικών ορυκτών<sup>4</sup>.

Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή. Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου όπως ιόντα  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Al}^{3+}$ , όπως επίσης και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετράεδρου<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> [www.metal.ntua.gr](http://www.metal.ntua.gr)

<sup>5</sup> <http://www.galleries.com/minerals/SILICATE/class.htm>

Τα πυριτικά ορυκτά (Silicate Group) βάσει της αναλογίας Si:O που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα τους, διαιρούνται στις παρακάτω κατηγορίες<sup>6</sup>:

1. Νησοπυριτικά (Nesosilicates) ή Ορθοπυριτικά –μεμονομένα τετράεδρα
2. Σωροπυριτικά (Sorosilicates) - τετράεδρα σε ζεύγη
3. Κυκλοπυριτικά (Cyclosilicates) – τετράεδρα σε δακτυλίους
4. Ινοπυριτικά (Inosilicates) ή Αλυσσοπυριτικά - αλυσιδωτές δομές
5. Φυλλοπυριτικά (Phyllosilicates) - φυλλοειδείς δομές
6. Τεκτοπυριτικά (Tectosilicates) - τρισδιάστα πλέγματα τετράεδρων.

Συγκεκριμένα τα ινοπυριτικά αποτελούνται από τρεις ομάδες ορυκτών<sup>7</sup>:

- Πυρόξενοι
- Πυροξενοειδή (βολλαστονίτης, πεκτόλιθος, ροδονίτης)
- Αμφίβολοι (τρεμολίτης, ακτινολίτης, ανθοφυλλίτης, κροκιδόλιθος)

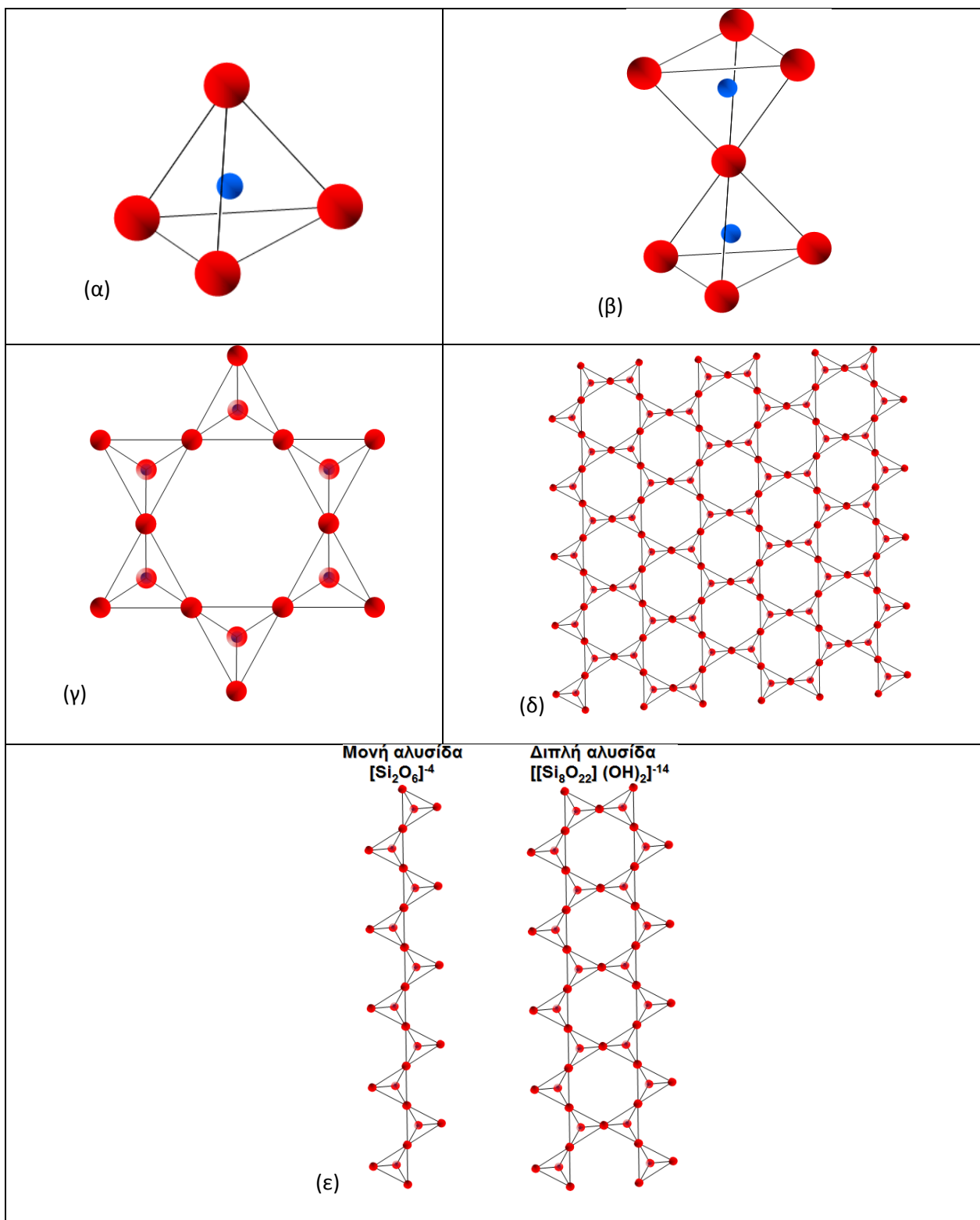
Αντίστοιχα τα φυλλοπυριτικά διακρίνονται στις παρακάτω ομάδες<sup>7</sup>:

- Ομάδα σερπεντινών (αντιγορίτης, χρυσοτίλης, λιζαρδίτης, σερπεντίνης)
- Ομάδα αργιλικών ορυκτών (καντίτες, σμεκτίτες και τον ιλλίτη)
- Ομάδα μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης, βιοτίτης)
- Ομάδα τάλκη (τάλκης, πυροφυλλίτης)
- Ομάδα χλωριτών (κλινόχλωρο, πεννίτης, δαφνίτης, κτλ.)

Στην κατηγορία των ινοπυριτικών και των φυλλοπυριτικών ορυκτών ανήκουν τύποι αμιάντου, που περιλαμβάνονται στην ομάδα των αμφιβόλων και των σερπεντινών (εικόνα 2).

<sup>6</sup> <http://el.wikipedia.org/wiki/Ορυκτό>

<sup>7</sup> [www.metal.ntua](http://www.metal.ntua)



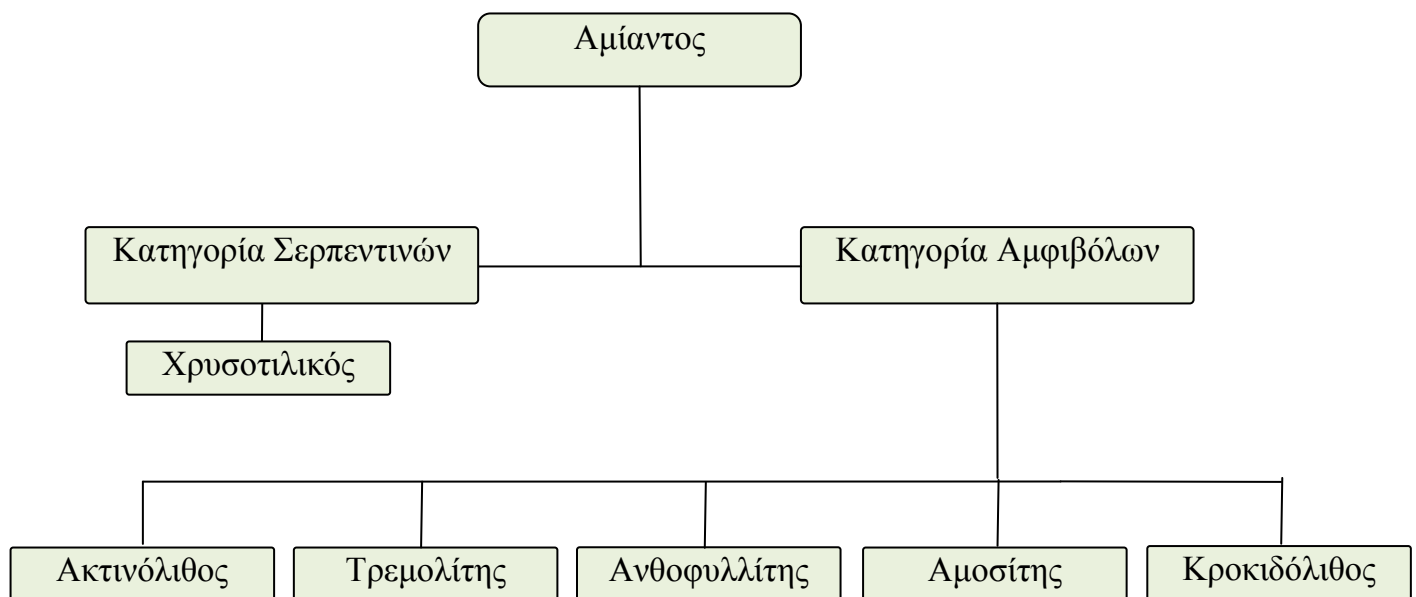
**Εικόνα 2:** Δομές νησοπηριτικών (α), σωροπηριτικών(β), κυκλοπηριτικών(γ), φυλλοπηριτικών (δ), ινοπηριτικών ορυκτών (ε)<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> [www.metal.ntua](http://www.metal.ntua)

## 2.3 Είδη και χαρακτηριστικά αμιάντου

### 2.3.1 Κατηγορίες αμιάντου

Ο αμίαντος συναντάται σε δύο μορφές: το σερπεντινικό και τον αμφιβολιτικό. Ανάλογα με το είδος του, μπορεί να περιέχει μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca) ή νάτριο (Na). Ο πιο διαδεδομένος είναι ο χρυσοτιλικός αμίαντος (λευκός αμίαντος) που ανήκει στην κατηγορία των σερπεντινών και αποτελεί τον πιο κοινό τύπο με τη μεγαλύτερη αξία. Ο κροκιδόλιθος ή μπλέ αμίαντος, ο αμοσίτης ή καφέ αμίαντος, ο ανθοφυλλίτης, ο τρεμολίτης και ο ακτινόλιθος ανήκουν στην κατηγορία των αμφιβόλων (NICNAS, 1999). Επισημαίνεται ότι η ταυτοποίηση των ορυκτών δεν γίνεται μόνο με βάση το χρώμα, γιατί αυτό μπορεί να αλλάζει με την επίδραση της θερμότητας ή με τη χημική επεξεργασία. Η κατηγοριοποίηση καθώς και σχετικό φωτογραφικό υλικό με τα διαφορετικά είδη αμιάντου παρουσιάζονται στην εικόνα 3 και στην εικόνα 4.

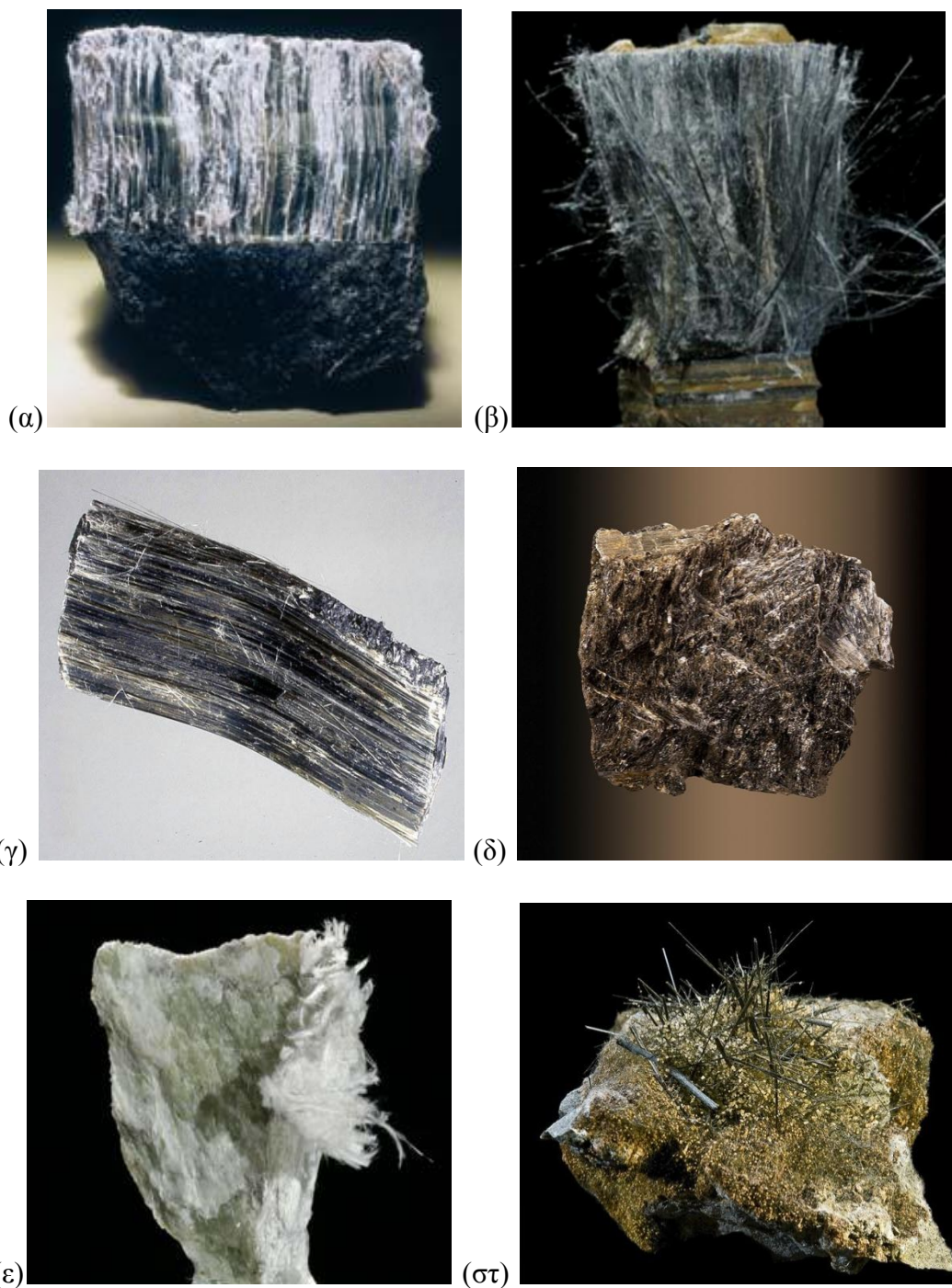


Εικόνα 3: Διαγραμματική απεικόνιση με τις κατηγορίες αμιάντου (NICNAS, 1999, H.P.A., 2007).

Γενικότερα, ο αμίαντος είναι υλικό με μακρόστενους ινώδεις κρυστάλλους, ποικίλων διαμέτρων και μηκών χαρακτηριζόμενο ως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), όταν οι διαστάσεις των ινών ανέρχονται σε μήκος  $L > 5\mu\text{m}$ , διάμετρο  $d < 3\mu\text{m}$  και λόγο 'μήκους : διαμέτρου'  $\geq$  '3:1'. Σαν υλικό είναι εύκαμπτο με μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό, στη χημική



(βάσεις) και θερμική προσβολή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορεί να διαχωριστεί με μηχανικά μέσα σε ίνες ποικίλου μήκους και διατομής. Ο αμίαντος δεν έχει ανιχνεύσιμη οσμή ή γεύση (Αξιώτης Δ., 2009).



**Εικόνα 4:** Μακροσκοπικές εικόνες αμιαντούχων ορυκτών: (α) Χρυσοτίλης, (β) Κροκιδόλιθος, (γ) Αμοσίτης, (δ) Ανθοφυλλίτης, (ε) Τρεμολίτης, (στ) Ακτινόλιθος<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> [www.mindat.org](http://www.mindat.org)

### **2.3.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες**

Ο αμιάντος είναι ένα ορυκτό που χάρη στις ιδιότητές του έχει πάνω από 3000 χρήσεις και εφαρμογές (Langer A. M. et al., 1978). Λόγω της ινώδους δομής εμφανίζει σπουδαίες φυσικές και χημικές ιδιότητες : δεν καίγεται, δεν προσβάλλεται από χημικά, δεν οξειδώνεται, δεν επιτρέπει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, είναι θερμομονωτικό και ηλεκτρομονωτικό ορυκτό και τέλος εμφανίζει σημαντική ευκαμψία και αντοχή στον εφελκυσμό.

Για να εκτιμηθεί η ποιότητά του λαμβάνονται υπόψη οι εξής ιδιότητες (Πρατσόλη Σ., 2006) :

- Μήκος της ίνας
- Ευκαμψία
- Ικανότητα κλωστοποιήσεως και υφάνσεως
- Αντοχή σε θερμότητα
- Χημική δραστηριότητα
- Αντοχή σε εφελκυσμό
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Χαρακτήρας φίλτρου

Οι ίνες του αμιάντου (fibres) σχηματίζονται από δεσμίδες ινιδίων (fibrils) διαφόρων μεγεθών οι οποίες έχουν μήκος πάνω από ένα εκατοστό. Οι ίνες του αμιάντου είναι ουσιαστικά άφθαρτες, δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται στον αέρα, δε διαλύονται στο νερό υπό την έννοια της καταστροφής της κρυσταλλικής τους δομής και δεν αποσυντίθενται με τον χρόνο ( Αξιώτης Δ., 2009).

Στα διαφορετικά είδη ορυκτών αμιάντου η δομή των ινιδίων καθώς και η διάταξή τους μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Τα χαρακτηριστικά των ινών διαφέρουν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση (Πίνακας 1 και 2). Όταν περιέχουν μεγάλο ποσοστό Mg παρουσιάζουν μια λευκή και λεία υφή με διάμετρο μικρότερη από 0,003μm. Αντίστοιχα ίνες που περιέχουν μεγάλη ποσότητα Fe έχουν τραχιά και αιχμηρή δομή και η διάμετρός τους είναι δεν είναι μικρότερη από 0,001μm (Roggli, 2004). Συνήθως, τα ινίδια αυτά έχουν μήκος κυμαινόμενο από 0,2 έως 200μm. Αντίστοιχα, η διάμετρός τους είναι αρκετά μικρή καθώς κυμαίνεται από 0,03 έως 0,25μm. Οι ίνες

του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι γενικά μικρότερες από αυτές του αμφιβόλου και του κροκιδόλιθου και ακόμη πιο μικρές από τις ανάλογες του αμοσίτη, του ανθοφυλλίτη και του τρεμολίτη (Schreier H., 1989). Ωστόσο, παρόλο που οι ίνες του αμοσίτη είναι μεγαλύτερες από τις ίνες των άλλων τύπων, είναι ταυτοχρόνως και οι πιο εύθρυπτες. Από τη άλλη, οι ίνες του αμφιβόλου έχουν συνήθως μεγαλύτερη διάμετρο από αυτές του χρυσοτιλικού και σαν αποτέλεσμα είναι πιο σκληρές και εύκαμπτες. Επίσης, τα ινίδια του αμφιβόλου είναι πιο εύκαμπτα σε σχέση με του χρυσοτιλικού αμιάντου και αναπτύσσονται σε παράλληλη διάταξη.

Μικροσκοπικά, η ίνα χρυσοτίλη είναι ένας σχηματισμός κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή. Αντίθετα, οι ίνες των αμφιβόλων έχουν δομή που μοιάζει με στερεό κύλινδρο με διάφορες ελλειψοειδείς διατομές. Ακόμη, σημαντικές διαφορές έχουν τα διάφορα είδη όσο αφορά στην ειδική επιφάνεια, με το χρυσοτιλικό αμιάντο ( $10\text{--}27\text{m}^2/\text{g}$ ) να παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση τον κροκιδόλιθο ( $2\text{--}15\text{m}^2/\text{g}$ ) και τον αμοσίτη ( $1\text{--}6\text{m}^2/\text{g}$ ) (Πίνακας 2). Συνεπώς, το μήκος, η διάμετρος των ινών, η δομή και η διάταξή τους είναι μεγέθη άμεσα εξαρτώμενα από το είδος του ορυκτού και τη γεωλογική του προέλευση (Schreier H., 1989).

**Πίνακας 1:** Χημικός τύπος αμιαντούχων ορυκτών (Roggli V. et al., 2004).

Είδος Αμιάντου	Χημικός τύπος
Χρυσοτιλικός	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Κροκιδόλιθος	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{++}\text{Fe}^{+++}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Αμοσίτης	$(\text{Fe—Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ Fe > 5
Τρεμολίτης	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Ανθοφυλλίτης	$(\text{Mg—Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ Mg > 6
Ακτινολίτης	$\text{Ca}_2\text{MgFe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Ο λόγος του μήκους της ίνας προς τη διάμετρό της είναι χαρακτηριστικός για κάθε τύπο ορυκτού αμιάντου. Ενώ στα περισσότερα ινώδη ορυκτά ο λόγος μήκος προς διάμετρο είναι μικρότερος από 3:1, στα αμιαντούχα είναι μεγαλύτερος. Πολλές μελέτες έχουν βασιστεί στο λόγο αυτό για να μπορέσουν να συσχετίσουν την επίδραση των ινών στον ανθρώπινο οργανισμό (Addison J. et al., 2008, Roach Huw D. et al., 2002, Meldrum, 1996). Επιπλέον, όσο αφορά στο μήκος της ίνας, αυτές οι οποίες είναι μεγαλύτερες αξίζουν περισσότερο για αυτό και ο διαχωρισμός των ινών

γίνεται με βάση αυτή την ιδιότητα. Σε βιομηχανικό επίπεδο δηλαδή προτιμούνται ίνες με μήκος που κυμαίνεται από 1- 2mm (Schreier H., 1989). Ακόμη, εφόσον ο αμιάντος έχει την ικανότητα να διαχωρίζεται σε λεπτές ίνες με χημικά ή μηχανικά μέσα, παρέχει τη δυνατότητα κλωστοποιήσεως και υφάνσεως με πλήθος εφαρμογών στη βιομηχανία. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «ινοποίηση». Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό μήκος και η διάμετρος των ινών αμιάντου σε διαφορετικά προϊόντα.

**Πίνακας 2:** Μήκη και διαμέτροι ινών αμιάντου με εφαρμογές σε διαφορετικά υλικά (Πρατσόλη Σ., 2006).

	Υφάσματα	Μονωτικά υλικά	Αμιαντοτσιμέντα	Υλικά τριβής	Πλακίδια δαπέδου
<b>Μήκος ίνας (mm)</b>	8-24	5-17	2-13	2-4	1-3
<b>Διάμετρος ίνας (μm)</b>	0,03-100	0,03-100	0,03-100	0,03-100	0,03-100

Εκτός από το μήκος της ίνας και την ευκαμψία της, οι βασικότερες ιδιότητες που συνιστούν τον αμιάντο απαραίτητο στη βιομηχανία είναι η θερμική του αντίσταση και η χημική του αδράνεια. Όλα τα είδη αποσυντίθενται σε απλούστερες δομές σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 και 400°C. Χάρη στην αντοχή που παρουσιάζουν τα ορυκτά αυτά στη θερμότητα, χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή πολλών μονωτικών υλικών. Η δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου μπορεί να διατηρηθεί πάνω από τους 500 με 600°C, ενώ κοντά στους 700 °C μετατρέπεται σε φορστερίτη. Οι δομικές αυτές μεταβολές λαμβάνουν χώρα στον κροκιδόλιθο και στον αμοσίτη σε θερμοκρασίες κάτω των 400°C και στους 700°C μετατρέπεται ο κροκιδόλιθος σε πυροξένιο (pyroxene) (Schreier H., 1989). Η χημική δραστηριότητα διαφέρει από είδος σε είδος καθώς τα ισχυρά οξέα αποσυνθέτουν γρήγορα το χρυσοτιλικό αμιάντο ενώ οι αμφίβολοι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή (Kirkemboi P., 1988). Αντίστοιχα, ο κροκιδόλιθος και ο τρεμολίτης είναι πολύ πιο ανθεκτικοί στην επίδραση των οξέων σε αντίθεση με τον αμοσίτη και τον ακτινολίτη.

Από την άλλη, τα ισχυρά αλκαλικά έχουν ελάχιστη επίδραση στις ίνες του αμιάντου και ειδικά στο χρυσοτιλικό και για αυτό το συγκεκριμένο είδος χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή του αμιαντοτσιμέντου.

Άλλη σημαντική ιδιότητα είναι επίσης και η αντοχή στον εφελκυσμό που κατέστησε ευρεία τη χρήση του αμιάντου στις τσιμεντοκατασκευές. Έχει διαπιστωθεί ότι οι κοντύτερες ίνες έχουν περισσότερη αντοχή στον εφελκυσμό από τις μακρύτερες ίνες. Συγκεκριμένα, του χρυσοτίλη και του κροκιδόλιθου είναι πιο ανθεκτικές και σκληρές από του αμοσίτη (Kirkemboi P., 1988).

Συνοπτικά, παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 η κατάταξη των διαφόρων τύπων αμιάντου στην αντοχή σε εφελκυσμό και στην αντοχή σε οξέα. Όπως διαπιστώνεται, ο χρυσοτίλης είναι από τους τύπους αμιάντου με μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό αλλά μικρή αντοχή στην χημική προσβολή (οξέα) όπως φαίνεται από την παρακάτω κατάταξη (Αξιώτης, 2009).

**Πίνακας 3:** Αντοχή σε εφελκυσμό και σε χημική προσβολή με κατάταξη από το ανθεκτικότερο στο λιγότερο ανθεκτικό είδος αμιάντου (Αξιώτης, 2009).

Αντοχή σε εφελκυσμό
Κροκιδόλιθος>Χρυσοτίλης>Αμοσίτης>Ανθοφυλλίτης>Τρεμολίτης>Ακτινόλιθος
Αντοχή σε χημική προσβολή (οξέα)
Τρεμολίτης>Ανθοφυλλίτης>Κροκιδόλιθος>Ακτινόλιθος>Αμοσίτης>Χρυσοτίλης

Τέλος οι μαγνητικές ιδιότητες των αμιαντούχων ορυκτών έχουν διερευνηθεί και βρίσκουν εφαρμογή εκεί που απαιτείται ηλεκτρική μόνωση. Ειδικότερα ο χρυσοτίλης παρουσιάζει μικρότερη μαγνητική ευαισθησία από τα άλλα είδη που είναι πιο πλούσια σε σίδηρο και έχουν μεγαλύτερη μαγνητική ευαισθησία (Schreier H., 1989).

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται η χημική ανάλυση (%) και συνοπτικά φυσικές και μηχανικές ιδιότητες διαφόρων τύπων ορυκτών αμιάντου.

**Πίνακας 4:** Ιδιότητες διαφόρων τύπων ορυκτών αμιάντου (Αξιώτης, 2009, NICNAS, 1999, Schreier H., 1989, Virta R. L., 2005).

Χημική ανάλυση (% σύνθεση των κυριότερων συστατικών)						
	Χρυσότιλος	Κροκιδόλιθος	Αμοσίτης	Ανθοφυλλίτης	Τρεμολίτης	Ακτινολίτης
SiO <sub>2</sub>	38-42	49 - 56	49 - 52	53 - 60	55 - 60	51 - 56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 2	0 - 1	0 - 3	0 - 3	0 - 3	0 - 3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5	13 - 18	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
FeO	0 - 3	3 - 21	35 - 40	3 - 20	0 - 5	5 - 15
MgO	38 - 42	0 - 13	5 - 7	17 - 31	20 - 25	12 - 20
CaO	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 3	10 - 15	10 - 13
Na <sub>2</sub> O	0 - 1	4 - 8	0 - 1	0 - 1	0 - 2	0 - 2
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11,5-13	1,7 - 2,8	1,8 - 2,4	1,5 - 3,0	1,5 - 2,5	1,8 - 2,3
Φυσικές ιδιότητες						
Χρώμα	Λευκό προς απαλό πράσινο, κίτρινο	Κυανό	Ανοιχτό γκρι προς απαλό καφέ	Λευκό προς απαλό γκρι	Λευκό προς γκρι	Απαλό κίτρινο προς σκούρο πράσινο
Θερμ/σία Διάσπασης(°C)	450-700	400-600	600-800	600-850	950-1040	620-960
Θερμ/σία τήξης συστατικών(°C)	1500	1200	1400	1450	1315	1400
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	2,4 - 2,6	3,2 - 3,4	3,1 - 3,3	2,85 - 3,1	2,9 - 3,1	3,0 - 3,2
Αντίσταση στα οξέα	Γρήγορη επίδραση	Καλή επίδραση	Αργή επίδραση	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Αργή
Αντίσταση στα αλκαλικά	Πολύ καλή	Καλή	Καλή	Πολύ καλή	Καλή	Καλή
Μήκος ίνας(μm)	0,2 - 200	0,2 - 17	0,15 - 40			
Διάμετρος ίνας(μm)	0,03 - 0,08	0,06 - 1,2	0,15 - 1,5	0,25 - 2,5		
Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	10 - 27	2 - 15	1 - 6			
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο	Αδιάλυτο	Αδιάλυτο	Αδιάλυτο	Αδιάλυτο	Αδιάλυτο
Μηχανικές ιδιότητες των ινών						
Αντοχή εφελκυσμού 10kg/cm <sup>3</sup>	31	35	17	<7	5	5
Υφή	Εύκαμπτη, μετάξινη, σκληρή	Εύκαμπτη και σκληρή	Συνήθως εύθρυπτη	Συνήθως εύθρυπτη	Συνήθως εύθρυπτη	Σκληρή
Σκληρότητα (Moh's)	2,5 - 4,0	4	5,5 - 6,0	5,5 - 6,0	5,0 - 6,0	5,0 - 6,0
Ευκαμψία	Καλή	Καλή	Μέτρια	Μέτρια έως εύθραστη	Εύθραστη	Μέτρια έως ευθραστη

## 2.4 Χρυσοτίλης

Ο χρυσοτιλικός αμίαντος είναι ο πιο κοινός εμπορικά χρησιμοποιημένος τύπος αμιάντου. Η ονομασία «χρυσοτίλης» προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις, «χρυσός» και «τίλλω» (= μαδώ), λόγω των χρυσοκίτρινών του ινών. Αμίαντος ονομάστηκε επειδή είναι απρόσβλητος από την φωτιά (αμίαντος πυρί) και η αγγλική του ονομασία προέρχεται από την ελληνική λέξη άσβεστος δηλαδή αυτός που δεν καίγεται. Το 1976 αποτελούσε το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (Wagner et al., 1986). Συχνά μολύνεται από μικρά ποσά άλλων ινωδών ορυκτών, όπως ο τρεμολίτης (HSDB, 1998). Έχει λευκό χρώμα με ίνες εξαιρετικά λεπτές και ελαστικές με μήκος που μπορεί να κυμαίνεται από 0,2 έως 20mm (Schreier H., 1989). Ο χημικός τύπος του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι:  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  ή  $(3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ . Η χημική του σύσταση περιγράφεται στον Πίνακα 5.

**Πίνακας 5:** Χημική σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου<sup>10</sup>.

<u>Μαγνήσιο</u>	26.31 %	Mg	43.63 %	MgO
<u>Πυρίτιο</u>	20.27 %	Si	43.36 %	SiO <sub>2</sub>
<u>Υδρογόνο</u>	1.45 %	H	13.00 %	H <sub>2</sub> O
<u>Οξυγόνο</u>	51.96 %	O		
	100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE

Σε γενικές γραμμές είναι υλικό με μακρόστενους ινώδεις κρυστάλλους, ποικίλων διαμέτρων και μηκών χαρακτηριζόμενο ως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), όταν οι διαστάσεις των ινών ανέρχονται σε μήκος > 5 μm, διάμετρο d < 3 μm και λόγο 'μήκους : διαμέτρου' ≥ '3:1' (Αξιιώτης, 2009).

<sup>10</sup> [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)



### 2.4.1 Ιδιότητες

Γενικά, ο χρυσοτίλης είναι υλικό με μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, σε χημική (βάσεις) και θερμική προσβολή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορεί να διαχωριστεί με μηχανικά μέσα σε ίνες ποικίλου μήκους και διατομής.

Οι ίνες του είναι ουσιαστικά άφθαρτες (σε ΚΣ), δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται στον αέρα, δεν διαλύονται στο νερό υπό την έννοια της καταστροφής της κρυσταλλικής τους δομής και δεν αποσυντίθενται με τον χρόνο. Ο αμίαντος δεν έχει ανιχνεύσιμη οσμή ή γεύση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο ιδιότητες του χρυσοτίλη και τις οποίες δεν εμφανίζουν τα υπόλοιπα αμιαντούχα ορυκτά, η διαλυτότητα και η θερμική υποβάθμιση.

**- Διαλυτότητα:** Ο χρυσοτίλης είναι αδιάλυτος στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητά του εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Οι όξινες συνθήκες σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες αναγκάζουν τις ίνες χρυσοτίλη να διαλύονται σχετικά γρηγορότερα (Schreir, 1989). Ενώ άλλες μορφές ινών αμιάντου είναι αρκετά ανθεκτικές στα οξέα, ο χρυσοτίλης περιγράφεται ως διαλυτός σε οξύ, με μια απώλεια βάρους έως και 56%, ενώ λόγω της εξίσου απώλειας αντίθετων ιόντων, η δομή του παραμένει αμετάβλητη. Παρόλα αυτά, μόνο 1% περίπου διάλυση παρατηρείται στις συνήθεις συνθήκες (ATSDR, 2001).

**- Θερμική υποβάθμιση:** Οι χρυσοτιλικές ίνες υπόκεινται σε θερμική αποσύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η θερμική αποσύνθεση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: Στην πρώτη φάση γίνεται αποϋδροξυλίωση (dehydroxylation) ή απώλεια νερού στους 600 - 780° C και έπειτα στους 800 - 850° C γίνεται μια αλλαγή φάσης δομών, όπου το άνυδρο προϊόν διαχωρίζεται σε φορστερίτη ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ). Οι αντιδράσεις αυτές είναι μονόδρομες (HSDB, 1998). Ο φορστερίτης θεωρείται μη καρκινογόνος σε ζωικές μελέτες, είναι μη ινώδης και δεν προκαλεί αμιάντωση στους ανθρώπους (Marchand J.L., 2000).



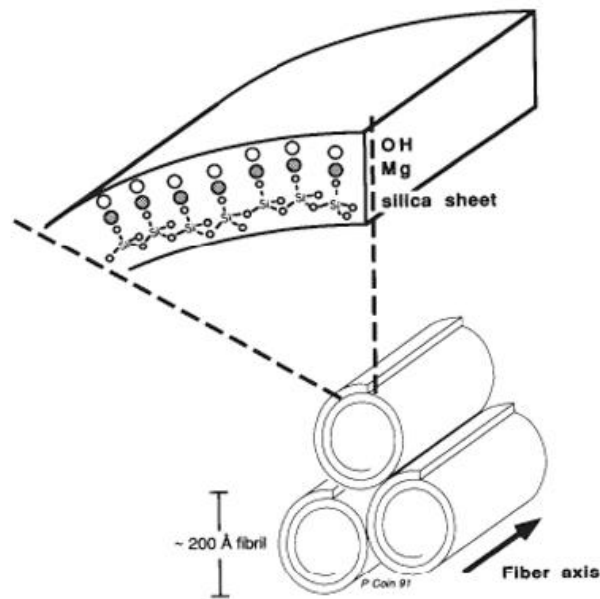
Συνοπτικά, οι κυριότερες φυσικοχημικές του ιδιότητες παρατίθενται στον πίνακα 6.

**Πίνακας 6:** Βασικές ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου (Αξιώτης, 2009).

<u>ΙΔΙΟΤΗΤΑ</u>	<u>ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ</u>
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	2,4
Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	13 18
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640 3780
Απομείωση αντοχής σε εφελκυσμό (538°C)	40% σε 3 min
Σκληρότητα (Mohs)	2,5 4
Ελαστικότητα	Άριστη
Δείκτης διάθλασης	1,50 - 1,55
Θερμοκρασία σύντηξης (°C)	1521
Ειδική θερμότητα (J/kg/°K)	1113
Ισοηλεκτρικό σημείο	11,8
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	θετικό
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο (Διαλύεται μόνο ένα μέρος της ίνας, μέρος του στρώματος βρουσίτη)
Διαλυτότητα σε οργανικό διάλυμα	Αδιάλυτο (Όπως με τη διαλυτότητα στο νερό)
Αντιδράσεις στα οξέα	Ευπρόσβλητο από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντιδράσεις σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών.

### 2.4.2 Δομή

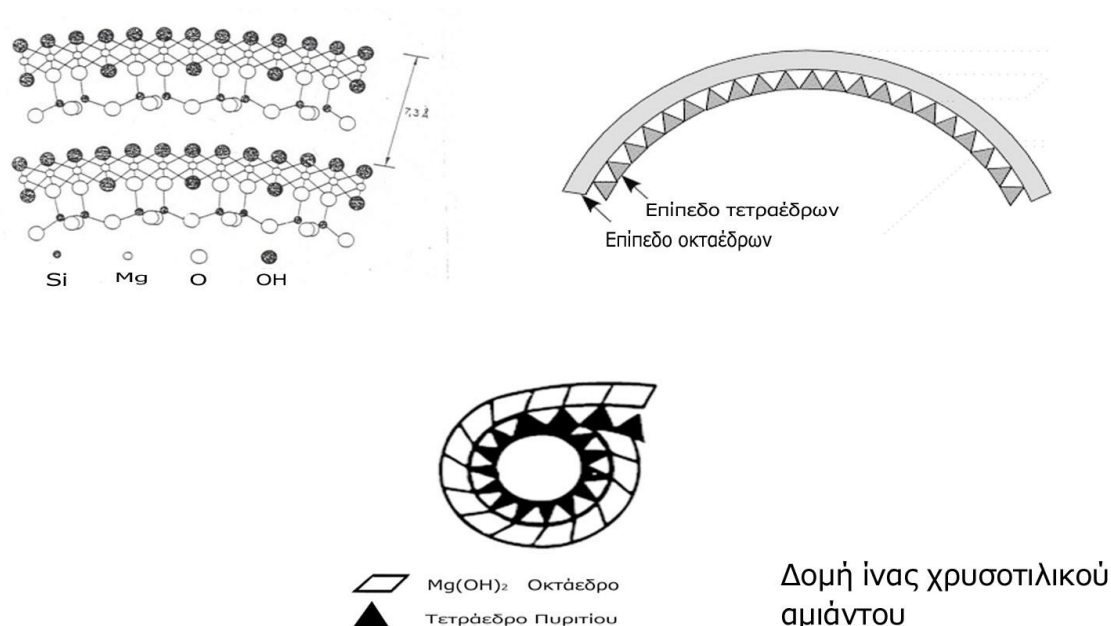
Μικροσκοπικά, η ίνα του χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελεί ένα σχηματισμός κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή. Η επίπεδη αυτή επιφάνεια αποτελείται από δύο στρώματα όπως φαίνεται στην εικόνα 5. Το πρώτο στρώμα δημιουργείται από τετράεδρα πυριτίου (SiO<sub>4</sub>), διατεταγμένα σε ένα ψεύδο-εξαγωνικό δίκτυο, το οποίο ενώνεται με το δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από οκτάεδρα του μαγνησίου [Mg(OH)<sub>2</sub>] (χημικός τύπος του Βρουσίτη) (Cheshire C.M., 2003).



**Εικόνα 5:** Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα (Sugama et al., 1998).

Η διαφορά του μικρότερου, σε διάσταση, πλευρικού στρώματος των τετραέδρων του πυριτίου, πιεζόμενο από το μεγαλύτερο στρώμα των οκταέδρων μαγνησίου δημιουργεί ακριβώς αυτή την κυρτότητα με αποτέλεσμα τη σπειροειδή κυλινδρική μορφή (Εικόνα 6) (Kirkemboi P., 1988). Η μέση εξωτερική διάμετρος ενός κυλίνδρου κυμαίνεται από 22 - 27 nm και η μέση εσωτερική από 7 - 8 nm. Το διάστημα που δημιουργείται εσωτερικά του κυλίνδρου μπορεί να είναι κενό ή γεμάτο με άμορφο υλικό (Turci F. et al, 2007, Hyatt et al., 1982).

Η εξωτερική επιφάνεια των οκταέδρων μαγνησίου αποκαλύπτει ιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>). Η κυλινδρική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία τεσσάρων ενεργών πλευρών: (1) το εξωτερικό στρώμα υδροξυλίων, (2) τα άκρα του κυλίνδρου, δηλαδή της ίνας αμιάντου, (3) τις εκτεθειμένες γωνίες των διπλωμένων στρωμάτων, και (4) την εσωτερική κενή επιφάνεια του κυλίνδρου (Cheshire C.M., 2003). Εξαιτίας του εξωτερικού στρώματος υδροξυλίων των ινών, ο χρυσοτιλικός αμιάντος είναι υδρόφιλος καθώς μπορεί να προσροφήσει ποσότητα νερού, ιδιαίτερα υδρογονανθράκων και εμφανίζει ισχυρά βασικό χαρακτήρα (Kirkemboi P., 1988).



**Εικόνα 6:** Δομή χρυσοτίλη με τα χαρακτηριστικά τετράεδρα και οκτάεδρα να σχηματίζουν σπειροειδείς κυλίνδρους (Αξιώτης, 2009).

## 2.5 Βιομηχανικές μορφές αμιάντου και παραγωγή

Η χρήση των πρώτων αμιαντούχων προϊόντων ξεκίνησε τουλάχιστον εδώ και 2.000 έτη ενώ η σύγχρονη βιομηχανική του χρήση χρονολογείται στο 1880. Η ζήτηση για τον αμιάντο αυξήθηκε εντυπωσιακά από το 1900 μέχρι την δεκαετία του '70. Μέχρι το 1950, οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής ήταν η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή και χρήση προϊόντων αμιάντου παγκοσμίως. Εντούτοις, καθώς τα ζητήματα που αφορούσαν στα προβλήματα υγείας, έγιναν ανησυχητικά, η ζήτηση μειώθηκε σημαντικά μετά από το 1973 (Virta, 2005). Από τους διάφορους τύπους αμιάντου τη μεγαλύτερη αξία έχει ο χρυσοτιλικός αμιάντος που αποτελεί και το 94% της παγκόσμιας παραγωγής ενώ ο κροκιδόλιθος και ο αμοσίτης μόλις το 3,5 και 2,5%, αντίστοιχα (Πρατσόλη Σ., 2006).

### 2.5.1 Εφαρμογές αμιάντου

Μέχρι σήμερα απαριθμούνται περισσότερα από 3.000 βιομηχανικά προϊόντα και εφαρμογές του ορυκτού αυτού. Οι συχνότερες μορφές αμιάντου που απαντώνται στα διάφορα προϊόντα είναι οι ακόλουθες:

**Αμιαντοτσιμέντο** (asbestos cement). Το αμιαντοτσιμέντο προέρχεται από την ανάμιξη λεπτών ινών κατεργασμένου αμιάντου, τσιμέντου κατά DIN 1164 και του αναγκαίου για την ενυδάτωση του τσιμέντου νερού. Το ποσοστό σε ίνες αμιάντου ανέρχεται σε 10-15%. Οι ίνες αμιάντου σχηματίζουν πλέγμα που προσδίδει συνοχή στο αμιαντοτσιμέντο (Εικόνα 7). Ο αμιάντος είναι ισχυρά εγκλωβισμένος με φυσικοχημικές δυνάμεις. Ταυτοχρόνως χρησιμοποιούνται κατάλληλες, επιτρεπόμενες από την Υπηρεσία Ελέγχου συνδετικές ύλες (π.χ. ειδικά τσιμέντα, άσπρο τσιμέντο, ασβέστης, γύψος). Το αμιαντοτσιμέντο υφίσταται είτε φυσική σκλήρυνση (ινοτσιμέντο), είτε τεχνητή με ατμό (ινο-λεπτοσκυρόδεμα), είτε και τα δύο. Αυτή η μορφή αμιάντου εμφανίζεται σε πλάκες, σωλήνες αποχέτευσης αλλά και ύδρευσης των πόλεων, λούκια, αεραγωγούς, εξαρτήματα στέγης, επικαλύψεις, σύνδεση αγωγών, πλακάκια οροφής, γλάστρες, ζαρντινιέρες.

Η πυκνότητα του αμιαντοτσιμέντου ανέρχεται σε  $1\text{tn/m}^3$ , ενώ ο χρόνος ζωής του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 20-30 χρόνια. Αυτό σημαίνει ότι μετά το πέρας του χρόνου ζωής το υλικό, εξαιτίας φυσικής φθοράς, απελευθερώνει πιο εύκολα ίνες αμιάντου. Εξετάζοντας την επίδραση της αλλαγής του κλίματος στην απελευθέρωση των ινών του αμιαντοτσιμέντου στο περιβάλλον, γνωρίζουμε ότι η αύξηση της οξύτητας, με την παρουσία θεικών και ανθρακικών ιόντων μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα του υλικού και να απομακρύνει όλα τα χημικά συστατικά του τσιμέντου από το επιφανειακό στρώμα του υλικού που είναι εκτεθειμένο. Τόσο η διάρκεια της έκθεσης, όσο και η οξύτητα του περιβάλλοντος καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό διάλυσης καθώς το στρώμα του τσιμέντου «ξεπλένεται» αφήνοντας εκτεθειμένες τις ίνες του αμιάντου στον αέρα. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου που προέρχονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων είναι υπεύθυνες για την πρόκληση της όξινης βροχής. Συνεπώς, οι ενώσεις θεικού και θειώδους που σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις με το τσιμέντο (π.χ. θεικό ασβέστιο) καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τα αρχικά συστατικά που οδηγεί σε περαιτέρω διάβρωση της επιφάνειας του τσιμέντου αυξάνοντας το ρυθμό της απομάκρυνσης του τσιμέντου από το επιφανειακό στρώμα του υλικού (Burdett G., 2006). Ο ρυθμός της διάβρωσης της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου έχει εκτιμηθεί σε  $0,024\text{mm/έτος}$ , στο φυσικό περιβάλλον και περίπου  $1\text{mm/έτος}$ , σε αστικά περιβάλλοντα. Άλλες συνθήκες περιβάλλοντος μπορούν επίσης να επιδράσουν στο ρυθμό της διάβρωσης του αμιαντοτσιμέντο. Η παρουσία στον αέρα ιόντων χλωρίου (π.χ. κοντά στη

θάλασσα) ή σε ένα κλίμα που το υλικό παραμένει συνεχώς υγρό (π.χ. σε πύργους ψύξης των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) υπάρχουν αναφορές για αυξημένη αποσάθρωση του τσιμέντου. Από την άλλη, η παρουσία χλωρίδας πάνω στην επιφάνεια του υλικού όπως βρύα και λειχήνες μπορούν να αποτρέψουν την απελευθέρωση των ινών στον αέρα. Ωστόσο, υπό αυτές τις συνθήκες συχνά, διατηρείται υγρασία και μακροπρόθεσμα μπορεί να αυξήσει τη διάβρωση του αμιαντοτσιμέντου (Burdett G., 2006).

**Ψεκασμένος αμίαντος (Sprayed Asbestos).** Δημιουργεί εύθρυπτα στρώματα πάχους 10-150mm. Αυτή η μορφή αμιάντου χρησιμοποιούνταν για θερμομόνωση, ηχομόνωση, πυροπροστασία, διακόσμηση και καλή ακουστική (Εικόνα 7).

**Μόνωση από αμίαντο (Lagging).** Μονωτικές πλάκες σε τοίχους, θαλάμους, πόρτες, στέγες, κυρίως στο εσωτερικό εγκαταστάσεων για πυροπροστασία, ηχομόνωση και θερμομόνωση αλλά και εξωτερικά για προστασία από τις καιρικές συνθήκες. Σε άλλες μορφές ή χύμα σε σωληνώσεις, λέβητες, πλοία, φούρνους, κάτω από δάπεδα ή σε τοίχους για μόνωση.

**Υφασμένος αμίαντος (Asbestos textiles)** σε κουβέρτες πυροπροστασίας (Εικόνα 8), στρώματα, κουρτίνες προστασίας, γάντια, ποδιές, στολές πυροσβεστών και οδηγών αγώνων, σχοινιά (Εικόνα 9), σπάγκους, κλωστές, φλάντζες και τσιμούχες (Εικόνα 9), ιμάντες.

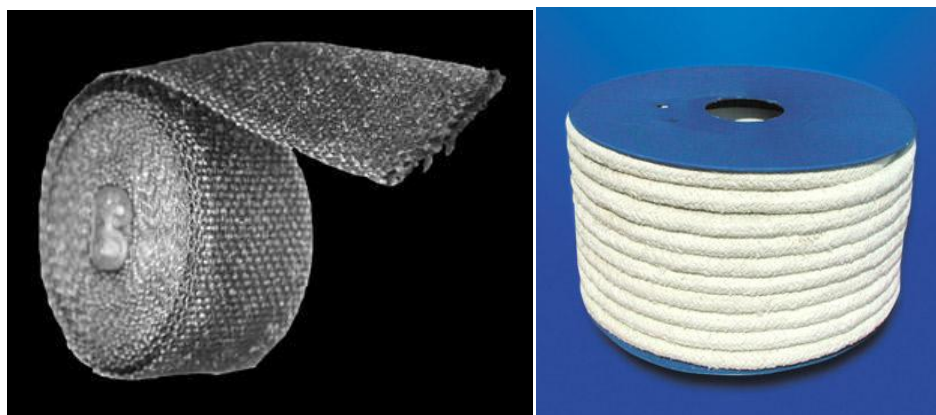


**Εικόνα 7:** Σκεπή από αμιαντόπλακες στα αριστερά και ταβάνι ψεκασμένο με χρυσοτίλη για πυροπροστασία στα δεξιά<sup>11</sup>.



**Εικόνα 8:** Κουβέρτα πυροπροστασίας αριστερά και πετσέτα που περιέχει 20% χρυσοτιλικό αμιάντο<sup>11</sup>.

Άλλα αμιαντούχα υλικά όπως **προϊόντα τριβής** χρησιμοποιήθηκαν σε φρένα αυτοκινήτων, συμπλέκτες και ανελκυστήρες ενώ **αμιαντόχαρτα** ή **φύλλα** για ηλεκτρική και θερμική μόνωση σε μηχανήματα, καλώδια, εγκαταστάσεις και μόνωση σε συστήματα κλιματισμού.



**Εικόνα 9:** Φωτογραφία θερμομονωτικού ιμάντα αμιάντου για μεταλλικές σωληνώσεις στα αριστερά και αμιαντοκορδονιού στα δεξιά<sup>12</sup>.

Για την εκάστοτε χρήση των αμιαντούχων προϊόντων είναι αναγκαία η κατάταξή τους με βάση το μήκος των ινών οι οποίες είναι ταξινομημένες σε κλάσματα και βαθμούς. Η κατάταξη γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο QAMA (Quebec Asbestos Mining Association – Ένωση Μεταλλείων Αμιάντου του Quebec) για όλους τους τύπους

<sup>11</sup> <http://www.allaboutasbestos.co.uk>

<sup>12</sup> <http://users.softlab.ece.ntua.gr>



αμιάντου έτσι ώστε η εμπορική τους διάθεση να είναι τυποποιημένη (Αξιώτης, 2009). Το πρότυπο αυτό είναι ένα από τα κυριότερα καθώς υπάρχουν και άλλα που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς (Πίνακας 7). Τα κριτήρια αξιολόγησης γίνονται με βάση το μήκος, το βαθμό ανοίγματος της ίνας και της επιφάνειάς της, στην αντοχή της και τέλος την περιεκτικότητα σε σκόνη και κόκκους. Η μέτρηση του μήκους των ινών είναι σημαντική, δεδομένου ότι το μήκος καθορίζει και την εμπορική αξία του παραγόμενου προϊόντος (Virta R. L., 2005). Με το πρότυπο κατά Quebec διαχωρίζονται οι ίνες με τη μέθοδο του κοσκινίσματος όπου κατηγοριοποιείται το δείγμα σε τέσσερα κλάσματα με βάση το μέγεθος. Συνεπώς, με βάση αυτό το διαχωρισμό καθορίζονται εννέα κύριοι βαθμοί. Οι μακρύτερες ίνες χαρακτηρίζονται ως βαθμός «ένα» με μήκη μεγαλύτερα ή ίσα από 1,9cm και οι κοντύτερες ως βαθμός «εννέα». Συνήθως, ίνες με βαθμό μεταξύ 3 και 9 είναι οι πιο εμπορεύσιμες, ενώ ίνες με βαθμούς 1 έως και 3 θεωρούνται πιο ανθεκτικές και για αυτό χρησιμοποιούνται σε κλωστουφαντουργικά προϊόντα, σε ηλεκτρική μόνωση καθώς και σε φίλτρα φαρμακευτικών ειδών και ποτών. Από την άλλη, ίνες με βαθμούς 4, 5, και 6 χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αμιαντοσωλήνων, στα δισκόφρενα και σε καλύμματα σωλήνων. Τέλος, όσες ίνες υπάγονται στο βαθμό 7 παρασκευάζονται κεραμίδια και πλακάκια δαπέδου (Virta R. L., 2005).

**Πίνακας 7:** Κατάταξη ινών κατά QAMA (Αξιώτης, 2009).

Περιγραφή Ίνας	Πρότυπο κατά QAMA	Βάρος (oz)(1 oz = 28,35 g)
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 1	Διάμετρος > 19 mm για το σύνολο των ινών
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 2	Διάμετροι μεταξύ 9,5 και 19 mm για το σύνολο των ινών
Κατεργασμένες (Ομάδα 3)	3F	10,5 / 3,9 / 1,3 / 0,3
	3K	7,0 / 1,5 / 1,5 / 0,5
	3R	4,0 / 7,0 / 4,0 / 1,0
	3T	2,0 / 8,0 / 4,0 / 2,0
	3Z	1,0 / 9,0 / 4,0 / 2,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 4)	4A	0,0 / 8,0 / 6,0 / 2,0
	4K	0,0 / 4,0 / 9,0 / 3,0
	4T	0,0 / 2,0 / 10,0 / 4,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 5)	5D	0,0 / 0,5 / 10,5 / 5,0
	5R	0,0 / 0,0 / 10,0 / 6,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 6)	6D	0,0 / 0,0 / 7,0 / 9,0

Από όλους τους τύπους του αμιάντου, ο χρυσοτιλικός ήταν αυτός που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην Αμερική μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '90.

Οι πιο εμπορικά σημαντικές μορφές αμιάντου είναι ακόμη ο αμοσίτης, ο ανθοφυλλίτης και ο κροκιδόλιθος παρόλο που η χρήση του ανθοφυλλίτη σταμάτησε τη δεκαετία του '80. Οι υπόλοιποι τύποι ήταν πιο ιδανικοί για τις διάφορες εφαρμογές που απαιτούνταν είτε αντοχή είτε ακαμψία (National Toxicology Program, 2011).

### 2.5.2 Παγκόσμια παραγωγή αμιάντου

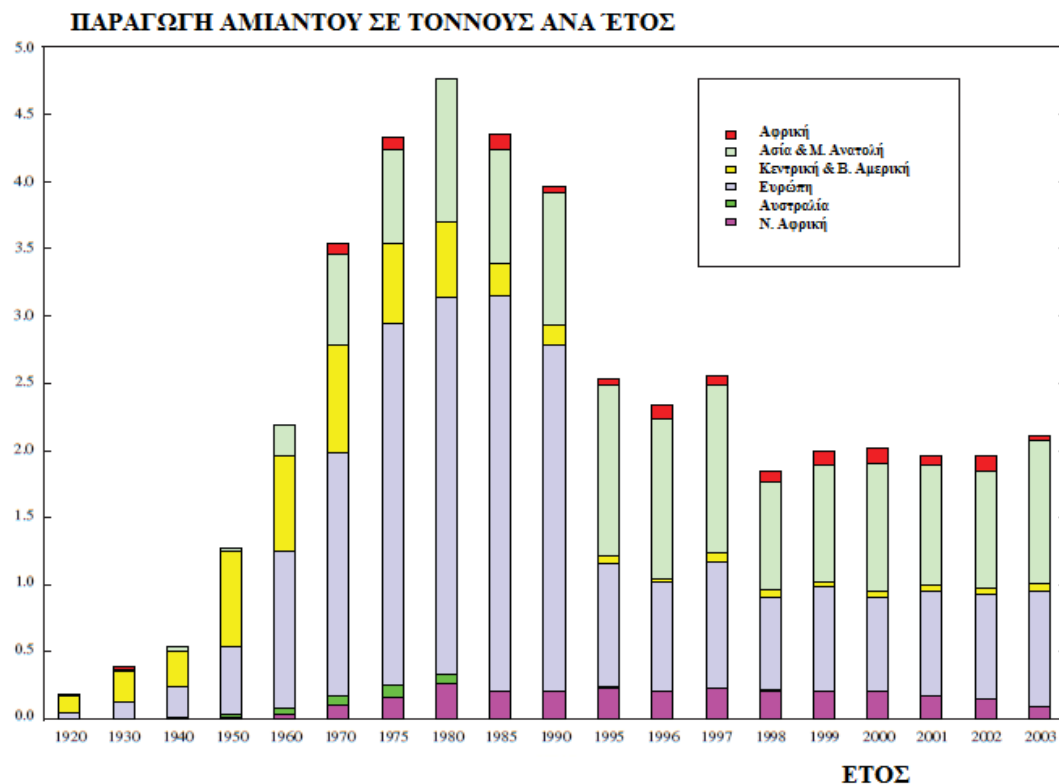
Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή αμιαντούχων προϊόντων από το 1920 μέχρι το 2000. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '30 υπήρξε μια περίοδος στασιμότητας στην παγκόσμια παραγωγή λόγω της οικονομικής ύφεσης που παρουσιάστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες που ήταν η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή. Κατά τη διάρκεια του Δεύτερου Παγκόσμιου πολέμου, η παραγωγή μειώθηκε στις περισσότερες περιοχές του κόσμου εκτός από τον Καναδά και τη Νότια Αφρική. Σημαντική αύξηση σε ζήτηση και χρήση αμιάντου παρουσιάστηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70. Μετά από το 1977, υπήρξε μια μείωση στην παγκόσμια παραγωγή και στην κατανάλωση καθώς οι κανονισμοί σχετικά με την έκθεση σε αμίαντο έγιναν όλο και περισσότερο αυστηροί με θέσπιση επιτρεπόμενων ορίων έκθεσης. Επομένως, λόγω των προβλημάτων υγείας που παρατηρήθηκαν, πολλές χώρες στράφηκαν στην εύρεση υποκατάστατων ή εναλλακτικών προϊόντων όπως για παράδειγμα αντικατάσταση των αμιαντοσωλήνων με σωλήνες πολυβινυλικού χλωριδίου (PVC) (Virta R. L., 2005).



**Εικόνα 10:** Παγκόσμια παραγωγή αμιαντούχων προϊόντων από το 1920 έως το 2000 σε τόνους (Virta R. L., 2005).



Κατά τη διάρκεια αυτής περιόδου και άλλες χώρες σε όλο τον κόσμο ξεκίνησαν την παραγωγή και χρήση των αμιαντούχων προϊόντων. Από αυτές ο Καναδάς κατείχε την κυριαρχία στην παραγωγή κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Μέχρι το 1980, η πρώην Σοβιετική Ένωση είχε γίνει, και παραμένει ακόμα και σήμερα, η χώρα με σημαντική παραγωγή ακολουθώντας η Βραζιλία, η Κίνα, η Νότια Αφρική και η Ζιμπάμπουε. Γενικότερα, τα τελευταία χρόνια η παραγωγή έχει μειωθεί σε όλες τις χώρες παραγωγούς εκτός από την Κίνα που χρησιμοποιεί τον αμιάντο για βιομηχανικές εφαρμογές. Η Βραζιλία, ο Καναδάς, η Κίνα, οι πρώην δημοκρατίες της Σοβιετικής Ένωσης, η Ρωσία, το Καζακστάν και η Ζιμπάμπουε κατέχουν το 90% της παγκόσμιας παραγωγής. Συγκεκριμένα, η Βραζιλία αύξησε την παραγωγή από 170.000 σε 287.000 τόννους από το 1996 έως το 2008, η Κίνα από 293.000 σε 380.000, ενώ στο Καζακστάν και στη Ρωσία η αύξηση ήταν περίπου 500.000 τόννους σύμφωνα με τη USGS (Virta R.L., 2006). Ακόμη η παραγωγή του αμοσίτη και του κροκιδόλιθου σταμάτησε στα μέσα της δεκαετίας του '90 και κάποιες μικρές σχετικά ποσότητες ακτινολίτη, ανθοφυλλίτη και τρεμολίτη παράγονται σε μερικές χώρες όπως στην Ινδία, στο Πακιστάν και στη Τουρκία (Εικόνα 11).



**Εικόνα 11:** Διαγραμματική απεικόνιση ετήσιας παραγωγής αμιαντούχων προϊόντων παγκοσμίως από το 1920 έως το 2003 (Virta R.L., 2006).

Μέχρι το 1973, όσο αφορά στα παραγόμενα προϊόντα, το 24% της αγοράς περιλάμβανε παραγωγή σωλήνων από αμιαντοτσιμέντο, υλικά δαπέδου και σκεπών το 22% και το 9%, αντίστοιχα, ενώ τα προϊόντα τριβής όπως δισκόφρενα, συμπλέκτες το 8% και υλικά συσκευασίας το 3%. Μετά το 2002, στην Β. Αμερική ο αμιάντος χρησιμοποιήθηκε στο 50% της συνολικής παραγωγής σαν υλικό σκεπών, στο 32% για κάλυψη, στο 8 και 4%, αντίστοιχα, σε υλικά επένδυσης και τριβής και τέλος στο 4% για τις ανάγκες θερμοηλεκτρικής μόνωσης. Τέλος, μετά το 2009, ο αμιάντος χρησιμοποιείται στο 65% για κατασκευή υλικών σκεπών και το υπόλοιπο ποσοστό αποδίδεται σε άλλες χρήσεις (National Toxicology Program, 2011). Επομένως, παρατηρείται παγκοσμίως μια προσπάθεια χρήσης υλικών σε πιο σταθεροποιημένη μορφή. Στον πίνακα 8, σύμφωνα με τη WMP (World Mineral Production) παρουσιάζεται η παραγωγή αμιάντου όπου το 2008 έφτασε τα 2 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως (Brown T. J. et al., 2010). Στην Ελλάδα, λειτούργησε ένα μεγάλο μεταλλείο εξόρυξης αμιάντου, το Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδος - MABE Κοζάνης, όπως και εργοστάσια παραγωγής προϊόντων αμιάντου (Εύβοια, Θεσσαλονίκη, Πάτρα), κατατάσσοντας την Ελλάδα στην 7η θέση παραγωγής και εξόρυξης αμιάντου παγκοσμίως. Στην Κύπρο λειτούργούσε από το 1904 το μεταλλείο στα κεντρικά βουνά της οροσειράς Τρόδος όπου μέχρι το 1988 είχαν εξορυχτεί περίπου 1.000.000 τόνοι αμιάντου.

**Πίνακας 8:** Παραγωγή αμιάντου ανά χώρα παγκοσμίως σε τόνους προϊόντων (Brown T. J. et al., 2010).

ΚΡΑΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	2004	2005	2006	2007	2008
Greece	* 4 000	—	—	—	—
Russia	923 000	* 925 000	* 925 000	1 025 000	1 017 000
Serbia	—	—	4 500	—	—
Serbia and Montenegro	7 300	4 080	—	—	—
Zimbabwe					
Chrysotile	104 457	122 041	96 956	90 339	* 50 000
Canada					
Chrysotile	220 000	* 186 000	* 185 000	* 185 000	* 175 000
Argentina	267	260	299	282	* 280
Brazil	252 067	236 047	227 304	254 204	287 673
Colombia	* 60 000	* 60 000	* 60 000	* 60 000	* 60 000
China	438 962	332 407	360 000	* 390 000	* 380 000
India					
Amphibole	6 392	2 323	390	261	325
Iran	1 300	1 300	—	—	—
Kazakhstan	346 500	305 500	314 700	292 600	230 100
Pakistan	380	—	—	—	—
World Total	2 400 000	2 200 000	2 200 000	2 300 000	2 200 000

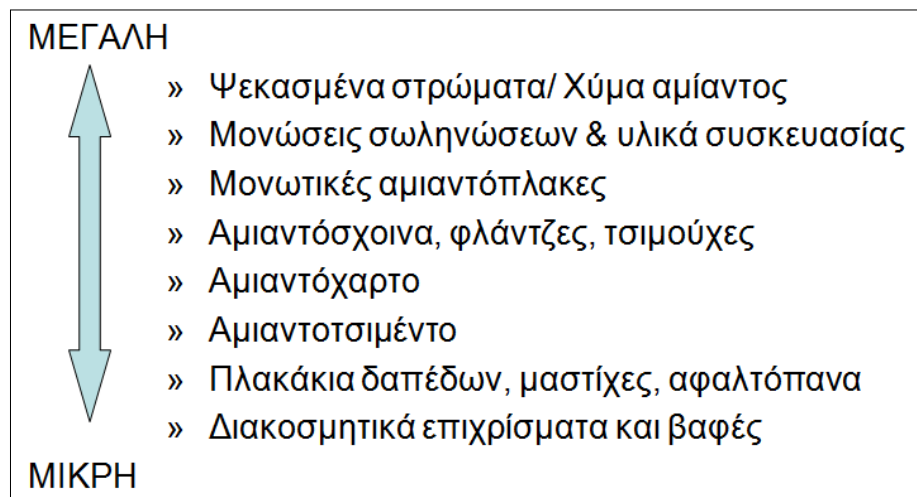
### **2.4.3. Υποκατάστατα αμιάντου**

Έχουν δημοσιευθεί πολλές μελέτες που περιγράφουν την αιτιότητα του αμιάντου στην πρόκληση ασθενειών. Κατά συνέπεια, έχουν υπάρξει προσπάθειες να αναπτυχθούν ασφαλέστερα υλικά που αντικαθιστούν τις ίνες αμιάντου. Σήμερα, οι χρήσεις έχουν περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό και ο αμιάντος αντικαθίσταται σε πολλές περιπτώσεις από υποκατάστατα αμιάντου. Για την κατασκευή φρένων χρησιμοποιούνται ασφαλέστερα υποκατάστατα, όπως ημιμεταλλικά φρένα από σπογγώδη σίδηρο και γραφίτη σε πλαστική φαινολική ρητίνη, ίνες βολλαστονίτη, ίνες p-aramid, ίνες υάλου μαζί με ρητίνες όπως η φαινολική ρητίνη και η ελαιώδης ρητίνη ανακαρδίων (κάσιους). Ακόμη για την κατασκευή υδατοδεξαμενών ορισμένα υποκατάστατα είναι οι ίνες υάλου, πολυαιθυλενίου (PE), οξικού πολυβινυλίου (PVA), η κυτταρίνη, το σκυρόδεμα και ο χάλυβας. Επιπλέον, το TAFMAG είναι ένα φυσικό ινώδες πυριτικό άλας που χρησιμοποιείται στην Κίνα ως υποκατάστατο του αμιάντου. Πολλοί τύποι τεχνητών ορυκτών ινών (man made mineral fibers - MMMF) είναι διαθέσιμοι σήμερα ως υποκατάστατο των ινών αμιάντου. Ο πετροβάμβακας (Rock wool - RW) είναι μια τέτοια ορυκτή ίνα και αποτελεί ένα οικοδομικό υλικό που χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του αμιάντου, ως θερμομονωτικό, ανθεκτικό στην πυρκαγιά, ως ενισχυτικό και ηχοαπορροφητικό, λόγω της τελειότητάς του όσον αφορά στις ιδιότητες αυτές. Τα υλικά αυτά εξετάζονται ακόμη για την τοξικότητά τους σε σύγκριση με αμιαντούχα υλικά και προϊόντα.

## **2.6 Βλάβες στην ανθρώπινη υγεία**

Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των ινών του αμιάντου στην ανθρώπινη υγεία λόγω του μεγάλου αριθμού θανατηφόρων κρουσμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι έρευνες αυτές μελετούν τις ιδιότητες της επιφάνειας των ινών καθώς και τις φυσικές ιδιότητες όπως είναι η γεωμετρική δομή της. Η είσοδος ινών στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται: α) μέσω του αναπνευστικού συστήματος, με κατάληξη στους πνεύμονες, β) μέσω του πεπτικού συστήματος, δηλαδή από το στόμα και ακολούθως στον οισοφάγο, στο στομάχι και κατάληξη στο έντερο, είτε άμεσα (τρώγοντας, πίνοντας, καπνίζοντας) είτε έμμεσα (με την κατάποση βλέννας από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα) και γ) μέσω του δέρματος όπου γίνεται τοπική εναπόθεση αλλά όχι απορρόφηση.

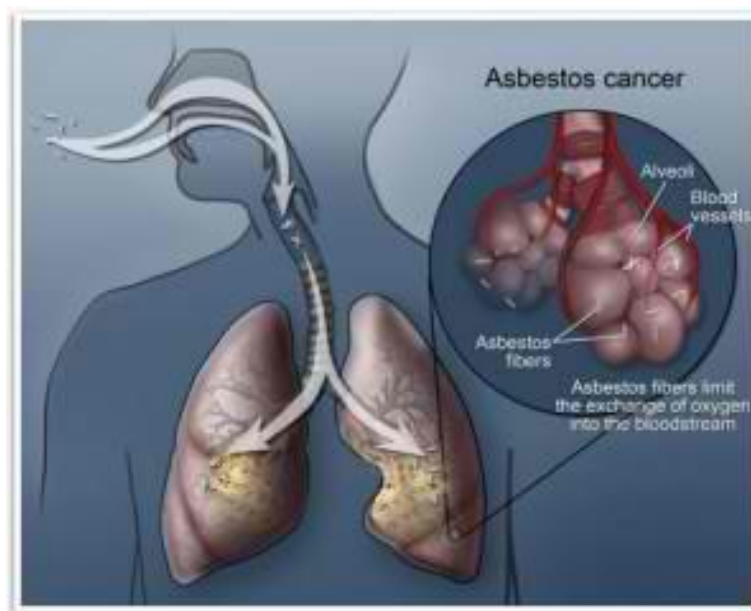
Για την έκθεση του ανθρώπου σε ίνες αμιάντου απαραίτητη προϋπόθεση είναι η απελευθέρωση των ινών στον αέρα. Ένα ποσοστό των αιωρούμενων ινών αμιάντου προέρχεται από τη φυσική διάβρωση ενώ ένα άλλο από την απελευθέρωσή τους λόγω σύγκρουσης και καταστροφής υλικού που περιέχει αμίαντο είτε ακόμη λόγω φθοράς και έλλειψης συντήρησης του υλικού καθώς και λόγω εργασιών στο υλικό όπως τρύπημα, πριόνισμα, καθάρισμα, βάψιμο ή επισκευή (Αξιώτης Δ., 2009). Στην εικόνα 12 γίνεται η κατανομή των υλικών με βάση τη δυνατότητα αποδέσμευσης ινών. Με βάση το Κέντρο Πρόληψης Επαγγελματικού Κινδύνου επικίνδυνος αμίαντος θεωρείται ο αμίαντος ο οποίος είναι εύθρυπτος (πυκνότητα ουσίας ιοντικών δεσμών  $< 1000 /\text{m}^3$ ), δηλαδή όταν θρυμματίζεται με το χέρι.



**Εικόνα 12:** Κατανομή υλικών με βάση την αποδέσμευση ινών αμιάντου (Κ.Ε.Π.Ε.Κ, 2003).

Η κύρια είσοδος των ινών γίνεται μέσω του πνεύμονα. Μερικές ίνες μπορούν να κινηθούν μέσω των πνευμόνων, του στομάχου ή του εντέρου, οπότε και διανέμονται σε άλλους ιστούς όπως το αίμα, η λύμφη, τα ούρα ή τα διάφορα άλλα όργανα (νεφρό, καρδιά, συκώτι, σπλήνα, επινεφρίδια, πάγκρεας, εγκέφαλος, προστάτης, ή ιστοί θυροειδή). Πιο συγκεκριμένα στον πνεύμονα οι ίνες καλύπτονται από την κίνηση βλέννας προς τα πάνω, προς το λαιμό και μετά καταπίνονται και εκκρίνονται έπειτα στα περιττώματα. Οι ίνες που απορροφώνται στο σώμα μεταφέρονται από το αίμα στο νεφρό, όπου μπορούν να εκκριθούν στα ούρα. Οι περισσότερες ίνες αμιάντου που λαμβάνονται εκκρίνονται στα περιττώματα μέσα σε 48 ώρες (ATSDR, 1995). Οι ίνες με μήκος από 10 μέχρι και 40 $\mu\text{m}$  και διάμετρο  $\leq 3\mu\text{m}$  λόγω της φαγοκύττωσης, της αλληλεπίδρασης δηλαδή μεταξύ των ινών αμιάντου και των κυψελιδικών

μακροφάγων, αποκτούν ένα χρώμα κίτρινο μέχρι κόκκινο-καφέ και ονομάζονται «σωματίδια αμιάντου». Τα «σωματίδια αμιάντου» μπορούν να βρεθούν στην απόχρεμψη 2 με 3 μήνες από την αρχή της έκθεσης ή ακόμα και 3 χρόνια μετά το τέλος της έκθεσης. Οι μακριές ίνες απομακρύνονται πιο αργά από τις κοντές ίνες. Οι ίνες με μήκος μικρότερο από 1μm απομακρύνονται από τον πνεύμονα με ένα χρόνο ημιζωής λιγότερο από 10 ημέρες ενώ οι μακρύτερες από 16μm ίνες καθαρίζονται με ένα χρόνο ημιζωής μεγαλύτερο από 100 ημέρες. Οι ίνες που δεν καθαρίζονται από τον πνεύμονα συσσωρεύονται βαθμιαία με το χρόνο (Yang et al., 2006). Γενικότερα, οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των 5μm, πλάτος μικρότερο των 3μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 (Αναστασιάδου Κ., 2004).



**Εικόνα 13:** Σχηματική απεικόνιση καρκίνου των πνευμόνων όπου οι ίνες του αμιάντου περιορίζουν την οξυγόνωση στις κυψελίδες<sup>13</sup>

Η έκθεση σε εισπνεύσιμες ίνες αμιάντου διαμέτρου μικρότερης των 3μm είναι δυνατόν να προκαλέσει πνευμονική ίνωση. Η νόσος αυτή ονομάστηκε αμιάντωση (asbestosis) από τον Cooke το 1927 (Weiss W., 1999). Πρόκειται για μια πολύ σοβαρή εκφυλιστική και προοδευτική ασθένεια των πνευμόνων που τους καταστρέφει σταδιακά. Προκαλείται από τη μακροχρόνια έκθεση στον αμιάντο η οποία μειώνει την ελαστικότητα και τη λειτουργία των πνευμόνων και έχει σαν αποτέλεσμα μόνιμες αναπηρίες και ανεπάρκειες της αναπνευστικής λειτουργίας για

<sup>13</sup> <http://mesotheliomaa.info>

τις οποίες χρειάζεται εξειδικευμένη ιατρική αντιμετώπιση. Τα συμπτώματα της ασθένειας είναι δύσπνοια, βήχας, απόχρεμψη και στα τελικά στάδια πνευμονική υπέρταση και υποξαιμία (Cookson et al., 1985).

Όλες οι μορφές αμιάντου μπορούν να προκαλέσουν αμιάντωση, η οποία είναι η πρώτη ασθένεια των πνευμόνων, σχετική με τον αμιάντο που αναγνωρίζεται διεθνώς. Μπορεί να εμφανιστεί και να συνεχισθεί πολλά χρόνια μετά από τη λήξη της έκθεσης. Εκδηλώνεται σε 12-20 χρόνια από την πρώτη έκθεση αλλά, μπορεί και περισσότερα. Τα επιδημιολογικά στοιχεία δείχνουν ότι το ποσοστό επίπτωσης ασθενειών αυξάνεται με τα αυξανόμενα επίπεδα σκόνης και τη διάρκεια της έκθεσης (Weill, 1994).

Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι ο αμιάντος είναι καρκινογόνος ουσία και η έκθεση στον αμιάντο είναι μια από τις κυριότερες αιτίες που προκαλούν καρκίνο του πνεύμονα (lung cancer), έως και 5 φορές υψηλότερη από το γενικό πληθυσμό (Πίνακας 9). Ο καρκίνος του πνεύμονα που οφείλεται στον αμιάντο περιγράφηκε αρχικά από τους Wood & Gloyne το 1934 (Vacek, 1998).

**Πίνακας 9:** Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα από έκθεση στον αμιάντο, κάπνισμα ή και από τα δύο, σε σχέση με το γενικό πληθυσμό (IPCS, 1996).

ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (σε σχέση με το γενικό πληθυσμό)
Έκθεση στον αμιάντο	x 5
Κάπνισμα	x 11
Έκθεση στον αμιάντο και στο κάπνισμα	x 53

Τα συμπτώματα της ασθένειας είναι αναπνευστική ανεπάρκεια, βήχας, θωρακικός πόνος, βραχνάδα, αίμα στα πτύελα και απώλεια σωματικού βάρους. Η μέση περίοδος λανθάνουσας κατάστασης της ασθένειας (από την πρώτη έκθεση στον αμιάντο) κυμαίνεται από 20 έως 30 έτη. Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ίνες με μήκος περίπου 20μm και διάμετρο μικρότερη από 1μm είναι πιθανότερο να ευθύνονται για την εμφάνιση καρκίνου, διότι τα μακροφάγα δεν μπορούν να απομακρύνουν τόσο μεγάλες ίνες από τον πνεύμονα (Addison J. et al., 2008). Έχει τεκμηριωθεί με έρευνες μια αυξανόμενη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων μεταξύ των εργαζομένων που συμμετέχουν στην εξόρυξη, στην άλεση

αμιάντου, στην κατασκευή καθώς και χρήση ποικίλων προϊόντων που προέρχονται από το ορυκτό αυτό. Στις Η.Π.Α περισσότεροι από τους μισούς καρκίνους των πνευμόνων αποδίδονται στον αμιάντο (Steenland et al., 1996). Ο καρκίνος των πνευμόνων έχει αποδειχθεί ότι προκαλείται από όλους τους τύπους ινών αμιάντου και είναι υπεύθυνος για το μεγαλύτερο αριθμό θανάτων που αποδίδονται στην επαγγελματική έκθεση σε όλα τα είδη εμπορικού αμιάντου, δηλαδή στο χρυσοτίλη, στον αμοσίτη και στον κροκιδόλιθο. Μία εκτίμηση της συγκρινόμενης πιθανότητας εμφάνισης καρκίνου από την έκθεση σε χρυσοτιλικό αμιάντο, σε αμοσίτη και σε κροκιδόλιθο είναι 1:100:500 αντίστοιχα (Roach Huw D. et al., 2002). Αυτό οφείλεται στη χημική σύνθεση του αμοσίτη και του κροκιδόλιθου και κυρίως στη μορφή της ίνας τους και του μεγέθους αυτής (Manning C.B. et al., 2002). Ο χρυσοτίλης είναι γενικά πιο ασταθής χημικά όταν βρίσκεται στον πνεύμονα και η εκχύλιση (leaching) του μαγνησίου τελικά οδηγεί στη διάλυση της ίνας. Έτσι, οι ίνες του χρυσοτίλη τεμαχίζονται γρήγορα σε μικρότερα ινίδια που μπορούν εύκολα να φαγοκυτταρωθούν και να απομακρυνθούν από τον πνεύμονα. Επομένως, τοξικολογικά οι μικρότερες αυτές ίνες του χρυσοτίλη συμπεριφέρονται περισσότερο όπως οι μη ινώδεις ορυκτές σκόνες. Ακόμη οι κυματοειδείς ίνες του χρυσοτίλη έχουν μικρή αντοχή στην κάμψη και όταν εισπνέονται δε φθάνουν στο παρέγχυμα του πνεύμονα αλλά μένουν παγιδευμένες στις πλατιές διακλαδώσεις των αεραγωγών. Αντίθετα, οι ίνες του αμφιβολιτικού αμιάντου είναι ευθύγραμμες και αιχμηρές με μεγάλη αντοχή στην κάμψη και έτσι διεισδύουν ευκολότερα και μεταφέρονται με τον εισπνευόμενο αέρα στην περιφέρεια του πνεύμονα. Επίσης, οι σημαντικές ποσότητες σιδήρου (Fe) που περιέχονται στις ίνες του αμφιβολιτικού αμιάντου αντιδρούν με το οξυγόνο και τα προϊόντα καταστρέφουν τους ιστούς ακόμα και το DNA των κυττάρων. Ο χρυσοτίλης αντίθετα περιέχει λίγο ή καθόλου σίδηρο. Τέλος, οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου θεωρείται ότι φθάνουν πιο δύσκολα στον πνεύμονα καθώς το νερό προσκολλάται πάνω τους και αποβάλλονται με τη βοήθεια βλέννας που παράγει ο οργανισμός σε αντίθετη περίπτωση, οι αμφιβολιτικές ίνες είναι υδρόφοβες επομένως καθιστούν την απομόνωση και την αποβολή τους πιο δύσκολη (Churg, 1994).

Σύμφωνα με την IPCS (International Program for Chemical Safety) (Πίνακας 9) η συνδυασμένη έκθεση στη σκόνη αμιάντου και στον καπνό τσιγάρων αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων. Από κοινού δρουν συνεργικά οι δύο αυτοί παράγοντες και ο κίνδυνος εμφάνισης της νόσου είναι πολύ μεγαλύτερος από

τους μεμονωμένους κινδύνους της έκθεσης στον αμίαντο ή στο κάπνισμα (IPCS, 1996). Ο κίνδυνος καρκίνου των πνευμόνων από την έκθεση στον αμίαντο είναι περίπου δέκα φορές υψηλότερος στους καπνιστές από ότι στους μη καπνιστές (Πίνακας 9). Στους καπνιστές οι οποίοι εκτίθενται και στον αμίαντο η συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα αυξάνεται σχεδόν πολλαπλασιαστικά (IPCS, 1998). Παρόλα αυτά, οριστικά συμπεράσματα σχετικά με τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων εξαιτίας της έκθεσης σε αμίαντο δεν είναι εύκολο να διεξαχθούν, καθώς υπάρχουν και άλλοι σχετικοί παράγοντες όπως η γενετική προδιάθεση για καρκίνο των πνευμόνων και το κάπνισμα των τσιγάρων.

Μια επίσης συχνά εμφανιζόμενη ασθένεια που σχετίζεται με την έκθεση στον αμίαντο είναι οι **υπεζωκοτικές πλάκες** (pleural plaques) ή **αλλιώς ίνωση του υπεζωκότα**. Πρόκειται για κακοήγη όγκο πάνω στον υπεζωκότα, τη μεμβράνη δηλαδή που καλύπτει και συγκρατεί τον πνεύμονα. Λέγονται πλάκες λόγω της επίπεδης κλινικής εμφάνισής τους στην τομογραφία. Βρίσκονται στα τοιχώματα του υπεζωκότα και με την πάροδο του χρόνου ασβεστοποιούνται (Brody, 2006).

Το **μεσοθηλίωμα (mesothelioma)** είναι ένα σπάνιο είδος καρκίνου το οποίο εμφανίζεται στους ιστούς της μεμβράνης που καλύπτει όλο το εσωτερικό του θώρακα (υπεζωκότας) και τα όργανα της κοιλιακής κοιλότητας (περιτόναιο) και δε σχετίζεται με το κάπνισμα (Dodson et al., 2003). Είναι ένας αρχικός κακοήθης όγκος των μεσοθηλίων επιφανειών, έχοντας επιπτώσεις γενικά στον υπεζωκότα και λιγότερο συνήθως στο περιτόναιο. Είναι σπάνιος και πολύ επικίνδυνος επιθετικός καρκίνος με φτωχά θεραπευτικά αποτελέσματα όσον αφορά στην ίαση. Η έκθεση στον αμίαντο είναι αιτία του μεσοθηλιώματος. Εμφανίζεται μετά από 30-40 χρόνια έκθεσης αλλά στη συνέχεια το άτομο καταλήγει σε 1-2 έτη. Τα συμπτώματα είναι θωρακικό άλγος, δύσπνοια και επίμονος βήχας. Η επιθετικότητά του και η δυνατότητά του να υπερνικά όλες τις τρέχουσες θεραπείες, είναι υπεύθυνη για την αναποτελεσματικότητα των θεραπειών και την κακή επιβίωση. Η επίπτωση αυτού του νεοπλάσματος στις δυτικές χώρες αυξάνει εντυπωσιακά αντανακλώντας την προηγούμενη έκθεση στον αμίαντο και η τάση αυτή δεν αναμένεται να μειωθεί μέχρι τη δεύτερη δεκαετία του αιώνα μας (Marinaccio et al., 2005).



Επίσης, σε μερικές ομάδες εργαζομένων που εκτίθενται στον αμιάντο έχουν σημειωθεί και **άλλες μορφές καρκίνου** όπως ο καρκίνος του λάρυγγα, του στοματο-φάρυγγα και της ανώτερης και κατώτερης πεπτικής οδού. Παρόλα αυτά η συχνότητα εμφάνισης αυτών των τύπων καρκίνου είναι μικρότερη σε σχέση με του καρκίνου του πνεύμονα και του μεσοθηλιώματος (Marchand et al., 2000). Γενικότερα, οι ίνες του αμιάντου που διαπερνούν το δέρμα μπορούν να παραγάγουν αδενώματα (warts) ή ογκίδια (corns) χωρίς παθολογική ανησυχία.

Τέλος, σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα αποδείχτηκε ότι ο αμιάντος ενώ δεν είναι ένα κλασικό μεταλλαξιογόνο γονιδίων μέσα σε βακτηριακά συστήματα, έχει την ικανότητα να προκαλεί καταφανείς χρωμοσωματικές μεταλλάξεις και μετασχηματισμό στα κύτταρα των θηλαστικών (Ruosaari et al., 2008). Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας δείχνουν ότι το συμβάλει στην καρκινογένεση και ότι ο αμιάντος μπορεί να είναι ικανός να προκαλεί συγκεκριμένες παρεκκλίσεις χρωμοσωμάτων.

Συμπερασματικά, οι ίνες αμιάντου μπορούν διαπερνώντας είτε άμεσα τον πνεύμονα, και προσβάλλοντας τη μεσοθήλια επιφάνεια να προκαλέσουν παρατεταμένη ζημία και τοπική βλάβη, είτε έμμεσα παράγοντας ελεύθερες ρίζες σίδηρου-οξυγόνου ως επακόλουθο της δημιουργίας αντισωμάτων (Manning C.B. et al., 2002) είτε παρεμβαίνοντας στο DNA).

Επομένως, ο Οργανισμός Εργασιακής Ασφάλειας και Υγιεινής (Occupational Safety and Health Administration **OSHA**) θέτει ως επιτρεπτό Όριο Έκθεσης (Permissible Exposure Limit) τις 0,1 ίνες/cm<sup>3</sup> αέρα για οκτάωρη έκθεση ενός μέσου βάρους ενήλικα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization **WHO**) καθορίζει αντίστοιχα το όριο σε 2 ίνες/cm<sup>3</sup> αέρα στο χώρο εργασίας. Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα όρια που θέτουν διάφοροι οργανισμοί (Πίνακας 10). Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως παρόλα τα όρια που έχουν τεθεί, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα τεκμηριωμένο κατώτερο όριο συγκέντρωσης αμιάντου, κάτω από το οποίο παύουν να υφίστανται κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία και αφετέρου στην καρκινογόνο φύση της ουσίας. Εκεί έγκειται η αυστηρότητα του σημερινού νομοθετικού πλαισίου που εξετάζεται στην παρακάτω ενότητα (Γιδαράκος Ε., 2006).

**Πίνακας 10:** Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση (Γιδαράκος Ε., 2006).

<b>Ε.Ε. - Ευρωπαϊκή Ένωση</b>	<b>0,1 ίνες /cm<sup>3</sup></b>
<b>OSHA</b>	0,1 ίνες / cm <sup>3</sup>
<b>WHO</b>	2 ίνες / cm <sup>3</sup>
<b>EPA</b>	0,000004 ίνες / cm <sup>3</sup>

## 2.7 Νομοθετικό πλαίσιο

Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο για τον αμίαντο αποτελείται από Νόμους (Ν), Υπουργικές Αποφάσεις (ΥΑ) και Προεδρικά Διατάγματα (ΠΔ). Αυτά αφορούν στις εμπορικές χρήσεις, στην εξόρυξη, στην παραγωγή, στην υγιεινή και στην ασφάλεια των εργαζομένων. Η πλειοψηφία τους βασίζεται σε οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μπορούν να διαφοροποιηθούν σε τρεις επιμέρους κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία (76/769, 83/478, 85/610, 91/659 κ.α.) αφορά διατάξεις περιορισμού της κυκλοφορίας στην αγορά και της χρήσης επικινδύνων ουσιών και παρασκευασμάτων. Είναι η βασική οδηγία που περιορίζει την χρήση και εμπορία του αμιάντου στην Ευρωπαϊκή Ένωση και έχει υποστεί περισσότερες από 29 τροποποιήσεις. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος απαγορεύτηκε σε όλες σχεδόν τις χρήσεις με μόνη εξαίρεση αυτή των διαφραγμάτων εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης (παραγωγή χλωρίου). Εννέα από τις ευρωπαϊκές εταιρίες που παράγουν χλωροαλκαλικές ενώσεις χρησιμοποιούν την τεχνολογία των διαφραγμάτων αμιάντου. Με τους παρόντες ρυθμούς αντικατάστασης θα χρειαστούν ακόμη 24 χρόνια για να τερματιστεί η χρήση αμιάντου σε αυτή τη διεργασία. Η απαγόρευση δικαιολογείται βάσει της αντίληψης ότι η έκθεση των εργαζομένων και άλλων χρηστών είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί. Θεσπίστηκαν διατάξεις υποχρεωτικής επισήμανσης συσκευασμένων και μη προϊόντων. Από τις 27/8/1999 μέχρι τις 31/8/2004, δεν επιτρέπεται η εισαγωγή νέων προϊόντων που εφαρμόζεται ο χρυσοτιλικός αμίαντος, στην επικράτεια των κρατών μελών της Ε.Ε. **Η λήξη της προθεσμίας επιβολής απαγόρευσης ήταν η 1/1/2005.**

Στη δεύτερη κατηγορία [(83/477, 89/391 κ.α.) εναρμονίζεται η ελληνική νομοθεσία σύμφωνα με το ΠΔ 70α/1988 (τροπ. ΠΔ 175/1997 & ΠΔ 159/1999 & ΠΔ 399/1994)] και αφορά στην προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμίαντο κατά τη διάρκεια της εργασίας τους. Ακόμη καθορίζονται συγκεκριμένα μέτρα για την προαγωγή της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων που εκτίθενται σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την περίοδο της εργασίας τους, τα οποία περιλαμβάνουν όρια έκθεσης, σύστημα κοινοποίησης του εργοδότη προς την υπεύθυνη αρχή του κράτους, πρόσβαση εργαζομένων στο έγγραφο κοινοποίησης, οροθέτηση και ειδική σήμανση στους χώρους διεξαγωγής και τέλος τακτικές μετρήσεις συγκέντρωσης ινών στον αέρα.

Στην τρίτη κατηγορία (87/217, 84/360, 96/61, κ.α.) εναρμονίζεται η ελληνική νομοθεσία σύμφωνα με την ΚΥΑ 8243/1113/1991 και αφορά στην πρόληψη και στην μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμίαντο. Σχετίζεται με τα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης της ρύπανσης από ίνες αμιάντου που ανιχνεύονται στον αέρα και στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτή η κατηγορία αναφέρεται στα αναγκαία μέτρα που πρέπει να ληφθούν για βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μεταξύ των οποίων και εγκαταστάσεις παραγωγής και τελικής επεξεργασίας προϊόντων όπου γίνεται χρήση ακατέργαστου αμιάντου. Τέλος, ορίζεται η χρήση της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας με μη υπερβολικό κόστος και συμπεριλαμβανομένης, όπου ενδείκνυται, της ανακύκλωσης ή της επεξεργασίας.

Χαρακτηριστικό είναι ότι η Δανία άρχισε την απαγόρευση χρήσης αμιάντου με ψεκασμό το 1972 και επέβαλε καθολική απαγόρευση χρήσης αμιάντου το 1986. Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο κάνει την εμφάνισή του το 1988 με το Π.Δ. 70α, ένα ολοκληρωμένο και εμπεριστατωμένο νομοθέτημα που καλύπτει το σύνολο των θεμάτων που αφορούν στον αμίαντο. Τελικά όμως, είναι μία από τις τελευταίες χώρες, μαζί με την Πορτογαλία και την Ισπανία, στην ΕΕ που απαγόρευσε την παραγωγή, εισαγωγή, εμπορία και χρήση αμιάντου με καταληκτική ημερομηνία την 1/1/2005. Το πιο πρόσφατο Π.Δ. είναι το 212/2006 περί προστασίας των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία σε συμμόρφωση με την Οδηγία 83/477/ΕΟΚ.

Είναι φανερό πως η απομάκρυνση των υλικών με περιεχόμενο αμίαντο και γενικά η απορρύπανση των αμιαντούχων αποβλήτων αρχίζει τελικά τώρα στην Ελλάδα καθώς ακόμη παρατηρείται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σε δημόσια κτίρια (σχολεία, νοσοκομεία, στρατιωτικές εγκαταστάσεις), σε κατοικίες και σε αγροτικά κτίρια (Αναστασιάδου Κ., 2004 & Αξιώτης, 2009).

### Πετρελαϊκοί ρύποι- Προσρόφηση

---

#### 3.1 Εισαγωγή στους πετρελαϊκούς ρύπους

**Η** ρύπανση των υπογείων υδάτων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα ιδιαίτερα συχνό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται σε όλες τις περιοχές που διαθέτουν εγκαταστάσεις διύλισης ή αποθήκευσης πετρελαίου. Υπέργειες και υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων, καθώς και σωληνώσεις μεταφοράς αυτών, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν τα χιλιάδες χιλιόμετρα μήκος, αποτελούν μερικές από τις βασικές πηγές ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση των υποκείμενων υδροφορέων, απειλώντας τόσο τα χερσαία όσο τα υδάτινα οικοσυστήματα.

Έτσι παρά τους αυστηρούς κανονισμούς, που έχει θεσπίσει κάθε κοινωνία, λόγω της διαδεδομένης χρήσης τους, μεγάλη ποσότητα αυτών των οργανικών ενώσεων απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό. Η παρουσία τους στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά), προκαλεί ανησυχία για τις επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή. Η ανάγκη επομένως για επεξεργασία και αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων ολοένα και αυξάνουν, καθιστώντας απαραίτητη την αναζήτηση νέων μεθόδων και τεχνολογιών επεξεργασίας, οι οποίες ταυτόχρονα θα είναι αποδοτικές και οικονομικές.

Συγκεκριμένα η εξυγίανση των υπογείων υδάτων από πετρελαϊκούς ρύπους, όπως το BTEX (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes) , το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) και το TAME (tert -Amyl Methyl Ether), έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης-βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης.

Παρόλα αυτά, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που αφορούν κυρίως στην αποδοτικότητα και στις δαπάνες.

Η διεργασία της προσρόφησης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους “καθαρισμού” των υδάτων. Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και μεγάλη εξωτερική ειδική επιφάνεια. Ο ενεργός άνθρακας και διάφορα συνθετικά υλικά καθιστούν, πολλές φορές, τη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας ιδιαίτερα δαπανηρή ειδικά σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Ακόμη οι ενεργοί άνθρακες θεωρούνται ακριβό υλικό και έχουν επίσης ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάστασή του.

Μια οικονομικά βιώσιμη εφαρμογή με οικολογικά και τεχνολογικά πλεονεκτήματα, θα ήταν και η χρήση ενός μη τοξικού αποβλήτου που έχει μεγάλο πορώδες στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων με σκοπό την *ex-situ* απομάκρυνση των ρύπων από το υπόγειο νερό. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων (BTEx, MTBE και TAME) στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας του αμιάντου με πρόσθετα, τα οποία εξαιτίας των υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας που παρουσίασαν μετά την επεξεργασία (από 16,4 σε 340,9g/m<sup>2</sup>, αντίστοιχα), ενδεχομένως να αποτελούν καλούς προσροφητές. Επομένως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου σε διαφορετικά pH για να διερευνηθεί η ικανότητα ενός επεξεργασμένου μη επικίνδυνου αποβλήτου στην εξυγίανση υδάτων.

## **3.2 Εξεταζόμενοι ρύποι**

### **3.2.1 BTEx**

Το BTEx αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο-βενζόλιο και ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (VOCs) και βρίσκονται σε

παράγωγα του πετρελαίου όπως η βενζίνη<sup>14</sup>. Οι ουσίες αυτές είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα (Aivalioti M. et al, 2011).

Οι ενώσεις BTEX ευθύνονται για τη ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων κοντά σε μονάδες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης (Underground Storage Tanks - USTs) ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης (Above-ground Storage Tanks - ASTs) που περιέχουν βενζίνη ή άλλα πετρελαιοειδή. Επίσης, συχνό είναι και το φαινόμενο της ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα και από διαρροές πρατηρίων βενζίνης.

Ο όρος 'Total BTEX' , προσδιορίζει το άθροισμα των συγκεντρώσεων του κάθε ένα από τα συστατικά του BTEX και χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί ο σχετικός κίνδυνος ή η σοβαρότητα της ρύπανσης σε περιοχές διαρροής οργανικών υδρογονανθράκων και να εκτιμηθεί η ανάγκη της αποκατάστασης των χώρων αυτών.

## Βενζόλιο

Το βενζόλιο είναι μια οργανική χημική ένωση με μοριακό τύπο  $C_6H_6$  και ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Είναι διάφανο και πολύ εύφλεκτο υγρό, με χαρακτηριστική οσμή και σχετικά υψηλό σημείο τήξης<sup>14</sup>. Το βενζόλιο είναι γνωστή καρκινογόνος ουσία, και παρόλο που δε χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό διαλύτη και χρησιμοποιείται στη παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών, καουτσούκ και χρωμάτων.

## Ιστορία

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από το Βρετανό Michael Faraday, ο οποίος το απομόνωσε από το πετρέλαιο και το ονόμασε “bicarburet of hydrogen”. Το 1833, ο Γερμανός χημικός Eilhard Mitscherlich το κατασκεύασε με απόσταξη βενζοϊκού οξέος και ασβέστη. Το 1845, ο Βρετανός χημικός Charles Mansfield, σε συνεργασία με τον August Wilhelm von Hofmann, απομόνωσε το βενζόλιο από την πίσσα και 4

<sup>14</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/BTEX>

χρόνια αργότερα ξεκίνησε την πρώτη μαζική παραγωγή βενζολίου, βασιζόμενος στη μέθοδο απομόνωσης από πίσσα.

### Δομή

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου ( $C_6H_6$ ) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό αφού ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Ο χημικός Friedrich August Kekule ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα το 1890. Με τη βοήθεια ακτινών X ανακαλύφθηκε αργότερα, πως όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό. Ενώ η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού δηλαδή έχουμε την περίπτωση της ηλεκτρονιακής μετακίνησης (electron delocalization). Η κυκλική φύση του βενζολίου επιβεβαιώθηκε τελικά από την κρυσταλλογράφο Kathleen Lonsdale.

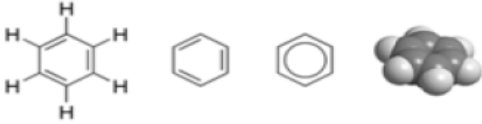

### Παραγωγή

Το βενζόλιο παράγεται από εκρήξεις ηφαιστείων και πυρκαγιές δασών και είναι ακόμη ένα συστατικό του καπνού των τσιγάρων. Μέχρι το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, το βενζόλιο αποτελούσε παραπροϊόν στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα. Όμως, μετά το 1950, η παραγωγή του βενζολίου από το πετρέλαιο ήταν αναγκαία καθώς χρησιμοποιούνταν ευρέως στη βιομηχανία πλαστικών. Σήμερα σημαντικές ποσότητες βενζολίου προέρχονται από τη βιομηχανία πετροχημικών, με μόνο ένα κλάσμα να παράγεται από τον άνθρακα καθώς το βενζόλιο αποτελεί προϊόν ατελούς καύσης οποιουδήποτε υλικού που περιέχει άνθρακα. Ακόμη αποτελεί ένα κύριο συστατικό των προϊόντων που προέρχονται από την καύση του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>



**Πίνακας 11:** Βασικές Ιδιότητες Βενζολίου (Benzene)<sup>15</sup>.

<b>Βενζόλιο</b>	
	
Μοριακός Τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Μοριακό Βάρος	78.1121 g/mol
<b>Ιδιότητες</b>	
Πυκνότητα	0.8786 g/cm <sup>3</sup> , liquid
Σημείο τήξης	5.5 °C (278.6 K)
Σημείο βρασμού	80.1 °C (353.2 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	1.79 g/L (25 °C)
Ιξώδες	0.652 cP at 20 °C
Σταθερά Henry	0.55 kPam <sup>3</sup> /mol (25°C)
Τάση ατμών	95.2 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	2.13 logK <sub>ow</sub> (20°C)
<b>Επικινδυνότητα</b>	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
	Καρκινογενές
	Μεταλλαξιογόνο
	Τοξικό
<a href="#">NFPA 704</a>	
Σημείο ανάφλεξης	-11°C
Σημείο αυτανάφλεξης	561 °C

### Χρήσεις

Από το 19ο αιώνα έως και τις αρχές του 20ου αιώνα, το βενζόλιο χρησίμευε ως aftershave, εξαιτίας της ευχάριστης μυρωδιάς του. Πριν από τη δεκαετία του 1920, το βενζόλιο χρησιμοποιούνταν συχνά ως βιομηχανικός διαλύτης, ειδικά για τον καθαρισμό των μετάλλων. Όταν όμως διαπιστώθηκε η τοξικότητά του, το βενζόλιο αντικαταστάθηκε από άλλους διαλύτες, όπως το τολουόλιο, το οποίο έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, αλλά δεν ήταν καρκινογόνο. Μετά το 1920, χρησιμοποιήθηκε όχι μόνο στη βιομηχανία, αλλά και στην παρασκευή του πρώτου καφέ decaffeinate. Όμως οι προφανείς παρενέργειές του, οδήγησαν στην αντικατάστασή του και στις δύο περιπτώσεις. Η πλέον διαδεδομένη χρήση του στη σημερινή εποχή είναι στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως του στυρενίου, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς επίσης και στον καπνό. Τέλος, ως πρόσθετο της βενζίνης, το βενζόλιο αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όμως η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%. Όμως ο αυξανόμενος κίνδυνος της ρύπανσης των υπογείων νερών οδήγησε στη θέσπιση νέων κανονισμών στις ΗΠΑ με σκοπό να μειωθεί η περιεκτικότητα του βενζολίου στη βενζίνη στο ποσοστό του 0,62% μέχρι το 2011 <sup>13</sup>.

### Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε βενζόλιο έχει πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών και ποτών, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει εμετούς, ερεθισμούς στο στομάχι, υπνηλία και ενδεχομένως το θάνατο. Η χειρότερη επίπτωση εξαιτίας συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι η αναιμία, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων. Μπορεί επίσης να καταστρέψει το μυελό των οστών, να εξασθενήσει το ανοσοποιητικό σύστημα και υπάρχουν ενδείξεις ότι επιδρά και στη γονιμότητα των γυναικών.

Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) χαρακτηρίζει το βενζόλιο ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο, καθώς συνεχή έκθεση σε αέρα, που περιέχει υψηλά επίπεδα βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει λευχαιμία. Για τον εντοπισμό της έκθεσης σε βενζόλιο, έχουν αναπτυχθεί αρκετές δοκιμές, με ανίχνευση στην αναπνοή και στο αίμα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εξέταση θα πρέπει να γίνεται σχετικά σύντομα από την έκθεση, αφού το βενζόλιο εξαφανίζεται αμέσως από το αίμα, όμως μπορεί να εντοπιστεί και στα ούρα.

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5  $\mu\text{g/l}$  (0.005  $\text{mg/l}$ ). Με βάση ακόμη την ποσότητα των πιθανών καρκινογόνων ουσιών που μπορεί να περιέχεται στο νερό και το οποίο προορίζεται για δημόσια κατανάλωση η E.P.A. έχει θεσπίσει ένα μέγιστο όριο συγκέντρωσης αυτών των ουσιών, γνωστό ως MCLs (Maximum Contaminant Levels). Για το βενζόλιο, με παραδοχή ότι καταναλώνεται για πόση, 2 λίτρα νερού ανά ημέρα κατά τη διάρκεια ζωής 70 ετών, λιγότεροι από 100 άτομα στους ένα εκατομμύριο ανθρώπους που εκτίθενται θα εμφανίσουν περιπτώσεις καρκίνου<sup>16</sup>. Επίσης, για τον εισπνεόμενο αέρα η αμερικανική Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) έχει θέσει ως επιτρεπτό όριο έκθεσης το 0,5ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο εργασίας, για 40 ώρες την εβδομάδα<sup>17</sup>.

Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα για τη ρύπανση τόσο νερού όσο και εδάφους από βενζόλιο. Συγκεκριμένα το 2005 υπήρξε διαρροή βενζολίου στον ποταμό Songhua της Κίνας, έπειτα από έκρηξη σε διυλιστήριο (China National Petroleum Corporation - CNPC). Ο ποταμός αυτός τροφοδοτούσε με πόσιμο νερό την πόλη Χαρμπίν με πληθυσμό σχεδόν εννέα εκατομμύριων ανθρώπων<sup>15</sup>.

<sup>16</sup> <http://oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/fact/btex.pdf>

<sup>17</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>

## Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό επίσης ως μεθυλοβενζόλιο, είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται ευρέως ως βιομηχανική πρώτη ύλη αλλά και ως διαλύτης<sup>18</sup>.

### Ιστορία

Το όνομα Τολουόλιο αρχικά προσδιόριζε την αρωματική ουσία που προέρχεται από το δέντρο «Myroxylon balsam» και από το οποίο απομονώθηκε η συγκεκριμένη ουσία για πρώτη φορά. Το όνομά του εμπνεύστηκε ο Jöns Jakob Berzelius.

### Χημικές ιδιότητες

Το Τολουόλιο αντιδρά ως απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό Βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησης του, δίνει τα όρθο- και πάρα- νιτρο-τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσής του προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο ονομάζεται 'εκρηκτική τρινιτροτολουόλη' (explosive trinitrotoluene – TNT) και αποτελεί εκρηκτική ύλη<sup>16</sup>.

### Παραγωγή

Το τολουόλιο εμφανίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο αργό πετρέλαιο και παράγεται συνήθως μέσω των διαδικασιών διύλισης της βενζίνης, πυρόλυσης του αιθυλενίου ή κατά την παραγωγή οπτάνθρακα.


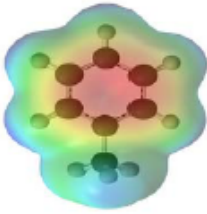

### Χρήσεις

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι εκτύπωσης, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και όπως ήδη αναφέρθηκε στην παραγωγή της εκρηκτικής τρινιτροτολουόλης (TNT). Όπως το βενζόλιο, έτσι και το τολουόλιο μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης. Για παράδειγμα, στη δεκαετία του 1980 συγκέντρωση τολουολίου 86% κατ 'όγκο

<sup>18</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>

χρησιμοποιήθηκε από τη Honda για να τροφοδοτήσει όλα τα turbo αγωνιστικά αυτοκίνητα της Φόρμουλα 1. Το υπόλοιπο 14% πληρώθηκε με n-επτάνιο για το περιορισμό της κατανάλωσης καυσίμων<sup>16</sup>.

**Πίνακας 12:** Βασικές Ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene)<sup>19</sup>.

Τολουόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	$C_7H_8$ ( $C_6H_5CH_3$ )
Μοριακό Βάρος	92.14 g / mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669g/cm <sup>3</sup> , liquid
Σημείο τήξης	-93 ° C
Σημείο βρασμού	110.6 ° C
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.053 g/100 mL (20-25 ° C)
Ιζώδες	0.590 <u>eP</u> (20 ° C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
<a href="#">NFPA 704</a>	
Σημείο ανάφλεξης	4°C

### Τοξικότητα και μεταβολισμός

Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην είναι τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές

<sup>19</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>

βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά μπορεί και μέσω της επαφής του ανθρώπου με ρυπασμένο από τολουόλιο έδαφος ή μέσω της πόσης ρυπασμένου νερού<sup>20</sup>.

Για αυτό το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις τολουολίου για το πόσιμο νερό είναι 0,8mg/L. Επίσης, σύμφωνα με την E.P.A., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το τολουόλιο είναι 0,4mg/m<sup>3</sup>, βασισμένο σε νευρολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπου και η δόση αναφοράς (RfD) είναι 0,2mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στις αλλαγές στο βάρος συκωτιού και νεφρών στους αρουραίους<sup>21</sup>.

Η τοξικότητα του τολουολίου μπορεί να εξηγηθεί κυρίως από τον μεταβολισμό του. Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή των κοπράνων ή του ιδρώτα. Θα πρέπει να μεταβολιστεί προκειμένου να μπορεί να αποβληθεί. Επομένως, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη (benzyl alcohol), ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων. Συχνά όταν εκτίθεται ένας οργανισμός σε τολουόλιο γίνεται σε συνδυασμό με έκθεση και σε άλλες χημικές ουσίες ταυτοχρόνως και συνήθως με το βενζόλιο. Αυτό συμβαίνει διότι το βενζόλιο μεταβολίζεται από τα ίδια ένζυμα με το τολουόλιο σε κάποιο βαθμό<sup>22</sup>.

Σοβαρές επιπτώσεις μπορεί να προκληθούν στη σωματική υγεία από την εισπνοή τολουολίου. Η μακροχρόνια έκθεση συνδέεται συχνά με δυσλειτουργία του οπτικού νεύρου, εγκεφαλικές βλάβες και προβλήματα στο νευρικό σύστημα των εμβρύων. Φυσικά όσο πιο γρήγορα αποβάλλεται το τολουόλιο από τον οργανισμό τόσο λιγότερο κακό προκαλεί (Urban P. et al., 2003).

<sup>20</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>

<sup>21</sup> <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html>

<sup>22</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene\\_\(toxicology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_(toxicology))

## Αιθυλο-βενζόλιο

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene) αποτελεί μία οργανική ένωση με χημικό τύπο  $C_6H_5CH_2CH_3$  και είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία. Συνήθως, ακόμη και σε μικρές ποσότητες αργού πετρελαίου, το αιθυλοβενζόλιο μπορεί να παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μέσω του συνδυασμού βενζολίου και αιθυλενίου, λαμβάνοντας χώρα η εξής χημική αντίδραση:  $C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$ . Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην πετροχημική βιομηχανία ως ενδιάμεσο συστατικό της παραγωγής στυρενίου, το οποίο αν πολυμεριστεί δίνει το πολυστυρένιο, που συνήθως χρησιμοποιείται ως πλαστικό.

### Χημικές ιδιότητες

Το αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό, οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Σε ανάφλεξη, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να απελευθερώσει τοξικά αέρια, ενώ μπορεί και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό σε αλκοόλ και αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Επίσης, απαντάται κυρίως ως ατμός, αφού μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος<sup>23</sup>.

### Χρήσεις

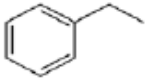
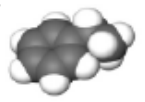

Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης και ως συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και του καπνού των τσιγάρων. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου και της άλφα-μεθυλο-βενζοϊκής αλκοόλης.

<sup>23</sup> <http://www.npi.gov.au/index.html>

## 🌱 Παραγωγή

Παραγωγή αιθυλοβενζολίου έχουμε είτε από τα εργοστάσια, που το χρησιμοποιούν ως μέρος της παραγωγικής διαδικασίας τους, είτε από την λιθανθρακόπισσα και κυρίως από εγκαταστάσεις επεξεργασίας πετρελαίου. Αιθυλοβενζόλιο εκπέμπεται επίσης από ορισμένες περιοχές που βρίσκονται τοξικά απόβλητα. Από φυσικές πηγές εμφανίζεται σε πίσσα άνθρακα και πετρελαίου, ενώ στα μηχανοκίνητα οχήματα χρησιμοποιείται ως υλικό πλήρωσης καυσίμου και έτσι απάγεται ως καυσαέριο από τις εξατμίσεις<sup>24</sup>.

**Πίνακας 13:** Βασικές Ιδιότητες για το ethyl-benzene (αιθυλο-βενζόλιο)<sup>25</sup>.

Αιθυλο-βενζόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Μοριακό Βάρος	106.167 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm <sup>3</sup> , liquid
Σημείο τήξης	-95 °C (188 K)
Σημείο βρασμού	136 °C (409 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.015 g/100 ml (20 °C)
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry	0.80 kPa·m <sup>3</sup> /mol (25°C)
Τάση ατμών	9.5 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	3.15 logK <sub>ow</sub> (20°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
<a href="#">NFPA 704</a>	
Σημείο ανάφλεξης	15-20 °C

<sup>24</sup> <http://www.npi.gov.au/index.html>

<sup>25</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>



### Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως θάνατο. Υψηλή έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο μπορεί να προκαλέσει βλάβη του ήπατος.

Το αιθυλοβενζόλιο εισέρχεται στον οργανισμό άμεσα μέσω των πνευμόνων, καθώς εισπνέεται αέρα, που περιέχει την ουσία, ενώ αυτό συμβαίνει και μέσω της πεπτικής οδού από κατανάλωση φαγητού και ποτού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, ενώ κάτι παρόμοιο δεν γίνεται με τους ατμούς του αιθυλοβενζολίου. Συνήθως η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο μπορεί να γίνει στους χώρους εργασίας των εργοστασίων, που χρησιμοποιούν αιθυλοβενζόλιο για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών, φυσικού αερίου, πετρελαίου και στις διαδικασίες παραγωγής λιθανθρακόπισσας. Παρόλα αυτά οι άνθρωποι, που κατοικούν σε αστικές περιοχές ή κοντά σε πηγές επικίνδυνων αποβλήτων, είναι επίσης εύκολο να εκτεθούν στην ουσία μέσω του αέρα ή από ρυπασμένο πόσιμο νερό. Τέλος, η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο προκύπτει και από τη χρήση ορισμένων καταναλωτικών προϊόντων, από τη βενζίνη, τα φυτοφάρμακα, τα βερνίκια, τα χρώματα και τον καπνό των τσιγάρων<sup>26</sup>.

Για αυτό το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις αιθυλοβενζολίου για το πόσιμο νερό είναι 0,3mg/L. Επίσης, σύμφωνα με την E.P.A., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το αιθυλοβενζόλιο είναι 1mg/m<sup>3</sup>, βασισμένο στην ανάπτυξη τοξικότητας σε αρουραίους και κουνέλια. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) είναι 0,1mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/ημέρα) βασισμένο στην τοξικότητα συκωτιού και νεφρών σε αρουραίους<sup>27</sup>.

<sup>26</sup> <http://www.npi.gov.au/index.html>

<sup>27</sup> <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>

## Ξυλόλιο ή Ξυλένιο

Ο όρος Ξυλόλιο ή Ξυλένιο αναφέρεται σε ένα μίγμα τριών ισομερών αρωματικών υδρογονανθράκων, το οποίο περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα ο, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο. Το ξυλόλιο είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό το οποίο είναι πολύ εύφλεκτο<sup>28</sup>.

### Ονοματολογία

Για να μετρηθούν τα άτομα του άνθρακα, ξεκινώντας από ένα από αυτά που συνδέονται με το μεθύλιο, αριθμούνται με φορά προς το δεύτερο άτομο άνθρακα, που φέρει μεθύλιο. Το όρθο-(ο)ξυλόλιο είναι το ισομερές, όπου το δεύτερο μεθύλιο συνδέεται με το αμέσως επόμενο άτομο άνθρακα από το πρώτο, έτσι κατά IUPAC ονομάζεται 1,2-δι-μεθυλο-βενζόλιο. Αντίστοιχα, τα ισομερή μέτα-(m) και πάρα-(p)ξυλόλια ονομάζονται κατά IUPAC 1,3-δι-μεθυλο-βενζόλιο και 1,4-δι-μεθυλο-βενζόλιο.

### Χημικές ιδιότητες

Το ξυλόλιο είναι ένα διάφανο και εύφλεκτο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, το οποίο εμφανίζεται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση<sup>26</sup>. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 14 οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

### Παραγωγή

Ξυλόλιο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία συνήθως περιέχει περίπου 40-65% m-ξυλόλιο και μέχρι 20% ο-ξυλόλιο και p-ξυλόλιο και ένα ποσοστό αιθυλοβενζόλιο. Ξυλόλια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από ανεξέλεγκτες εκπομπές βιομηχανικών πηγών, από καυσάερια αυτοκινήτων, και λόγω της πτητικότητάς τους, καθώς χρησιμοποιούνται ως διαλύτες. Επίσης, έχουν ανιχνευθεί σε χαμηλά επίπεδα στον αέρα εσωτερικών χώρων, καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως, όπως συνθετικά αρώματα και χρώματα. Σε μία μελέτη αναφέρθηκαν συγκεντρώσεις των m-και p-ξυλολίων να κυμαίνονται από 0,010 μέχρι 0,047mg/m<sup>3</sup> σε εσωτερικούς χώρους<sup>29</sup>.

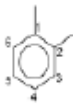



<sup>28</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>

<sup>29</sup> <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>

### 🌿 Χρήσεις

Οι χημικές βιομηχανίες παρήγαγαν ξυλόλιο από το πετρέλαιο, αφού αποτελεί ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, στην παραγωγή ελαστικών, καουτσούκ και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων<sup>28</sup>.

**Πίνακας 14:** Βασικές Ιδιότητες για τα Ξυλένια (Xylenes)<sup>30</sup>.

Ξυλένιο				
<div><div></div><div></div><div></div><div>1,2-dimethylbenzene (ortho-xylene)    1,3-dimethylbenzene (meta-xylene)    1,4-dimethylbenzene (para-xylene)</div></div>				
Κοινό όνομα	Xylenes	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene
Συστηματικό όνομα	Dimethylbenzenes	1,2-Dimethylbenzene	1,3-Dimethylbenzene	1,4-Dimethylbenzene
Μοριακός Τύπος	$C_8H_{10}$ ( $C_6H_4C_2H_6$ )			
Μοριακό Βάρος	106.16 g/mol			
Ιδιότητες				
Πυκνότητα	0.864 g/mL, (liquid)	0.88 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)
Σημείο τήξης	-47.4°C (226 K)	-25°C (248 K)	-48°C (225 K)	13°C (286 K)
Σημείο βρασμού	138.5°C (412 K)	144°C (417 K)	139°C (412 K)	138°C (411 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	-	175 mg/l (25 °C)	157 mg/l (25 °C)	198mg/l (25 °C)
Σταθερά Henry	-	0.50kPam <sup>3</sup> /mol (25°C)	-	0.71kPam <sup>3</sup> /mol (25°C)
Τάση ατμών	-	6.6 mm Hg (20°C)	-	-
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	-	2.77 logK <sub>ow</sub> (20°C)	3.20 logK <sub>ow</sub> (20°C)	3.15 logK <sub>ow</sub> (20°C)
Επικινδυνότητα				
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο			
	Επιβλαβή			
<a href="#">NFPA 704</a>				
Σημείο ανάφλεξης	24 °C (75 °F)	17 °C (63 °F)	25 °C (77 °F)	25 °C (77 °F)

<sup>30</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>

### Επιπτώσεις στην υγεία

Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες ή και λιγότερο) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, έλλειψη συντονισμού των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ η έκθεση των ανθρώπων σε υψηλά επίπεδα του ξυλολίου για σύντομα χρονικά διαστήματα είναι επίσης υπεύθυνη για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος<sup>31</sup>.

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί ερχόμενος είτε σε επαφή με ρυπασμένο, λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων, έδαφος, είτε μέσω ρυπασμένου νερού. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις ξυλένιων στο πόσιμο νερό είναι 0,6mg/L σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.). Επίσης, η δόση αναφοράς (RfD) για τα μικτά ξυλόλια είναι 2mg/kg/d (mg ουσίας / kg σώματος / ημέρα), βασισμένο στην υπερδραστηριότητα, το μειωμένο βάρος σώματος και την αυξανόμενη θνησιμότητα σε πειράματα στους αρουραίους<sup>32</sup>.

### 3.2.2 *MtBE*

Το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) είναι μια χημική ένωση με μοριακό τύπο C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, άχρωμη και εύφλεκτη. Αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από την χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης για να αυξήσει τον αριθμό οκτανίων. Τη σημερινή εποχή η χρήση του έχει περιοριστεί στις Ηνωμένες Πολιτείες, γιατί ευθύνεται για περιβαλλοντικά ζητήματα που απειλούν την ανθρώπινη υγεία, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι από διαρροές ρυπαίνονται εύκολα μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων. Στην οργανική χημεία, συναντάται ως φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Στην ιατρική χρησιμοποιείται για τη διάλυση των χολολίθων<sup>33</sup>.

<sup>31</sup> <http://www.temarry.com/chemicals/xylene.htm>

<sup>32</sup> <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>

<sup>33</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>

### Παραγωγή

Το MtBE είναι ορυκτό καύσιμο, καθώς κατασκευάζεται μέσω της χημικής αντίδρασης της μεθανόλης (παράγεται από φυσικό αέριο) και ισοβουτυλένιο (προέρχεται από το βουτάνιο είτε πετρελαίου είτε φυσικού αερίου). Στις Ηνωμένες Πολιτείες παραγόταν μεγάλη ποσότητα, όπως για παράδειγμα το 1999, που η παραγωγή ήταν πάνω από 200.000 βαρέλια ημερησίως. Η χρήση του ήταν απαραίτητη, καθώς το 1979 αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο στα καύσιμα και όχι μόνο πρόσθετε επιπλέον οκτάνια αλλά απέτρεπε και ζημιές στους κινητήρες. Επειδή όμως διαπιστώθηκαν διαρροές βενζίνης από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης σε όλη την χώρα, απαγορεύτηκε η χρήση του MtBE εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας και η παραγωγή του τώρα πια μειώθηκε. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MtBE έγινε το 1995 στην Santa Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό, όπως και η λίμνη Tahoe<sup>34</sup>.

### Ανθεκτικότητα και διεισδυτικότητα

Το MtBE προσδίδει στο νερό μια δυσάρεστη γεύση ακόμη και όταν βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ( $< 30\mu\text{g/L}$ ) μετατρέποντας μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων σε ακατάλληλες για πόση<sup>35</sup>. Ο ρύπος αυτός διεισδύει σε υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων (underground storage tanks - USTs) ή από ατυχήματα, όπου ποσότητες MtBE χύνονται στο έδαφος. Παρόλο που οι δεξαμενές αποθήκευσης (USTs) είναι καλύτερα κατασκευασμένες σήμερα από ότι κατασκευαζόταν στη δεκαετία του 1980, τυχαίες διαρροές πραγματοποιούνται ακόμα λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού τους. Δεδομένου ότι το MtBE παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και το γεγονός ότι κυκλοφορεί γρηγορότερα στον υδροφόρο ορίζοντα από ότι άλλες συνιστώσες της, μετακινείται ευκολότερα μέσω του υπεδάφους με αποτέλεσμα τη ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων<sup>36</sup> (Aivalioti M. et al, 2011).

<sup>34</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/MtBE>

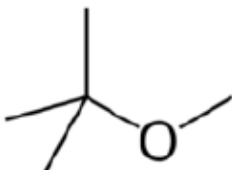


<sup>35</sup> <http://www.springerlink.com>

<sup>36</sup> <http://www.handpmg.com/lustline31-mtbe-or-benzene.htm>

### 🌱 Εναλλακτικές ουσίες

Υπάρχουν άλλες ουσίες, που προσθέτουν οξυγόνο στα καύσιμα, όπως η αιθανόλη και άλλοι αιθέρες και μπορούν αν αντικαταστήσουν το MtBE. Αλλά ο λόγος που χρησιμοποιείται το MtBE είναι κυρίως οικονομικός, λόγω της χαμηλής τιμής του, αφού συντίθεται, όπως αναφέραμε, ως παραπροϊόν από την προσθήκη μεθανόλης σε ισοβουτιλένιο. Όμως ως διαλύτης, το MtBE υπερτερεί έναντι των αιθέρων, διότι έχει μια χαμηλότερη τάση να σχηματίζει εκρηκτικά οργανικά υπεροξειδία<sup>37</sup>.

**Πίνακας 15:** Βασικές ιδιότητες για το MTBE<sup>35</sup>.

Methyl tertiary-butyl ether MTBE	
	
Μοριακός Τύπος	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
Μοριακό Βάρος	88.15 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.7404 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	-109 °C
Σημείο βρασμού	55.2 °C
Διαλυτότητα στο ύδωρ	42-54 g/L (20-25 °C)
Ιξώδες	0.652 cP (20 °C)
Σταθερά Henry	0.04053 kPam <sup>3</sup> /mol (20°C)
Τάση ατμών	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	1.059 logK <sub>ow</sub> (25°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
<a href="#">NFPA 704</a>	
Σημείο ανάφλεξης	-28°C

<sup>37</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>

### Επιπτώσεις στην υγεία

Το IARC - International Agency for Research on Cancer, μια υπηρεσία έρευνας για τον καρκίνο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), υποστηρίζει ότι ο ρύπος MtBE δεν θεωρείται καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο. Ωστόσο, η έκθεση σε μεγάλες δόσεις MtBE εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την υγεία. Οι επιπτώσεις από την παρατεταμένη παρουσία του δεν είναι πλήρως κατανοητές. Οι ερευνητές διαθέτουν περιορισμένα στοιχεία σχετικά με τις επιπτώσεις στην υγεία της κατάποσης MtBE. Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (US. EPA), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα διαθέσιμα στοιχεία δεν επαρκούν για την ποσοτικοποίηση των κινδύνων για την υγεία του MtBE σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης και σε πόσιμο νερό, αλλά ότι τα στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο MtBE είναι ένα πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, σε υψηλές δόσεις<sup>38</sup>. Σύμφωνα πάντα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το μεθυλικό τερτ-βουτυλικό αιθέρα είναι 3,0mg/m<sup>3</sup>, βασισμένο στο αυξανόμενο βάρος συκωτιού και νεφρών, αυξανόμενη εξασθένιση σε θηλυκά και τους πρησμένους περιοφθαλμικούς ιστούς σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους<sup>39</sup>.

### 3.2.3 TAME

Ο ρύπος TAME (tert -Amyl Methyl Ether), με μοριακό τύπο C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, αποτελεί μια άχρωμη πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους, η οποία βρίσκεται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Ακόμη το TAME είναι μια εύφλεκτη ουσία με σημείο ανάφλεξης είναι στους -11°C και μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτή στο νερό με διαλυτότητα και σημαντικά ευδιάλυτη στους αιθέρες και την αλκοόλη, καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων.

### Δομή

Το TAME είναι ένας αιθέρας που περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δύο άτομα άνθρακα εκ των οποίων το ένα αποτελεί μέρος ενός μεθυλίου και το δεύτερο αποτελεί το κεντρικό άτομο μιας τετραμυλομάδας. Ο TAME μπορεί να

<sup>38</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>

<sup>39</sup> <http://www.epa.gov/mtbe/feg.htm>



παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης ισοαμυλενίων με μικτή αλυσίδα C5 με μεθανόλη, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το σημείο βρασμού της είναι 86°C και το σημείο τήξης -80°C και το μοριακό του βάρος είναι 102,18g/mol<sup>40</sup>.

### Χρήση

Οι μεγαλύτερες ποσότητες, που παράγονται ανά τον κόσμο, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Είναι γνωστό ότι ο TAME στα καύσιμα προκαλεί μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων, εκτός από την φορμαλδεΰδη. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να είναι ακεταλδεΰδη, βενζόλιο, 1,3-βουταδιένιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, σωματιδίων και άλλες οργανικές ύλες. Επιπλέον, ο ρύπος TAME χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης, είτε μόνος του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες. Τέλος, TAME μπορεί χρησιμοποιηθεί ως μέσο αντίδρασης και ως διαλύτης εκχύλισης για την αντικατάσταση του χλωρομεθυλενίου, των αρωματικών ενώσεων και άλλων αιθέρων<sup>41</sup>.

### Επιπτώσεις στην υγεία

Ο TAME δεν εντοπίζεται τόσο συχνά όσο το MTBE ή το BTEX, καθώς η παραγωγή του το 2002 ανήλθε σε 287 τόνους παγκοσμίως και επομένως δεν έχουν καταγραφεί αξιολογές περιπτώσεις ρύπανσης (Van Wezel A., 2009). Επομένως δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και κατ' επέκταση δεν έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης. Οι Daughtrey και Bird (1995) μετά από πειράματα σε ποντίκια κατέληξαν ότι ημερήσια δόση 2mL σε καλαμποκέλαιο για 28 ημέρες οδήγησε σε 2 στα 10 ποντίκια σε θάνατο, ενώ τα υπόλοιπα σε απώλεια σωματικού βάρους. Ανάλογη έρευνα έκθεσης ποντικών σε TAME και συγκεκριμένα σε 4000rpm, για 6 ώρες την ημέρα και 5 ημέρες την εβδομάδα για 1 μήνα οδήγησε σε 25% θνησιμότητα. Παρόλα αυτά σε μια προσπάθειά τους να προσδιορίσουν το κατώφλι γεύσης και όσφρησης οι Annemarie van Wezel, Leo Puijker, Cees Vink, Ans Versteegh και Pim Voogt πραγματοποίησαν στις αρχές του έτους μια μελέτη σύμφωνα με τα πρότυπα της European Standard Method EN1622-1.

<sup>40</sup> <http://chemicalland21.com>

<sup>41</sup> <http://chemicalland21.com/industrialchem/solalc.htm>



Κατά τη διεξαγωγή της μελέτης αυτής οχτώ άνθρωποι (panelists) δοκίμασαν επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων MTBE, ETBE, TAME από 0 έως 32  $\mu\text{g/L}$ , σε φυσικό νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κατώφλια γεύσης και οσμής ήταν για το ETBE 1 και 2  $\mu\text{g/L}$ , ενώ για το TAME και το MTBE 7 και 16  $\mu\text{g/L}$ , αντίστοιχα.

**Πίνακας 16:** Βασικές Ιδιότητες για το TAME<sup>42</sup>.

<b>tert-Amyl Methyl Ether (TAME)</b>	
Μοριακός Τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
Μοριακό Βάρος	102,18 g/mol
<b>Ιδιότητες</b>	
Σημείο τήξης	-80 °C
Σημείο βρασμού	86.3 °C
Διαλυτότητα στο νερό	10.71 g / L (20°C)
<b>Επικινδυνότητα</b>	
Σημείο ανάφλεξης	-11°C
Σημείο αυτοανάφλεξης	430°C

### 3.3 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση λοιπόν είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο (adsorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία (Metcalf & Eddy, 2003). Γενικά, υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι που συνδέονται με το φαινόμενο της συσσώρευσης συστατικών πάνω σε κατάλληλη διεπιφάνεια. Οι όροι αυτοί είναι η προσρόφηση (adsorption), η απορρόφηση (absorption) και η ρόφηση (sorption).

<sup>42</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/TAME>

Η προσρόφηση εκφράζει την κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων και η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση, αλλά και την απορρόφηση. Συχνά, οι όροι της ρόφησης και της προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο. Στη διατριβή αυτή, γίνεται αναφορά μόνο στην περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού.

### **3.3.1 Προσροφητικά μέσα**

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων, που χρησιμοποιούνται, περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, συνθετικά πολυμερή και προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο, αν και τα δύο τελευταία χρησιμοποιούνται σπάνια, λόγω του υψηλού τους κόστους. Τα προσροφητικά μέσα χαρακτηρίζονται από τον εξαιρετικά μεγάλο λόγο της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και από την εκλεκτική συγγένεια για ορισμένα συστατικά στην υγρή φάση (Metcalf & Eddy).

### **3.3.2 Βασικές αρχές της προσρόφησης**

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

- μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού,
- διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας,
- μεταφορά μέσα στους πόρους και
- προσρόφηση (ή ρόφηση).

Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου. Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Και τέλος, η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο

σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης (Summers & Snoeyink, 1999). Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακροπόρων και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003). Το πρώτο και τέταρτο στάδιο είναι σχετικά γρήγορα στάδια, ενώ το δεύτερο και το τρίτο συμβαίνουν με πιο αργό ρυθμό και επομένως αποτελούν περιοριστικά στάδια, που καθορίζουν τον συνολικό χρόνο που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Metcalf & Eddy, 2003):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή van derWaals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου.

### 3.3.3 Κατηγορίες προσρόφησης

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

**Προσρόφηση ανταλλαγής:** Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

**Φυσική προσρόφηση:** Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van derWaals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

**Χημική προσρόφηση:** Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να

προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με τη συγκεκριμένη ουσία (Γιδαράκος, 2005).

Για τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας, που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας (Γιαννακουδάκης, 2000). Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση (Metcalf & Eddy, 2003). Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει καλυφθεί πλήρως. Η θεωρητική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη της ισόθερμης προσρόφησης όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

### **3.3.4 Ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης**

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας περιλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Απαιτείται σημαντικός χρόνος έτσι ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία και στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα.

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Όπου :

$q_e$  = η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$C_o$  = η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (mg/L)

$C_e$  = η τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας μετά την επίτευξη ισορροπίας (mg/L)

$V$  = ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

$m$  = η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης. Οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir και από τους Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET) (Shaw, 1992), ισόθερμη Gibb και γραμμική ισόθερμη (Γιδαράκος, 2005).

### ❖ Ισόθερμη Freundlich

Από τις εξισώσεις, που αναφέρθηκαν παραπάνω, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η ισόθερμη Freundlich ορίζεται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Όπου :

$x/m$  = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

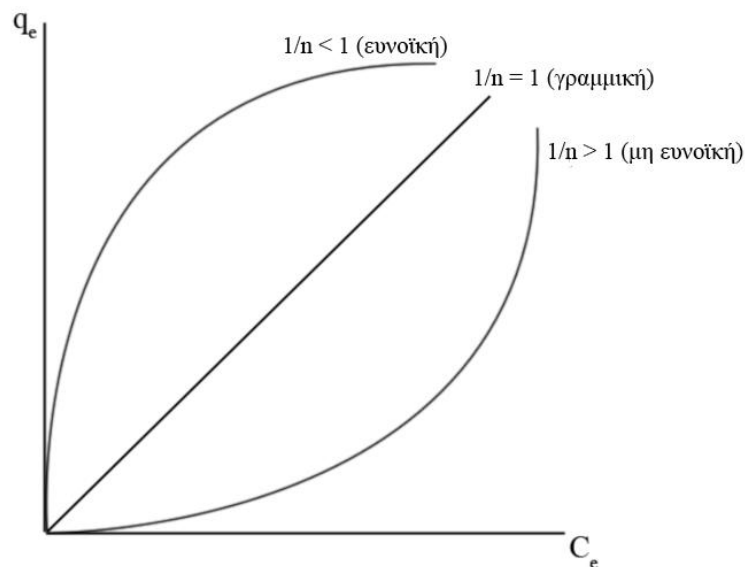
$K_f$  = ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich [(mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)\*(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)<sup>1/n</sup>]

$C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)

$1/n$  = η παράμετρος έντασης του Freundlich (αδιάστατο μέγεθος)

Με βάση την τιμή  $1/n$  διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- Αν  $1/n \rightarrow 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν  $1/n = 1$ , η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν  $1/n < 1$ , η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν  $1/n > 1$ , η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



**Εικόνα 14:** Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή  $1/n$ .  
(Γιδαράκος, 2005).

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του  $\log(x/m)$  ως προς  $\log C_e$ , με χρήση της  $x/m = K_f C_e^{1/n}$ , η οποία μπορεί να γραφεί ξανά με τη μορφή:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Οι όροι  $K_F$  και  $1/n$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση. Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως  $6.8 \cdot 10^{-5}$  για την N-διμεθυλονιτροζαμίνη). Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση (Metcalf & Eddy, 2003).

### ❖ Ισόθερμη Henry

Η ισόθερμη Henry είναι γραμμική και μπορεί να περιγραφεί με βάση την μαθηματική σχέση (4) καθώς θεωρεί ότι η προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού σε ισορροπία ( $q_e$ ) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ισορροπίας  $C_e$ :

$$\frac{x}{m} = K_d C_e \quad (4)$$

Όπου:

$x/m$  = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$K_d$  = ο συντελεστής γραμμικής ισόθερμης [(mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)\*(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)]

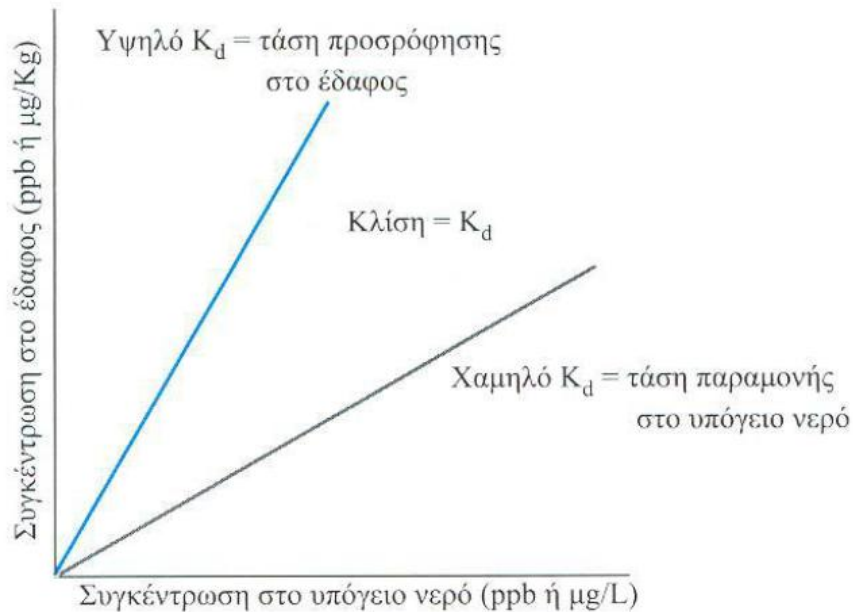
$C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L).

Είναι λοιπόν σαφές, ότι η γραμμική ισόθερμη δεν είναι τίποτα άλλο από μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich, όπου η παράμετρος έντασης του Freundlich είναι  $1/n = 1$ , αφού από την  $x/m = K_f C_e^{1/n}$ , για  $1/n = 1$  έχουμε:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \rightarrow \frac{x}{m} = K_d C_e \quad (5)$$

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης. Γραμμική ισόθερμη λοιπόν με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή  $K_d$ , ενώ μικρή

κλίση υποδηλώνει μικρό  $K_d$  και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση (Γιδαράκος, 2005).



**Εικόνα 15:** Παράδειγμα κατανομής δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  (Γιδαράκος, 2005).

### ❖ Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (6)$$

Όπου:

$x/m$  = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$a, b$  = εμπειρικές σταθερές

$C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L)

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

- υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και
- η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια.

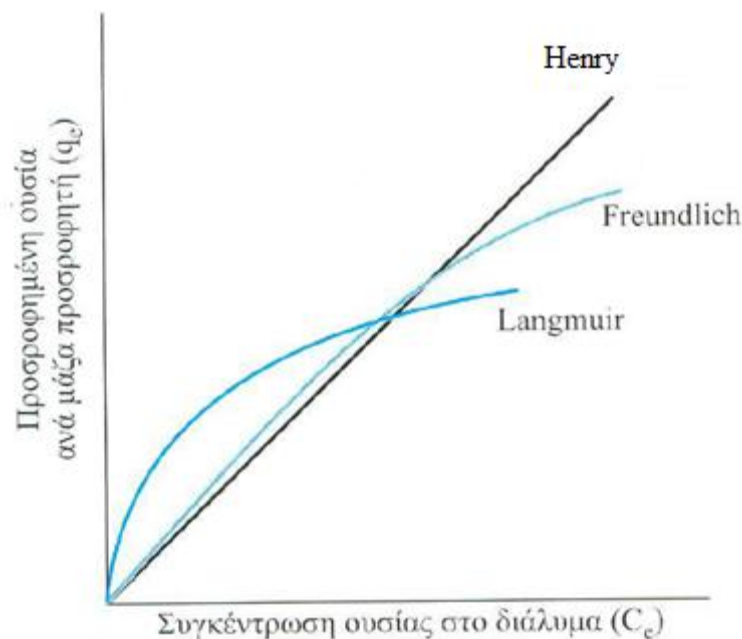


Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική (Metcalf & Eddy, 2003). Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται.

Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του  $C_e/(x/m)$  ως προς  $C_e$  χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6) με τη μορφή:

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad (7)$$

Συνεπώς, στο σχήμα παρακάτω παρουσιάζονται συνολικά οι ισόθερμες καμπύλες Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη.



**Εικόνα 16:** Γραφική απεικόνιση ισόθερμων Freundlich, Langmuir και Γραμμική (Γιδαράκος, 2005).

### 3.3.5 Κινητική της προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυτή αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων.

Παρατηρείται δηλαδή, μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή (Metcalf & Eddy, 2003). Μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας η διαδικασία της προσρόφησης και ιδιαίτερα σε πορώδεις προσροφητές ακολουθεί ορισμένα διακριτά στάδια τα οποία περιγράφηκαν παραπάνω. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό, εκφρασμένη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητικού ( $q_t$ ) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} V \quad (8)$$

Όπου:

$C_o$ : η αρχική συγκέντρωση υγρής-φάσης (mg /L)

$C_t$ : η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t (mg /L)

m: η μάζα του ξηρού προσροφητικού (g)

V: ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει την προσροφημένη ουσία (L)

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των πειραμάτων διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κινητικά μοντέλα, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι τα ακόλουθα:

**Το πρώτο** είναι το κινητικό μοντέλο ‘ψευδοπρώτης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Όπου:

$k_1$ : η σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης (hours<sup>-1</sup>)

$q_e$ : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g<sup>-1</sup>)

$q_t$ : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού(mg g<sup>-1</sup>).

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και  $q_t = 0$  σε  $q_t = q_t$  προκύπτει (Daifullah et al., 2003):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

Με τη χάραξη της γραφικής παράστασης  $\ln (q_e - q_t)$  ως προς t μπορεί να ληφθεί η τιμή του  $K_1$ .

**Το δεύτερο** κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είναι της ‘ψευδοδεύτερης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Όπου:

$k_2$ : η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης ( $\text{g mg}^{-1} \text{ hours}^{-1}$ )

$q_e$ : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$ : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο  $t$  ανά μάζα προσροφητικού ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες  $t = 0$  σε  $t = t$  και  $q_t = 0$  σε  $q_t = q_t$  προκύπτει :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (12)$$

Με επαναδιατύπωση έχει γραμμική μορφή:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2} \frac{1}{K_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Η τιμή της  $K_2$  μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη της γραφικής παράστασης  $t/q_t$  ως προς  $t$  (Aivalioti et al, 2011). Συνήθως, η εφαρμογή του μοντέλου αυτού υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή (Seifi L., 2010).

**Το τρίτο** κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το ‘διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ (intraparticle), το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Chen D. Z. et al., 2010):

$$q_t = x_i + K_p t^{1/2}, \quad (13)$$

Όπου:

$q_t$ : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο  $t$  ανά μάζα προσροφητικού ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$x_i$ : μια σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_p$ : η σταθερά ρυθμού intraparticle διάχυσης ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hours}^{-1/2}$ )

Η τιμή του  $k_p$  μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη του  $q_t$  ως προς  $t^{1/2}$ .

### **3.4 Δυνατότητα χρήσης αποβλήτων στην προσρόφηση**

Η παρουσία πετρελαϊκών ρύπων στα ύδατα, όπως το μίγμα των ενώσεων BTEX, ο ρύπος MtBE και TAME και οι ενδεχόμενες αρνητικές επιπτώσεις που αυτή εγκυμονεί, οδήγησε τους επιστήμονες στην έρευνα τόσο των μηχανισμών εξάπλωσης των ρύπων αυτών στους υδάτινους αποδέκτες, όσο και των πιθανά εφαρμόσιμων τεχνικών περιορισμού και αποκατάστασης της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Στις μέρες μας διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση των ρύπων αυτών από τα υπόγεια νερά συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης – βιοαποδόμησης, εξάτμισης, της οξειδωσης καθώς επίσης και της προσρόφησης.

Η προσρόφηση είναι μια σχετικά απλή διαδικασία, έναντι των άλλων και μπορεί να πετύχει υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών μέσων, όπως για παράδειγμα ο ενεργός άνθρακας, έχει οδηγήσει σε μια προσπάθεια εύρεσης νέων πιο οικονομικών υλικών.

Στην προσπάθεια αντικατάστασης των προσροφητικών υλικών υψηλού κόστους πολλές μελέτες έχουν ήδη εκπονηθεί. Η απομάκρυνση των BTEX από υδατικό διάλυμα μέσω προσρόφησης σε ρητίνες (Lin, H. S. et al, 1999) και οργανική άργιλο (Carmody et al., 2007) παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα προοπτική, ενώ ορυκτά όπως διοξειδίου του πυριτίου, μοντερνίτης, ζεόλιθος- β (Yazaydin, A.O., 2006) καθώς επίσης και πολυμερή (Annesini, M.C., 2000) συνθετικές και ανθρακούχες ρητίνες (Hung, H., et al, 2006) έχουν εξεταστεί για την προσρόφηση MtBE από υδατικά διαλύματα. Επίσης έχουν διεξαχθεί μελέτες για την απομάκρυνση του TAME από υδατικό διάλυμα με χρήση επεξεργασμένου διατομίτη και λιγνίτη (Aivalioti et al. 2011). Σημαντική έρευνα στην προσπάθεια εύρεσης οικονομικών προσροφητικών μέσων αποτελεί και η χρήση αποβλήτων στην προσρόφηση των ρύπων BTEX, MtBE και TAME. Πειράματα διαλείποντος έργου με χρήση compost και ιλύος αποτελούν μια ενδιαφέρουσα προοπτική καθώς συνδυάζουν την βιοαποδόμηση των ρύπων και την προσρόφηση με σημαντικά αποτελέσματα (Simantiraki et al, 2011).

Η χρήση αποβλήτων στην εξυγίανση υδάτων από ρύπους είναι μια βιώσιμη εναλλακτική τεχνική που παρουσιάζει πλήθος πλεονεκτημάτων, κυρίως οικονομικών καθώς τα υλικά επαναχρησιμοποιούνται και ανακυκλώνονται.

## Επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων

---

### 4.1. Εισαγωγή στην επεξεργασία

**Η** ανάγκη της επεξεργασίας των υλικών που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Materials - ACMs), με σκοπό την αποτοξικοποίηση (detoxification), αδρανοποίηση (hibernation) ή μετατροπή/αποσύνθεσή του (decomposition), υπήρξε επιτακτική έπειτα από τη συσχέτιση της εισπνοής των ινών του με έναν αριθμό ασθενειών. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, τα αμιαντούχα υλικά απελευθερώνουν ίνες με τη πάροδο των χρόνων λόγω φθοράς (Εικόνα 12). Οι γενικοί δείκτες επικινδυνότητας των ινών μπορούν να συνοψιστούν σε τρεις παράγοντες: i) τη φυσική δομή (μορφοδομή/διαστάσεις), ii) την αντοχή και iii) τη δόση (Αξιώτης, 2009).

Τα ακριβή χαρακτηριστικά της ανάπτυξης αυτών των ασθενειών δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί επακριβώς (Gulumian et al, 2005). Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία το κρίσιμο χαρακτηριστικό τοξικότητας του αμιάντου, το οποίο προκαλούσε και την καρκινογένεση, ήταν η μορφοδομή/διαστάσεις της ίνας του. Μετέπειτα έρευνες όμως, έδειξαν, πως η μορφοδομή της ίνας δεν είναι το μόνο επικίνδυνο χαρακτηριστικό (Nolan et al, 1993). Οι ιδιότητες της επιφάνειας της ίνας αναγνωρίστηκαν ως σημαντικό χαρακτηριστικό στην παθογένειά της και καθορίζονται επιμέρους τρεις στο σύνολο:

- φορτίο επιφάνειας,
- ικανότητα απορρόφησης διαφόρων καρκινογενών ουσιών και
- δημιουργία ενεργών οξυγονούχων μερών που καταλύονται από τον σίδηρο.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αποκλειστικά σε εργαστηριακή κλίμακα, εξαιτίας του κόστους απόθεσής τους σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων. Τα κριτήρια αξιολόγησης

των τεχνικών αυτών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη, το περιβαλλοντικό κόστος, την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του, καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια όπως, αν η επεξεργασία γίνεται *in situ* ή *ex situ*, η πολυπλοκότητα της επεξεργασίας και άλλα. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πιο γνωστές τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου (Gulumian et al, 2005, Αξιώτης, 2009). Από αυτές περισσότερη έμφαση γίνεται στην τεχνική της υδροθερμικής επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

#### **4.2. Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ**

Η κείμενη νομοθεσία στην Ελλάδα, όπως και παγκοσμίως, δεν ορίζει κάποια μέθοδο επεξεργασίας αμιάντου και παραπέμπει στη διάθεση των αποβλήτων αμιάντου σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ). Γενικά, τα υλικά που περιέχουν αμιάντο ανήκουν σε δύο κατηγορίες: τα ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος  $< 1000\text{kg/m}^3$  και τα μη ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος  $> 1000\text{kg/m}^3$ . Τα ψαθυρά αμιαντούχα υλικά πρέπει να αναμειχθούν πρώτα με κάποιο σταθεροποιητικό υλικό (πχ. τσιμέντο) για να αναχθούν σε μη ψαθυρά υλικά ώστε να διατεθούν σε ένα ΧΥΤΕΑ.

Η διαδικασία της διάθεσης ξεκινάει από την πηγή, όπου τα απόβλητα αμιάντου καταβρέχονται (ενεργή επιφανειακή ουσία πχ. 50/50 w/w πολυοξυαιθυλενικός αιθέρας και πολυοξυαιθυλενικού / πολυγλυκολικού εστέρα) και καλύπτονται αεροστεγώς, με κατάλληλους σάκους πολυδιφαινυλίου (Γιδαράκος, 2006 & Zaremba T., 2008). Λόγω του είδους των αποβλήτων και για να επιτευχθεί μείωση των πιθανοτήτων διαφυγής ινών αμιάντου, προσθέτουμε ακόμα μία αντίστοιχη κάλυψη, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε διπλό τοίχωμα προστασίας. Τα απόβλητα αμιάντου ενδέχεται να απαρτίζονται από δομικά υλικά, κομμάτια καλωδίων κα., δηλαδή αιχμηρά αντικείμενα, που εύκολα μπορούν να τρυπήσουν το τοίχωμα πριν φτάσουν στον τόπο απόρριψης.

Οι διαδικασίες απόρριψης των αποβλήτων ποικίλουν σε κάθε ΧΥΤΕΑ. Τα χωματουργικά μηχανήματα είναι πιθανό να παρασύρουν και να καταπατήσουν τα διπλό-συσκευασμένα απόβλητα σε ενδεχόμενη καθυστέρηση στην κάλυψη των

συσκευασμένων αποβλήτων, με αποτέλεσμα τη διαφυγή ινών στο χώρο. Ακόμα και αν λαμβάνονται ικανοποιητικά μέτρα για την ταχύτερη και σωστή κάλυψη, είναι πιθανό, σημαντικές ποσότητες ινών αμιάντου να διαφύγουν. Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία συγκεντρώσεις ινών αμιάντου σε χώρους των ΧΥΤΕΑ, αλλά και γύρω από αυτούς, είναι 10 έως 1000 φορές υψηλότερες από το κανονικό ( $0,01$  ίνες/ $\text{cm}^3$ ). Είναι αναγκαίο λοιπόν, να κρατείται αρχείο καταγραφής των ποσοτήτων αμιάντου, τόσο για λειτουργικούς λόγους όσο και για περιβαλλοντικούς.



**Εικόνα 17:** Η απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ (Gidarakos et al., 2008).

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αδυναμία αποικοδόμησης των αποβλήτων αμιάντου που επιφέρει αορίστου χρόνου αποθήκευση και μόνιμη πηγή πιθανής ρύπανσης. Επίσης, καταλαμβάνεται μεγάλος χώρος και μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΕΑ μειώνονται οι χρήσεις γης στην επιφάνειά του. Συνεπώς, η λύση αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με μεθόδους αποτοξικοποίησης του αμιάντου και δεν λύνει οριστικά το πρόβλημα. Στην περίπτωση της Ελλάδας, έχει προταθεί η λειτουργία Χώρου Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων Αμιάντου (ΧΥΤΑΜ), λόγω της παρελθοντικής λειτουργίας του ΜΑΒΕ (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδας), διότι μέχρι σήμερα τα αμιαντούχα απόβλητα μεταφέρονται στο εξωτερικό με υψηλό

κόστος μεταφοράς και απόθεσης (Anastasiadou et al, 2008, Heasman et al, 1986, Γιδαράκος, 2006).

### **4.3. Μέθοδοι επεξεργασίας**

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι πιο κοινές αναπτυγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου αποτελούν οι φυσικές διεργασίες επεξεργασίας που περιλαμβάνουν τρεις κύριες μεθόδους, τη θερμική διεργασία, την ακτινοβολία μικροκυμάτων, τη λειοτρίβηση ή άλλη μηχανοκινητική μέθοδο, οι χημικές διεργασίες και τέλος η μέθοδος της σταθεροποίησης- στερεοποίησης (Gulumian et al, 2005).

Με τη θερμική επεξεργασία, δεν έχει διαπιστωθεί αλλαγή στη δομή του αμιάντου και μετατροπή του σε μη τοξικό υλικό, σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C (Gulumian et al, 2005). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C ο χρυσοτίλης μετατρέπεται σε φορστερίτη και ακόμη με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας αναφέρονται καλύτερα αποτελέσματα. Σύμφωνα με μελέτες, από τους 600 έως τους 800°C, λαμβάνει χώρα η πλήρης αποϋδροξυλίωση του χρυσοτίλη και σχηματίζεται άνυδρος σερπεντινίτης (Zaremba et al, 2008). Το υλικό αυτό δεν φέρει κανένα από τα χαρακτηριστικά της δομής και των ιδιοτήτων του χρυσοτίλη. Έτσι, στους 1000 – 1250°C, με κατάλληλη θερμική επεξεργασία, ο αμιάντος μετατρέπεται σε μη-επικίνδυνο υλικό πυριτικής σύστασης (forsterite strips), ενώ σε συνθήκες άνω των 1250°C, μετατρέπεται σε πυριτικό γυαλί (υαλοποίηση) με απώτερο στόχο την ανακύκλωσή του, π.χ. για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών (Gualtieri et al, 2000).

Εντούτοις, έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες ώστε να μειωθεί το κόστος της συγκεκριμένης τεχνολογίας μειώνοντας την θερμοκρασία λειτουργίας με χρήση πρόσθετων ουσιών, όπως το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και το χλωριούχο ασβέστιο ( $\text{CaCl}_2$ ) (Fujishige et al., 2006). Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μειωθεί η θερμοκρασία μετατροπής του αμιάντου στους 700°C, με τελικό προϊόν το σπουρίτη [ $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ ].



Το σοβαρότερο ίσως μειονέκτημα, παρόλο που οι θερμικές διεργασίες αποτελούν τη βέλτιστη περιβαλλοντική λύση (χωρίς προσθήκη επικίνδυνων χημικών και τελικό πλήρως αδρανοποιημένο προϊόν), είναι το υψηλό κόστος τους εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια. Στην υαλοποίηση απαιτείται οι πρώτες ύλες να έχουν σχετικά σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο πρέπει να υφίσταται καλός έλεγχος κατά την προσθήκη τους, όπως επίσης απαιτείται προσοχή στο κοκκομετρικό μέγεθος των εισροών. Τέτοιου είδους έλεγχοι αυξάνουν περισσότερο το κόστος αφού ο αμιάντος, στις περισσότερες των περιπτώσεων, δεν απαντάται μόνος του, αλλά ως προσθήκη σε διάφορα υλικά με κυμαινόμενη συγκέντρωση (5% - 100%) και συνεπώς ο υπολογισμός της αναλογίας των υλικών γίνεται δυσκολότερος (Γιδαράκος, 2006, Roger et al, 1991).

Η ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου μπορεί επίσης να επιτευχθεί θερμικά με τη χρήση ακτινοβολίας με μικροκύματα (Zaremba, 2008 & Leonelli et al., 2006 & Boccaccini et al., 2007), καθώς και μηχανικά (Plescia et al., 2003). Βασικοί παράμετροι αυτών των φυσικών διεργασιών αποτελούν τόσο η θερμοκρασία όσο και η χρονική διάρκεια της επεξεργασίας. Στην περίπτωση της επεξεργασίας με μικροκύματα, τα απόβλητα αμιάντου αδρανοποιούνται σε μη – επικίνδυνες πυριτικές φάσεις/δομές με θερμική επεξεργασία μικροκυμάτων. Συνήθως, προστίθεται μια μικρή ποσότητα ενεργοποιητή (microwave – sensitive activator) και στη συνέχεια το υλικό δέχεται ακτινοβολία για μερικά λεπτά με ένταση 2,54GHz ενώ η όλη επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της δομής των ινών αμιάντου σε αδρανή οξείδια του μαγνησίου (MgO) καθώς και σε φορστερίτη ( $\text{Mg}_3\text{SiO}_4$ ). Με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολίας επιτυγχάνεται η πλήρης υαλοποίηση των αποβλήτων αμιάντου καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται άνω των 1200°C (Leonelli et al., 2006 & Boccaccini et al., 2007). Τέλος, η μέθοδος της ακτινοβολίας μικροκυμάτων επιτρέπει την ανακύκλωση των αποβλήτων αμιάντου, αφού τα προϊόντα της επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών και πυρίμαχων υλικών. Επομένως, το κόστος δεν είναι απαγορευτικό στην περίπτωση της επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων προϊόντων αναφορικά με το κόστος απόρριψης (Leonelli et al, 2006).

Όπως αναφέρθηκε, στις φυσικές μεθόδους συμπεριλαμβάνεται και η μηχανοκινητική ή μηχανοχημική επεξεργασία όπου επιτυγχάνεται η μετατροπή των αποβλήτων

αμιάντου σε άμορφο υλικό. Αυτό συνεπάγεται ανάπτυξη μεγάλων φορτίων (συνήθως με περιστροφικό μύλο υψηλών ταχυτήτων) που έχει ως αποτέλεσμα τη θραύση, σύνθλιψη και διολίσθηση του υλικού σε μακρο-, μέσο- και μικρο-σκοπικό επίπεδο σε ιδιαίτερα μικρό χρονικό διάστημα (20min), επηρεάζοντας την κρυσταλλική δομή του αμιάντου (Plescia et al., 2003). Έτσι, η διαδικασία της συνεχόμενης σύνθλιψης οδηγεί στην πλήρη μετατροπή της κρυσταλλικής δομής του, δηλαδή σε μια νέα φάση κρυσταλλικότητας, φαινόμενο που συμβαίνει και κατά την τήξη. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελούν οι μικρές μεταφερόμενες μονάδες και η εύκολη χρήση τους με ελάχιστες εκπομπές αερίων λόγω χρήσης κατάλληλων φίλτρων (Αξιώτης, 2009 & Γιδαράκος, 2006).

Από την άλλη, εξετάζοντας τις χημικές διεργασίες, διαπιστώνουμε πως σκοπός των περισσότερων διεργασιών είναι η επικάλυψη, η αντικατάσταση ή η μετακίνηση συγκεκριμένων χημικών ομάδων ή ιόντων της επιφάνειας των ινών με χρήση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, μικρών ή μεγάλων μοριακών βαρών, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η συμμετοχή των ινών στις επιβλαβείς αντιδράσεις με τα ανθρώπινα κύτταρα αιτίες ινώσεων και καρκίνων. Βάσει της βιβλιογραφίας, κατηγοριοποιούνται οι χημικές διεργασίες σε τέσσερις κύριες κατηγορίες (Gulumian et al, 2005):

- επεξεργασίες που αφορούν στα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας ίνας,
- επεξεργασίες που αφορούν στις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας,
- επεξεργασία με πολυμερή,
- επεξεργασία με οξέα.

Όσο αφορά στην επεξεργασία με χρήση οξέων, παρά το γεγονός της εύκολης, *in situ*, εφαρμογής τους σε βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν αμίαντο, μπορεί να αποφεύγονται τα προβλήματα λόγω της μεταφοράς των επικίνδυνων υλικών, αλλά το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται στη χρήση πολύ επικίνδυνων αντιδρώντων που αποτελούν τοξικές ενώσεις (Αξιώτης, 2009).

Τέλος, η μέθοδος της σταθεροποίησης - στερεοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε *in-situ*, είτε *ex-situ* για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αμίαντο. Η τεχνολογία έχει να κάνει με την ανάμιξη υλικών όπως τσιμέντου, ασβέστου,

ποζολανικών και θερμοπλαστικών υλικών με το ρυπασμένο έδαφος. Βέβαια, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εκτιμάται έπειτα από μέτρηση φυσικών, μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του στερεοποιημένου υλικού, υγρασία, χρόνο σκλήρυνσης, υδραυλική αγωγιμότητα, pH και εκχύλιση τοξικών (Μούσιος, 2010). Γενικά, η χρήση της μεθόδου για τη σταθεροποίηση του αμιάντου είναι σχετικά πρόσφατη και χρειάζονται πολλές δοκιμές για να κριθεί η καταλληλότητά της (Γιδαράκος, 2006).

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων με σκοπό την εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα της ίνας του αμιάντου με απώτερο σκοπό την καταστροφή της δομής της.

#### **4.4. Υδροθερμική επεξεργασία**

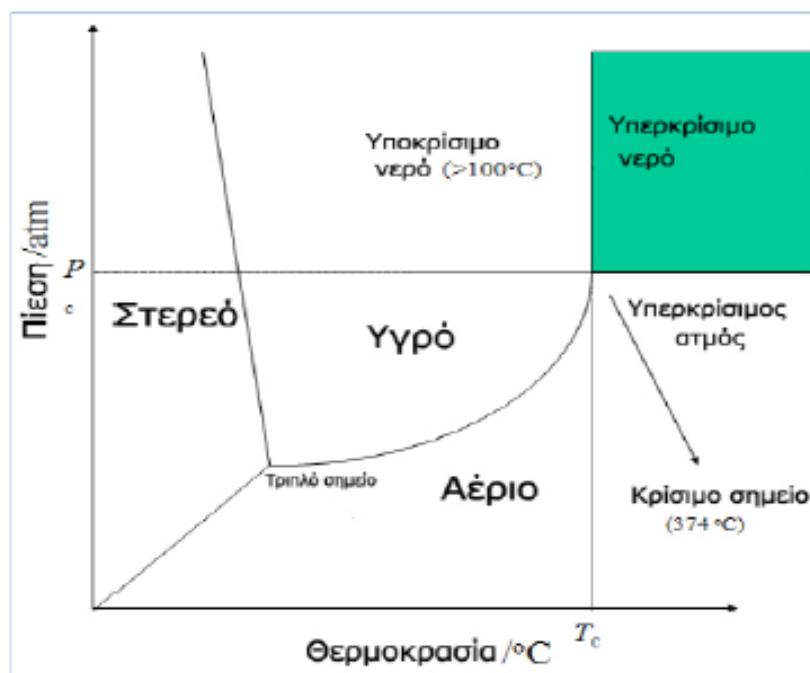
Ως υδροθερμική επεξεργασία ορίζεται η επεξεργασία οποιουδήποτε υλικού εντός της φάσης του νερού σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με ή χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων τα οποία συντελούν στην επεξεργασία του υλικού. Η υδροθερμική επεξεργασία, ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το διάλυμα επεξεργασίας (νερό με ή χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια) σε σχέση με το κρίσιμο σημείο του νερού, μπορεί να διαχωριστεί στις παρακάτω διεργασίες:

- Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού, και
- Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού.

Η κρίσιμη κατάσταση μιας καθαρής ουσίας για την μεταβολή από την αέρια στην υγρή φάση είναι ένα σύνολο φυσικών συνθηκών για τις οποίες η πυκνότητα και οι άλλες ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης γίνονται ταυτόσημες. Το κρίσιμο σημείο είναι ένα οριακό σημείο που καθορίζει την εξαφάνιση της κατάστασης (Himmelblau D.M., 1974).

Ως κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_c$ ) μίας καθαρής ουσίας ορίζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να υγροποιηθεί όσο και αν συμπιεστεί, ενώ αντίστοιχα κρίσιμη πίεση ( $P_c$ ), ονομάζεται η πίεση πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να αεριοποιηθεί όσο και αν θερμανθεί. Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση

ορίζουν το κρίσιμο σημείο (Critical Point – CP) πάνω στο διάγραμμα φάσεων. Όταν μία καθαρή ουσία βρίσκεται σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από τις κρίσιμες τιμές, τότε παρουσιάζει ιδιότητες που δε θα μπορούσαν να χαρακτηρίσουν ούτε ένα υγρό, αλλά ούτε και ένα αέριο. Γι' αυτό το λόγο θεωρείται ότι βρίσκεται σε μία νέα κατάσταση που ονομάζεται υπερκρίσιμη. Στην εικόνα 18 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων του νερού (Αξιώτης, 2009). Από το διάγραμμα προκύπτει ότι όταν υδροθερμική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία πάνω από 374,15°C πραγματοποιείται σε υποκρίσιμες συνθήκες, ενώ όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 374,15°C υφίστανται υπερκρίσιμες συνθήκες.



Εικόνα 18: Διάγραμμα φάσεων του νερού.

Η εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας, στην περίπτωση των αμιαντούχων υλικών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας, εξαιτίας του ασφαλούς τρόπου διαχείρισης των υλικών που δεν είναι άλλος από την διαβροχή των υλικών με νερό για την αποφυγή απελευθέρωσης των επικινδύνων ινών αμιάντου στο περιβάλλον. Η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών διασφαλίζει τις βέλτιστες και ασφαλέστερες συνθήκες επεξεργασίας αυτών των υλικών που χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης λόγω της υψηλής τοξικότητας που τα διέπει όταν διαχέονται στο περιβάλλον.

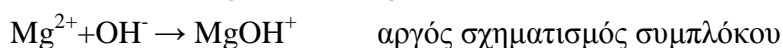
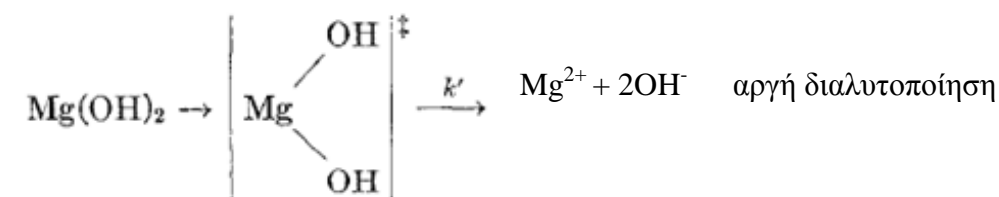
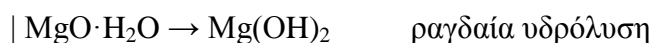
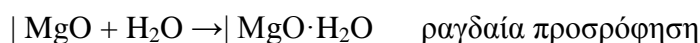
Στη βιβλιογραφία αναφέρονται εργασίες που ασχολούνται με την επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, κυρίως σε έντονα όξινες συνθήκες (Turci et al., 2007 & Habaue et al., 2006 & Heasman et al., 1986). Όσο αφορά στην υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού υπάρχουν λιγότερες αναφορές (Anastasiadou et al., 2010, Αξιώτης, 2009).

#### 4.5. Κινητική μελέτη διαλυτοποίησης αμιάντου

Η μελέτη συμπεριφοράς του αμιάντου στο νερό ήρθε στο επίκεντρο στο τέλος της δεκαετίας του 70'. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη γνωστοποίηση της επικινδυνότητας των αμιαντούχων υλικών που είχε ως αποτέλεσμα τη μελέτη της διαλυτοποίησης του αμιάντου κυρίως σε ήπιες συνθήκες, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία σώματος και pH βιολογικών διαλυμάτων. Στόχος των μελετών αυτών ήταν η τοξικολογική ανάλυση του αμιάντου, κυρίως η αποδόμηση των ινών εντός του ανθρώπινου σώματος από τους μηχανισμούς άμυνας του (Dodson et al., 2003 & Schreier et al., Hostetler et al., 1968, Choi et al., 1972).

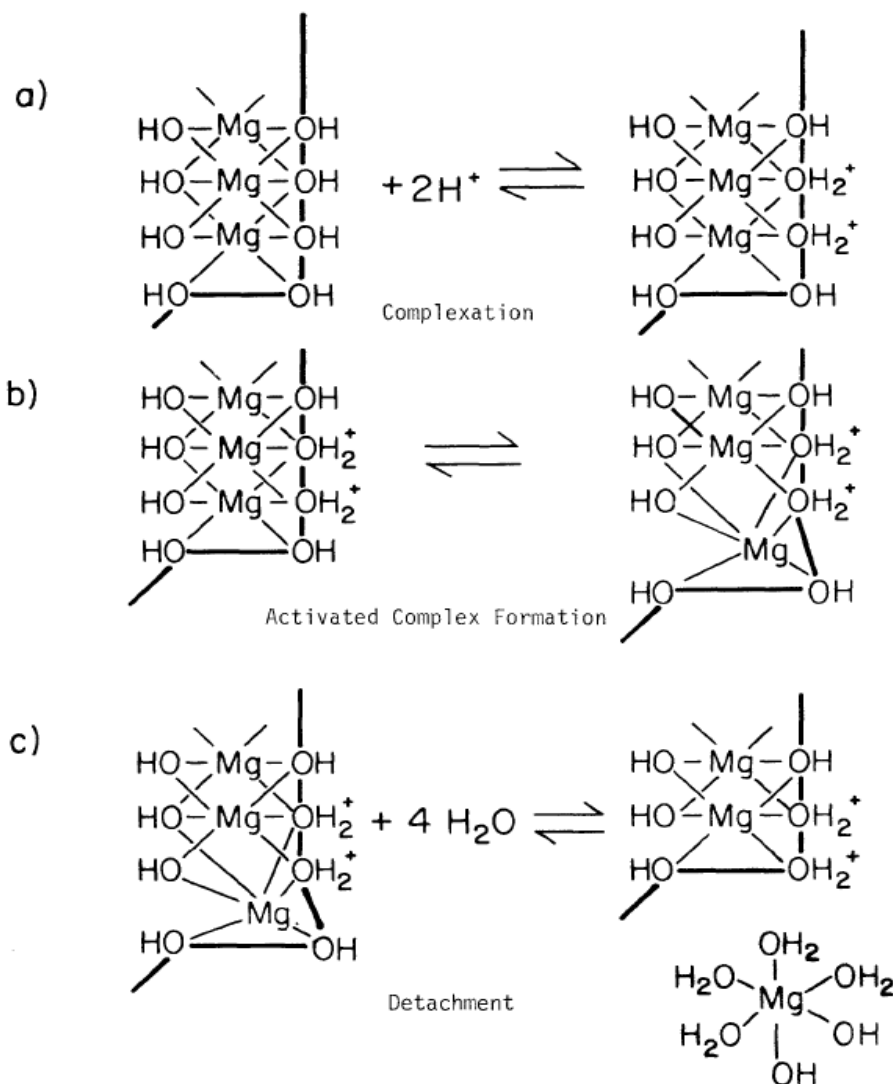
Άλλες μελέτες συσχετίζουν τη διαλυτοποίηση του αμιάντου στο νερό με παραμέτρους, όπως είναι το pH και άλλα διαλυμένα ιόντα (μαγνήσιο, ασβέστιο). Συνεπώς, οι μελέτες αυτές επικεντρώνονται στην ύπαρξη αμιάντου στο φυσικό νερό προέρχεται κυρίως από την αποσάρθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων, αλλά και από την ανθρώπινη παρέμβαση όπως εξόρυξη και χρήση (Koumantakis et al., 2009 & Schreier et al., 1981).

Όταν διαλυτοποιείται ο χρυσωτίλικός αμιάντος στο νερό λαμβάνει χώρα ο ακόλουθος μηχανισμός, υποθέτοντας ότι κυριαρχεί οξείδιο του μαγνησίου στην επιφάνεια :



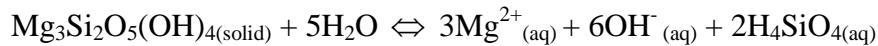
Στην εικόνα 19 παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της απελευθέρωσης ενός κατιόντος μαγνησίου από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Αρχικά, λαμβάνει χώρα η προσκόλληση (complexation) πρωτονίων στην επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου (at adjacent surface sites) (α), στη συνέχεια πραγματοποιείται ο σχηματισμός ενεργών συμπλόκων με αποτέλεσμα την επιμήκυνση των δεσμών κατιόντων μαγνησίου και των οξειδίων της δομής (β) και τέλος ολοκληρώνεται η αποσύνδεση του κατιόντος μαγνησίου από την επιφάνεια και σύνδεσή του (coordination) με τα μόρια του νερού (γ), (Hostetler et al., 1968).



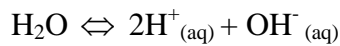
**Εικόνα 19:** Στάδια απελευθέρωσης κατιόντων  $Mg^{2+}$  από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Η εξίσωση που περιγράφει την διαλυτοποίηση σύμφωνα με το Hostetler είναι:



Η σταθερά διαλυτότητας  $k_{\text{chr}}$  υπολογίζεται:  $k_{\text{chr}} = [\text{Mg}^{2+}]^3[\text{OH}^-]^6[\text{H}_4\text{SiO}_4]^2$

Αντίστοιχα, η διάσταση του νερού περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



Στην περίπτωση της διάστασης του νερού, η σταθερά διαλυτότητας  $K_w$  του νερού υπολογίζεται:  $K_w = [\text{H}^+]^2[\text{OH}^-]$ .

Επομένως, είναι φανερό η συνάρτηση της διαλυτότητας του χρυσουλικού αμιάντου με το pH. Συγκεκριμένα, λόγω της ραγδαίας προσρόφησης πρωτονίων, η διαλυτοποίηση ενισχύεται σε όξινες συνθήκες.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης εκφράζεται με τη γενική εξίσωση κινητικής (πρώτης τάξης) (Choi et al., 1972):

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης} = \frac{dC}{dt} = k'C^n$$

όπου: C είναι η συγκέντρωση, k' η σταθερά διαλυτοποίησης (min), η οποία περιλαμβάνει συντελεστή επιφανειακής τραχύτητας και ένα συντελεστή ενεργής επιφάνειας, t ο χρόνος διαλυτοποίησης (min) και n σταθερά.

Η σταθερά διαλυτοποίησης k' μπορεί να εκφράζεται με την εξίσωση:

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{++}/R} e^{-\Delta H^{++}/RT}, \text{ όπου:}$$

K : η σταθερά Boltzmann,

h : η σταθερά Plank,

T : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

$\Delta F^{++}$ : η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης

$\Delta H^{++}$  : η θερμότητα ενεργοποίησης

$\Delta S^{++}$  : η εντροπία ενεργοποίησης

R : η παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314 joule/mol\*deg)

Στην περίπτωση των ιόντων υδροξυλίου η γενική εξίσωση της κινητικής, που εκφράζει το ρυθμό διαλυτοποίησης λαμβάνει την μορφή:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης ιόντων υδροξυλίου} = \frac{d[OH^-]}{dt} = k'[OH^-]^n$$

$$\text{Επομένως, για } n=1, \text{ Ρυθμός διαλυτοποίησης} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{++}/R} [OH^-] e^{-\Delta H^{++}/RT}$$

Λογαριθμίζοντας έχουμε:

$$\log \frac{\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης}}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{2.3R} + \log [OH^-] - \frac{\Delta H^{++}}{2.3R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Συνεπώς, προβάλλοντας τον λογάριθμο του ρυθμού διαλυτοποίησης των ιόντων υδροξυλίου συναρτήσει του  $1/T$ , υπολογίζεται η θερμότητα ενεργοποίησης  $\Delta H^{++}$ . Από την κλίση της συνάρτησης η ενέργεια ενεργοποίησης ανέρχεται σε 6,5 kcal/mole (Choi et al., 1972).

Αντίστοιχα, για την περίπτωση διαλυτοποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου και την απελευθέρωση των κατιόντων  $Mg^{2+}$  στο νερό, ο ρυθμός διαλυτοποίησης, λαμβάνει τη μορφή:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης ιόντων μαγνησίου} = \frac{d[Mg^{2+}]}{dt} = k'[Mg^{2+}]^n \quad \text{και}$$

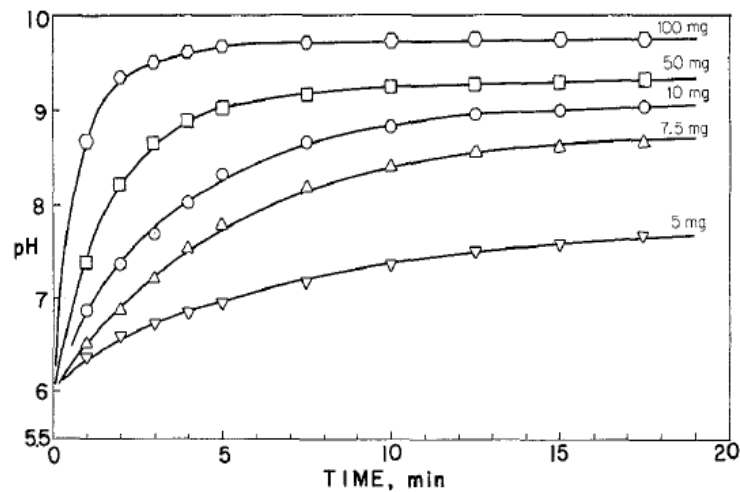
$$\log \frac{\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης}}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{2.3R} + \log [Mg^{2+}] - \frac{\Delta H^{++}}{2.3R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Προβάλλοντας ξανά τον λογάριθμο του ρυθμού διαλυτοποίησης των κατιόντων  $Mg^{2+}$  συναρτήσει του  $1/T$ , υπολογίζεται η θερμότητα ενεργοποίησης  $\Delta H^{++}$  και στη συνέχεια η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία για την περίπτωση των κατιόντων  $Mg^{2+}$  ανέρχεται σε 5,48 kcal/mole (Choi et al., 1972). Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι η διαλυτοποίηση και των δύο ιόντων ( $OH^-$  και  $Mg^{2+}$ ) από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου εξαρτάται από τη διάχυσή τους εντός του διαλύματος.

Στις εικόνες 20 και 21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του pH που οφείλεται στη διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου και στην απελευθέρωση ιόντων  $OH^-$  συναρτήσει του χρόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $25^\circ C$ ).

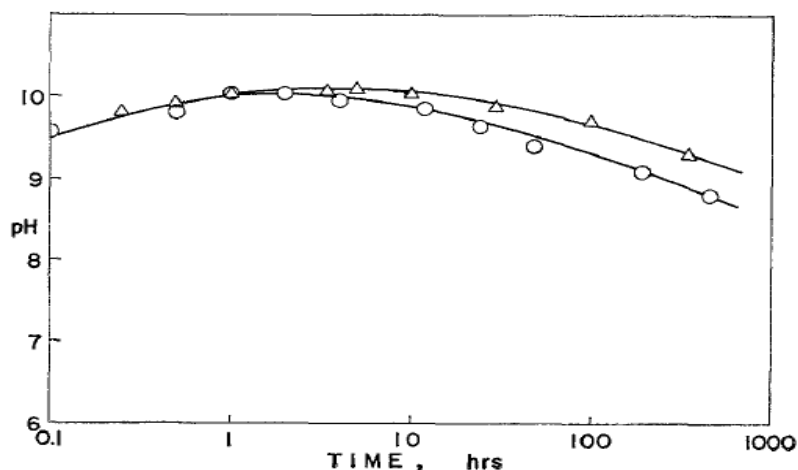


Στα διαγράμματα παρατηρείται αρχική αύξηση του pH, καθώς υφίσταται λογαριθμική αύξηση ιόντων  $\text{OH}^-$  στο διάλυμα. Στην εικόνα 20 διακρίνεται επίσης ότι η αύξηση του pH εξαρτάται από την ποσότητα του χρυσοτιλικού αμιάντου που διαλυτοποιείται (Choi et al., 1972).



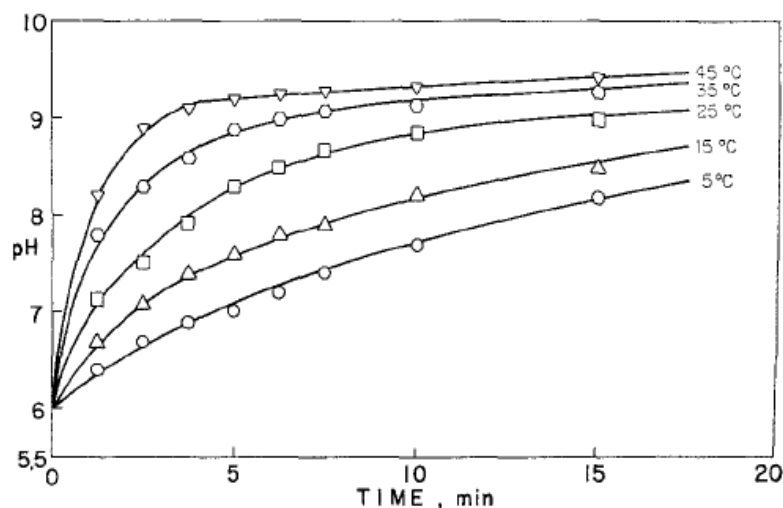
**Εικόνα 20:** Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μικρούς χρόνους διαλυτοποίησης (20min), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχ. pH = 6,0 , όγκος νερού = 100mL) (Choi et al., 1972).

Με την πάροδο του χρόνου η τιμή του pH μειώνεται ξανά (Εικόνα 21), γεγονός το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στο σχηματισμό ιόντων  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  και  $\text{MgOH}^+$  στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια που εκτίθεται καθώς διαλύεται ο χρυσοτιλικός αμιάντος και «ξετυλίγεται» η κυλινδρική δομή της ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου



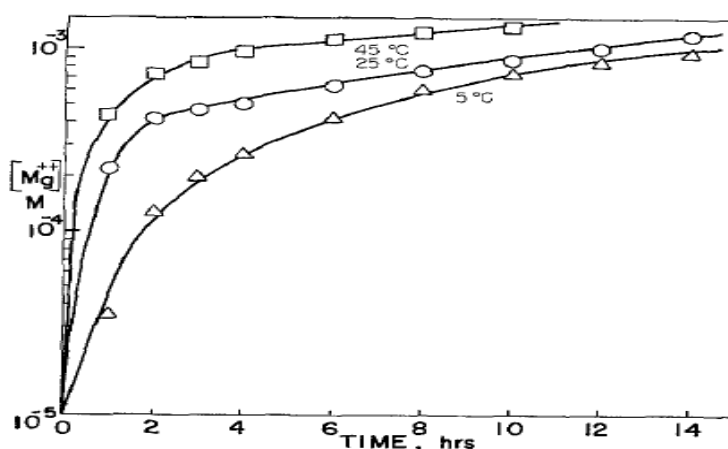
**Εικόνα 21:** Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μεγάλους χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL) (Choi et al., 1972).

Έχει αποδειχθεί επίσης ότι η διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας (Hostetler et al., 1968). Στην εικόνα 22 απεικονίζεται σχηματικά η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5 - 45°C. Παρατηρείται αύξηση του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας γεγονός που οφείλεται στη αύξηση της διαλυτότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου με την άνοδο της θερμοκρασίας.



**Εικόνα 22:** Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL) (Choi et al., 1972).

Αντίστοιχα, στην εικόνα 23 απεικονίζεται η αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων  $Mg^{2+}$  συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες (5°, 25° και 45°C).



**Εικόνα 23:** Μεταβολή συγκέντρωσης  $Mg^{2+}$  συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6,0, όγκος νερού = 100mL) (Choi et al., 1972).

Εμφανώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{Mg}^{2+}$  κατά την διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου στο νερό, υποδεικνύοντας ότι το επιφανειακό στρώμα υδροξυλίου και μαγνησίου διαλυτοποιείται, απελευθερώνοντας τα ιόντα  $\text{OH}^-$  και  $\text{Mg}^{2+}$  στο διάλυμα. Ωστόσο, ο ρυθμός διαλυτοποίησης μειώνεται και σταθεροποιείται με το χρόνο όπως αποδεικνύεται από τα παραπάνω διαγράμματα σε σταθερή θερμοκρασία.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μια μέθοδος υπολογισμού της σταθεράς διαλυτότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου ( $K_{\text{chr}}$ ) σε διάφορες θερμοκρασίες (Hostetler et al., 1968). Γενικά, η τιμή της σταθεράς διαλυτότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-54,1}$  και  $10^{-49,1}$ , για θερμοκρασία διαλυτοποίησης 0 και 200°C, αντίστοιχα. Μέγιστη τιμή διαλυτότητας παρατηρείται σε θερμοκρασία  $T=135^\circ\text{C}$  όπου η σταθερά διαλυτότητας ανέρχεται σε  $K_{\text{chr}}= 10^{-48,4}$  (Αναστασιάδου, 2011).

Σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι για θερμοκρασίες κάτω των 100°C, κατά την διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου στο νερό υπάρχουν δύο φάσεις ύλης, συγκεκριμένα η στερεή και η υγρή φάση, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από 100°C συνυπάρχουν 3 φάσεις, η στερεή, η υγρή και η αέρια φάση (ατμός) εντός του διαλύματος. Επίσης, μελέτες έχουν δείξει ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του μαγνησίου εξαρτάται από την κοκκομετρία του υλικού. Συγκεκριμένα ο ρυθμός απελευθέρωσης κατιόντων  $\text{Mg}^{2+}$  αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους των κόκκων του χρυσοτιλικού αμιάντου (Hostetler et al., 1968).

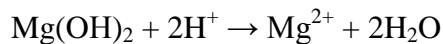
#### **4.6. Υδροθερμική επεξεργασία με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων**

Όπως αναφέρθηκε υπάρχουν μελέτες στις οποίες διάφοροι τύποι όξινων διαλυμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιμέρους αλλά και για την ολοκληρωτική διάλυση των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου.

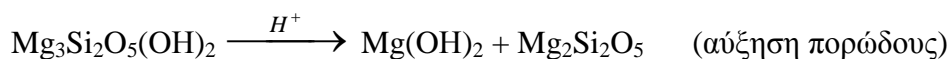
Σύμφωνα με τον Kirkemboi, ο οποίος μελέτησε την υδροθερμική επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου, ο μηχανισμός διαλυτοποίησης στηρίζεται στη δομή και τη στοιχειομετρία του υλικού καθώς και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που προκύπτει μετά την ολική διαλυτοποίηση του μαγνησίου.

Ο ενδεχόμενος μηχανισμός διαλυτοποίησης αποτελείται από τρία στάδια:

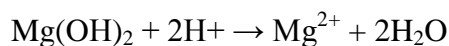
Στάδιο 1:



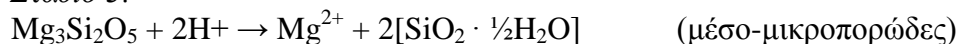
Στάδιο 2:



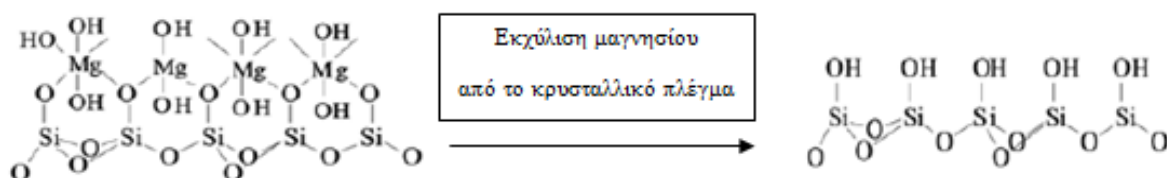
Ποσοστό εκχύλισης  $\text{Mg}^{2+}$  = 55 - 60%



Στάδιο 3:



Κατά την εκχύλιση των κατιόντων μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, το υλικό αποκτά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες (στάδια 1 και 2). Το τελικό προϊόν μετά το 3ο στάδιο διαλυτοποίησης αποτελείται επί το πλείστον από άμορφο πυρίτιο και παρουσιάζει αυξημένο πορώδες εξαιτίας της δομικής καταστροφής της ίνας. Το 3ο στάδιο διαλυτοποίησης λαμβάνει χώρα μόνο όταν υφίστανται ιδιαίτερα όξινες συνθήκες και είναι ιδιαίτερη αργή η αντίδραση (Kirkemboi P., 1988). Συνεπώς, με τον παραπάνω μηχανισμό διαλυτοποίησης, το 1/2 με 2/3 του μαγνησίου εκχυλίζεται σχετικά εύκολα από την δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, ενώ για την εκχύλιση του υπόλοιπου μαγνησίου απαιτείται επιπλέον ενέργεια, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας, είτε με την προσθήκη κατιόντων  $\text{H}^+$  (Vaillancourt et al., 1997). Στην εικόνα 24 απεικονίζεται η δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα.



**Εικόνα 24:** Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό του πλέγμα (Da Silva S. P. et al., 2011).

#### **4.7. Υδροθερμική επεξεργασία με χρήση οξέων**

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μελέτες όπου χρησιμοποιούνται ισχυρά ανόργανα οξέα με σκοπό την επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου, όπως υδροφθορικό, νιτρικό, χρωμικό, υδροχλωρικό και θειικό, σε διάφορες θερμοκρασίες, χρόνους επεξεργασίας και συγκεντρώσεις. Ακόμη, ορισμένες μελέτες χρησιμοποιούν επίσης ασθενή οργανικά οξέα, όπως οξαλικό, οξικό και μυρμηγκικό οξύ κυρίως εξαιτίας του μικρότερου περιβαλλοντικού τους φορτίου (Heasmant L. Et al., 1986 & Hyatt M. et al., 1982 & Kipkemboi P., 1988, Sugama et al., 1998, Mirick W., 1991). Οι αντιδράσεις του υλικού με τα οξέα αλλά και τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών, εξαρτώνται κυρίως από το pH, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα.

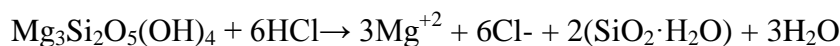
Για να εκτιμηθεί η απόδοση της εφαρμογής της υδροθερμικής επεξεργασίας, σε υποκρίσιμες συνθήκες με ή χωρίς χρήση πρόσθετων οξέων, καθοριστικό παράγοντα αποτελεί το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων υλικών (Kipkemboi P., 1988 & Vaillancourt et al, 1991 & Vaillancourt et al, 1997). Ο βαθμός της αποδόμησης του κρυσταλλικού πλέγματος των αμιαντούχων υλικών συσχετίζεται άμεσα με το βαθμό εκχύλισης του μαγνησίου (Magnesium Leaching Degree – MLD). Το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου καθορίζει την αποσύνθεση της ινώδους μορφής του αμιάντου. Συγκεκριμένα, ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου κάτω από 60% υποδηλώνει ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του αμιάντου παραμένει αμετάβλητο και υφίσταται ακόμα η ινώδης μορφή του αμιάντου. Όταν το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου υπερβαίνει το 60% πραγματοποιείται διαφοροποίηση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί πλήρως και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες.

Μία σημαντική εξέταση και διερεύνηση των βέλτιστων εκείνων συνθηκών όπου επιτυγχάνεται μέγιστο ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων υλικών, δηλαδή πάνω από 90%, πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης (Anastasiadou et al. 2012, Kousaiti et al., 2011). Χρησιμοποιήθηκαν τόσο

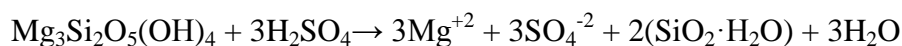
ισχυρά ανόργανα οξέα όσο και ασθενή οργανικά οξέα, κατά την πειραματική διαδικασία, περιλαμβάνοντας τα υδροχλωρικό, το θειικό, το γαλακτικό και το μυρμηγκικό οξύ.

Οι αντιδράσεις του χρυσοτιλικού αμιάντου με τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, δίνονται παρακάτω:

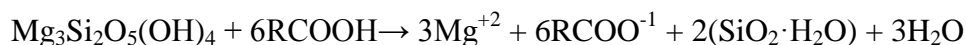
Υδροχλωρικό οξύ (Wang et al., 2006):



Θειικό οξύ (Sugama et al., 1998):

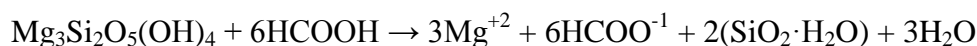


Γαλακτικό οξύ:



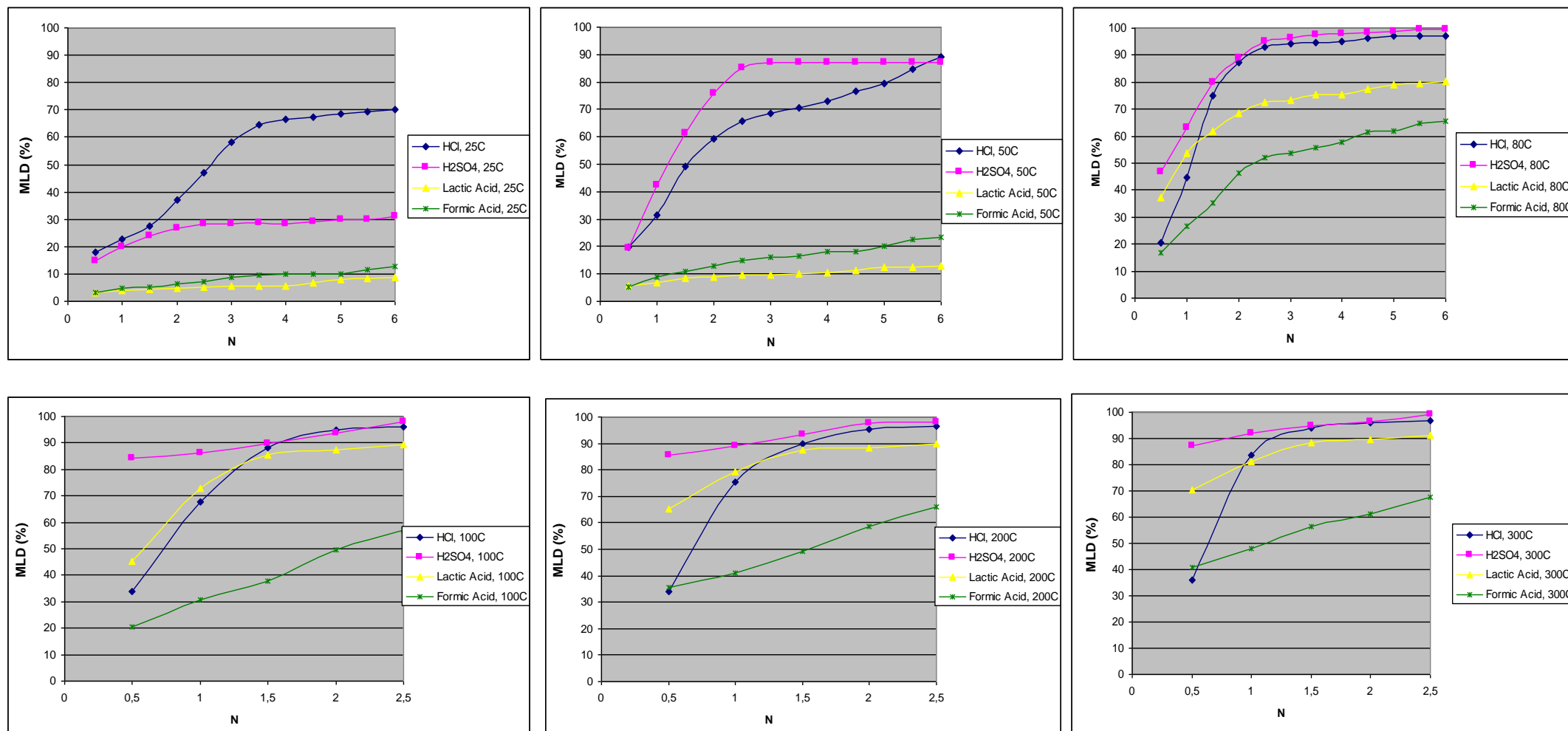
όπου:  $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$

Μυρμηγκικό οξύ (Cheshire, 2003):



Συνεπώς, για να διερευνηθεί η μεταβολή του βαθμού εκχύλισης μαγνησίου - MLD συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναφερόμενων χρησιμοποιούμενων οξέων, διεξήχθησαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες, σε διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας (0,5 έως 6 ώρες & 24 έως 1400 ώρες), σε διαφορετικές θερμοκρασίες επεξεργασίας που κυμαίνονταν από 25 έως 300°C.

Στο διάγραμμα 1, απεικονίζεται ο βαθμός εκχύλισης μαγνησίου - MLD συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέων (0,5-6N), υδροχλωρικού (HCl), θειικού (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), γαλακτικού (CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH) και μυρμηγκικού οξέος (HCOOH) αντίστοιχα, για το μέγιστο χρόνο επεξεργασίας (t=6hr) σε θερμοκρασιακό εύρος από 25 έως 300°C για το χρυσοτιλικό αμίαντο (Anastasiadou et al. 2012).



Διάγραμμα 1: MLD συναρτήσει της κανονικότητας του αντίστοιχου διαλύματος οξέως σε θερμοκρασιακό εύρος από 25 έως 300°C, για 6 hr επεξεργασίας.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα της έρευνας, συνεπάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

Πρώτον, παρατηρείται ότι η κανονικότητα του διαλύματος παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της χρήσης των οξέων στην επεξεργασία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ολική διάσταση των ισχυρών οξέων, κατά την οποία απελευθερώνονται ίδιες ποσότητες ιόντων  $H^+$  στο διάλυμα. Όπως αναφέρθηκε βασική παράμετρος διαλυτοποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελεί το pH καθώς, όπως ισχύει για τα περισσότερα πυριτικά ορυκτά, αυξάνεται η διαλυτοποίηση με την αύξηση της οξύτητας του διαλύματος.

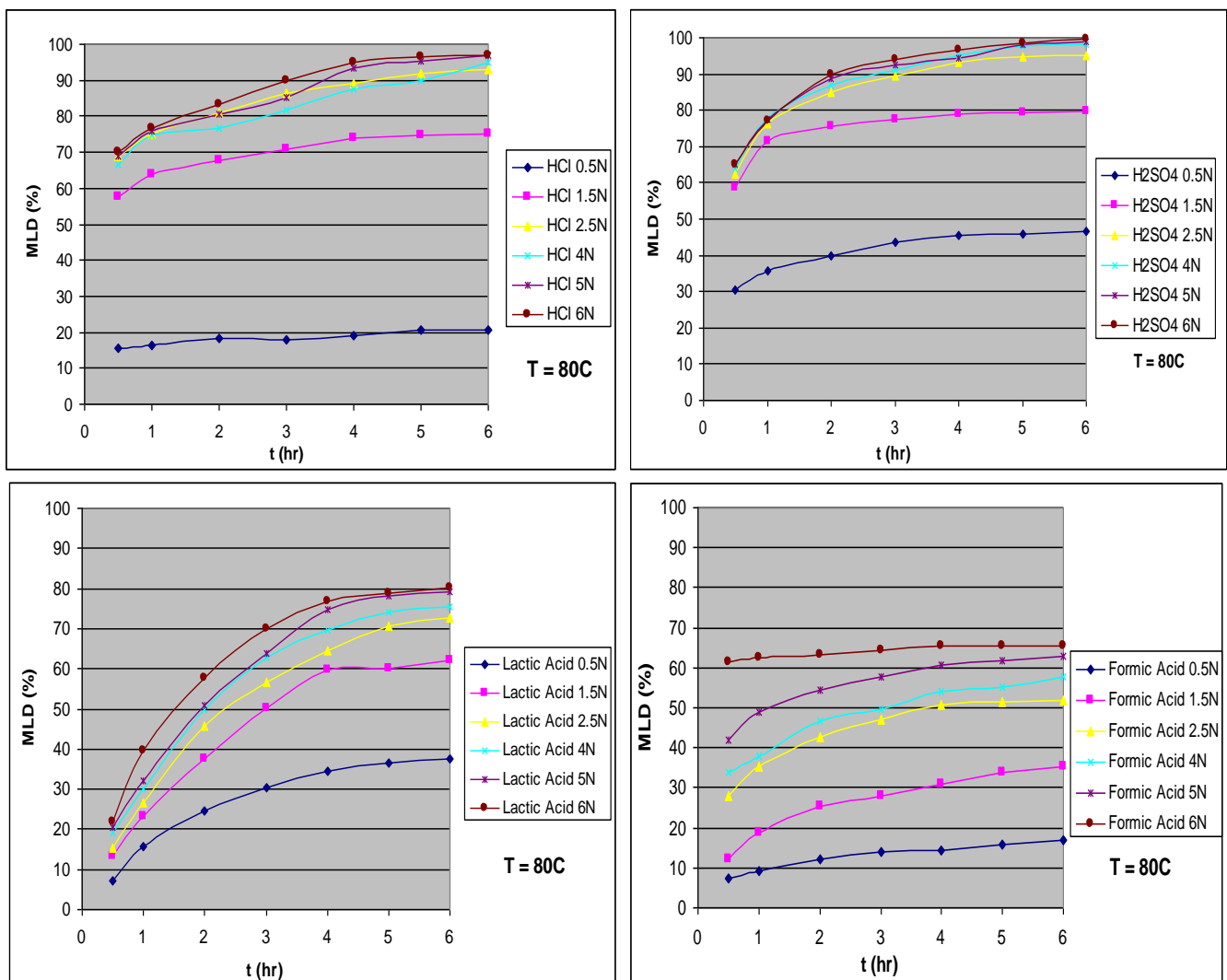
Δεύτερον, αποδεικνύεται ότι η συνεχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας επεξεργασίας, τουλάχιστον μέχρι τους  $80^{\circ}C$ , έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του βαθμού εκχύλισης μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του αμιάντου, φαινόμενο που υποστηρίζεται και από βιβλιογραφικές πηγές και συνεπώς αυτό οδηγεί στη μείωση της απαιτούμενης συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων (Kirkemboi P., 1988 & Vaillancourt et al, 1991 & Vaillancourt et al, 1997). Για αυτό το λόγο τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος  $100-300^{\circ}C$  παρουσία οξέων, η κανονικότητα των διαλυμάτων κυμάνθηκε από 0,5 μέχρι 2,5N, με στόχο την μελέτη της αύξησης της τιμής του MLD σε υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας με τη χρήση λιγότερων συγκεντρώσεων οξέων. Συγκεκριμένα για τα ισχυρά οξέα, υδροχλωρικό και θειικό, η απαιτούμενη συγκέντρωσή τους μειώνεται από 6N στους  $50^{\circ}C$ , σε 2,5N στους  $80^{\circ}C$ , στη συνέχεια σε 2N στους  $100^{\circ}C$ , μέχρι που σταθεροποιείται σε 1,5N στους  $200-300^{\circ}C$  και η επιθυμητή τιμή ( $MLD > 90\%$ ) επιτυγχάνεται ήδη στους  $80^{\circ}C$  για χρονικό διάστημα επεξεργασίας 6 ωρών και κανονικότητας διαλύματος 2,5N.

Τρίτον, παρατηρείται ότι η χρήση των ασθενών οξέων, γαλακτικό και μυρμηγκικό οξύ, σε θερμοκρασίες κάτω των  $80^{\circ}C$ , δεν έχει τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα, δηλαδή MLD πάνω από 90%. Μόνο σε θερμοκρασία  $300^{\circ}C$  με χρήση γαλακτικού οξέος επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή MLD για συγκέντρωση 2,5N. Τέλος, επισημαίνεται πως η χρήση μεγαλύτερης συγκέντρωσης ασθενών οξέων ( $N > 2,5$ ) πιθανόν να οδηγούσε σε μεγαλύτερες ποσοστά εκχύλισης μαγνησίου. Παρόλα αυτά, η χρήση διαλύματος οξέων κανονικότητας πάνω από 2,5N για επεξεργασία σε θερμοκρασίες πάνω από  $80^{\circ}C$  θα οδηγούσε σε πιθανή αστοχία των αντιδραστήρων.



Στο Cheshire (2003) αναφέρεται ότι με χρήση μυρμηγκικού οξέος, συγκέντρωσης 2N, στους 200°C η εκχύλιση έφτασε το 66%.

Στη συνέχεια της μελέτης της υδροθερμικής επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου σε υποκρίσιμες συνθήκες παρουσιάζεται η συσχέτιση του MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, ο οποίος κυμαινόταν από 0,5 έως 6 ώρες, σε θερμοκρασία 80°C και για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα με συγκεντρώσεις από 0,5 έως 6N. (Διάγραμμα 2). Αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας με τη χρήση οξέων (0,5 έως 6 N), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για χρονικά διαστήματα από 24 έως 1400 ώρες (2 μήνες) (Διάγραμμα 3).



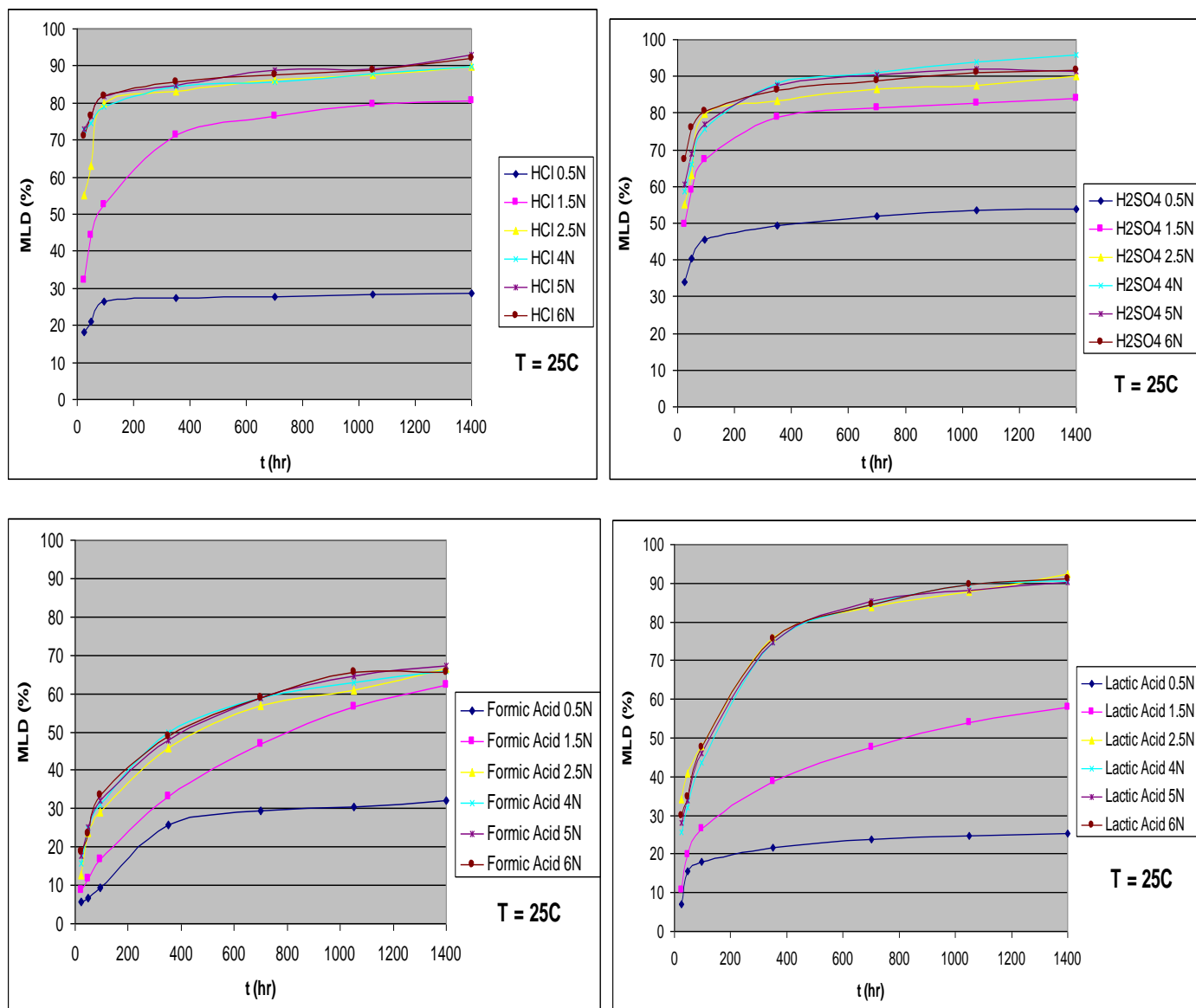
**Διάγραμμα 2:** Βαθμός εκχύλισης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για τα διαλύματα ισχυρών και ασθενών οξέων σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων, διαπιστώνουμε ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού MLD. Παρατηρείται ότι κατά τις πρώτες ώρες επεξεργασίας σημειώνεται ραγδαία αύξηση του δείκτη MLD, η οποία στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μετά τις 4 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας.

Αυτή η ραγδαία απελευθέρωση ιόντων  $Mg^{++}$  στο διάλυμα, στην αρχή της υδροθερμικής επεξεργασίας, πιθανότατα οφείλεται στη διαλυτοποίηση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη από το κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου. Μελέτες υποστηρίζουν ότι η απότομη αύξηση του MLD στην αρχή της επεξεργασίας, οφείλεται στην υδρόλυση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί η υδρόλυση των τετραέδρων πυριτίου της δομής του χρυσοτιλικού αμιάντου (Vaillancourt et al, 1991 & Mao et al., 1989).

Ακόμη, η συνεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί, όχι μόνο στην αύξηση της τιμής του MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, αλλά και στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, με χρήση υδροχλωρικού οξέος ο απαιτούμενος χρόνος μειώνεται από τις 5 ώρες στους 80°C για 2,5N, σε 2 ώρες στους 200°C, ενώ με το θειικό  $H_2SO_4$  από 4 ώρες στους 80°C για 2,5N, σε 2 ώρες στους 100°C. Αντιθέτως, για την περίπτωση των ασθενών οξέων, και συγκεκριμένα για το γαλακτικό οξύ μόνο μετά από 6 ώρες στους 300°C με συγκέντρωση 2,5N, επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή MLD πάνω από 90%. Η ελάχιστη διαφορά στο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου στην υδροθερμική επεξεργασία με χρήση θειικού συγκριτικά με τη χρήση υδροχλωρικού, ενδεχομένως να οφείλεται στην αυξημένη κατά βάρος συγκέντρωση  $H_2SO_4$  στο διάλυμα με σκοπό να επιτευχθεί η ίδια κανονικότητα του διαλύματος. Κάτι ανάλογο ενδεχομένως να ισχύει και για την περίπτωση των ασθενών οξέων όπου έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος στο διάλυμα επεξεργασίας συγκριτικά με το μυρμηγκικό οξύ.

Τέλος, παρατηρώντας το διάγραμμα 3 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για μεγάλα χρονικά διαστήματα επεξεργασίας, έχει σαν αποτέλεσμα αντίστοιχα ποσοστά βαθμού εκχύλισης μαγνησίου (MLD) με την εφαρμογή αντίστοιχης επεξεργασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες για μικρότερη χρονική διάρκεια.



**Διάγραμμα 3:** Βαθμός εκχύλισης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, 24hr-1400hr, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση υδροθερμικής επεξεργασίας με χρήση  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,5N σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr, παρουσιάζει αντίστοιχη τιμή MLD, δηλαδή πάνω από 90%, με την υδροθερμική επεξεργασία στους 80°C για 4 ώρες. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της χρήσης γαλακτικού οξέος 2,5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400 ώρες παρουσιάζει αντίστοιχη τιμή MLD με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6 ώρες (MLD > 90%).

Στα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντοτσιμέντου που ακολούθησαν, σε συνθήκες θερμοκρασίας από 80°C και πάνω για τα ανόργανα οξέα με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1,5N και θερμοκρασία 300°C για το γαλακτικό οξύ με N=2,5, τα αποτελέσματα παρουσίασαν αντίστοιχες τιμές MLD.

Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της εκχύλισης μαγνησίου από την δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου, προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης συγκέντρωσης οξέων. Επίσης, συμπεραίνεται ότι η χρήση των ασθενών οξέων, όπως το γαλακτικό και το μυρμηγκικό οξύ, σε θερμοκρασιακό εύρος κάτω των 80°C, δεν έχει τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα.

Δεδομένου ότι, σκοπός της διεύρυνσης αυτής ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών που παρατηρείται εκχύλιση μαγνησίου πάνω από 90% ώστε να διαλυτοποιηθεί πλήρως το στρώμα βρουσίτη οδηγώντας στην ορυκτολογική μετατροπή του αποβλήτου σε μη τοξικό τελικό προϊόν, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνθήκες που ευνοούν την απόδοση του συστήματος. Με αυτόν τον τρόπο επιδιώκουμε το μικρότερο δυνατό χρόνο επεξεργασίας, σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας και τη δυνατότητα χρήσης οξέων σε μικρές συγκεντρώσεις που οδηγούν στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Επομένως, θεωρούμε ως βέλτιστες συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, τη συγκέντρωση 2,5N θειικού και υδροχλωρικού οξέος σε θερμοκρασία 80°C και χρόνου επεξεργασίας τις 4 έως 6 ώρες. Σε αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται καταστροφή της ινώδους δομής των αποβλήτων στην οποία οφείλεται και η τοξικότητά τους καθώς αποδεικνύεται επίσης με την ορυκτολογική, τη χημική ανάλυση και την ανάλυση των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου μεγεθύνοντας την εικόνα των δειγμάτων σε υψηλή ανάλυση δεν παρατηρήθηκαν πλέον ίνες αμιάντου στο επεξεργασμένο προϊόν.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## Πειραματικό μέρος

---

### 5.1. Πειραματική μεθοδολογία

**Σ**το κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος της μελέτης με σκοπό την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων αποβλήτων και έπειτα τη χρήση αυτών στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων.

Αρχικά, έλαβε χώρα η ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων αποβλήτων με υδροθερμική επεξεργασία. Ο απώτερος στόχος της μετατροπής είναι η αποτοξικοποίησή τους, αφού όπως αναφέρεται στα προηγούμενα κεφάλαια, η ορυκτολογική φάση του χρυσοτίλη έχει τοξικές και καρκινογενείς επιπτώσεις. Για τους παραπάνω σκοπούς διενεργήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου σε κλειστό σύστημα (batch reactor) σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και χρόνους επεξεργασίας παρουσία ισχυρών οξέων (υδροχλωρικού και θειικού οξέος) που αποτελούσαν τις βέλτιστες συνθήκες για την ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτίλη και για την αποτοξικοποίησή του σε μη επικίνδυνο προϊόν.

Ως βέλτιστες υδροθερμικές συνθήκες, νοούνται, οι συνθήκες εκείνες όπου στην ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία και χρόνο επεξεργασίας, δηλαδή με μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση, προκύπτει κρυσταλλική μετατροπή της δομής του τοξικού αμιάντου σε περιβαλλοντικά αποδεκτό ορυκτό π.χ. φορστερίτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι επιλέχθηκε η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας ώστε να μειωθεί όσο τον δυνατόν η διασπορά των ινών αμιάντου στο περιβάλλον. Όταν ο αμιάντος τοποθετείται σε υγρό διάλυμα δεν υφίσταται απελευθέρωση ινών στον αέρα με αποτέλεσμα τη μείωση της επικινδυνότητας του υλικού κατά την επεξεργασία. Οι συνθήκες αυτές προέκυψαν μετά από εκτενή μελέτη διαφόρων παραμέτρων όπως θερμοκρασία, χρόνος επεξεργασίας, πίεση, συνθήκες ανάδευσης, παρουσία ή μη ισχυρών ή ασθενών οξέων (Anastasiadou K. et al., 2012).

Από αυτές επιλέχθηκαν οι βέλτιστες οι οποίες διερευνήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του πειραματικού σχεδιασμού όσο αφορά στην πλήρη επεξεργασία των αμιαντούχων αποβλήτων. Συγκεκριμένα, με χρήση της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) υπολογίστηκε ο βαθμός αποσύνθεσης των αμιαντούχων υλικών (ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου) και εξετάστηκε η ινώδης μορφολογία των υλικών καθώς και οι αλλαγές στην ορυκτολογική δομή μετά την επεξεργασία με κατάλληλες μεθόδους ορυκτολογικής ανάλυσης που περιγράφονται παρακάτω.

Κατόπιν αξιολογήθηκε η προσροφητική ικανότητα των επεξεργασμένων μη επικίνδυνων πλέον δειγμάτων, χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, με πειράματα διαλείποντος έργου. Εξετάστηκε μίγμα πετρελαϊκών ρύπων (BTEx, MTBE και TAME) καθώς τα επεξεργασμένα αμιαντούχα υλικά παρουσίασαν σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους (Kousaiti et al., 2010). Για το υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα που παρουσίασε την καλύτερη προσροφητική ικανότητα πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε διαφορετικές συνθήκες pH, ώστε να προκύψουν οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Για το σκοπό αυτό έλαβαν χώρα πειράματα κινητικής και ισορροπίας της προσρόφησης και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χρησιμοποιούμενων οργανικών ενώσεων στα υδατικά διαλύματα έγινε με τη μέθοδο της μικρό-εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματογραφία μάζας (Gas Chromatography/Mass Spectrometry – GS-MS) (Kousaiti et al., 2011).

### **5.1.1 Αμιαντούχα προσροφητικά υλικά**

Κατά την πειραματική διαδικασία της επεξεργασίας και στη συνέχεια κατά την προσρόφηση μελετήθηκαν δυο διαφορετικά είδη αμιαντούχων υλικών:

- Καθαρός χρυσοτιλικός αμιάντος και
- Αμιαντοτσιμέντο

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προέρχεται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) (Εικόνα 18), όπου και αποτελούσε το τελικό προϊόν παραγωγής (Gidaracos et al., 2008).

Το δείγμα αμιαντοτσιμέντου προέρχεται από την Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Χανίων και αποτελούσε μέρος της παλαιάς στέγης του κτιρίου της Νομαρχίας που βρίσκεται την Πλατεία Δικαστηρίων στα Χανιά (Gidakos et al., 2007).

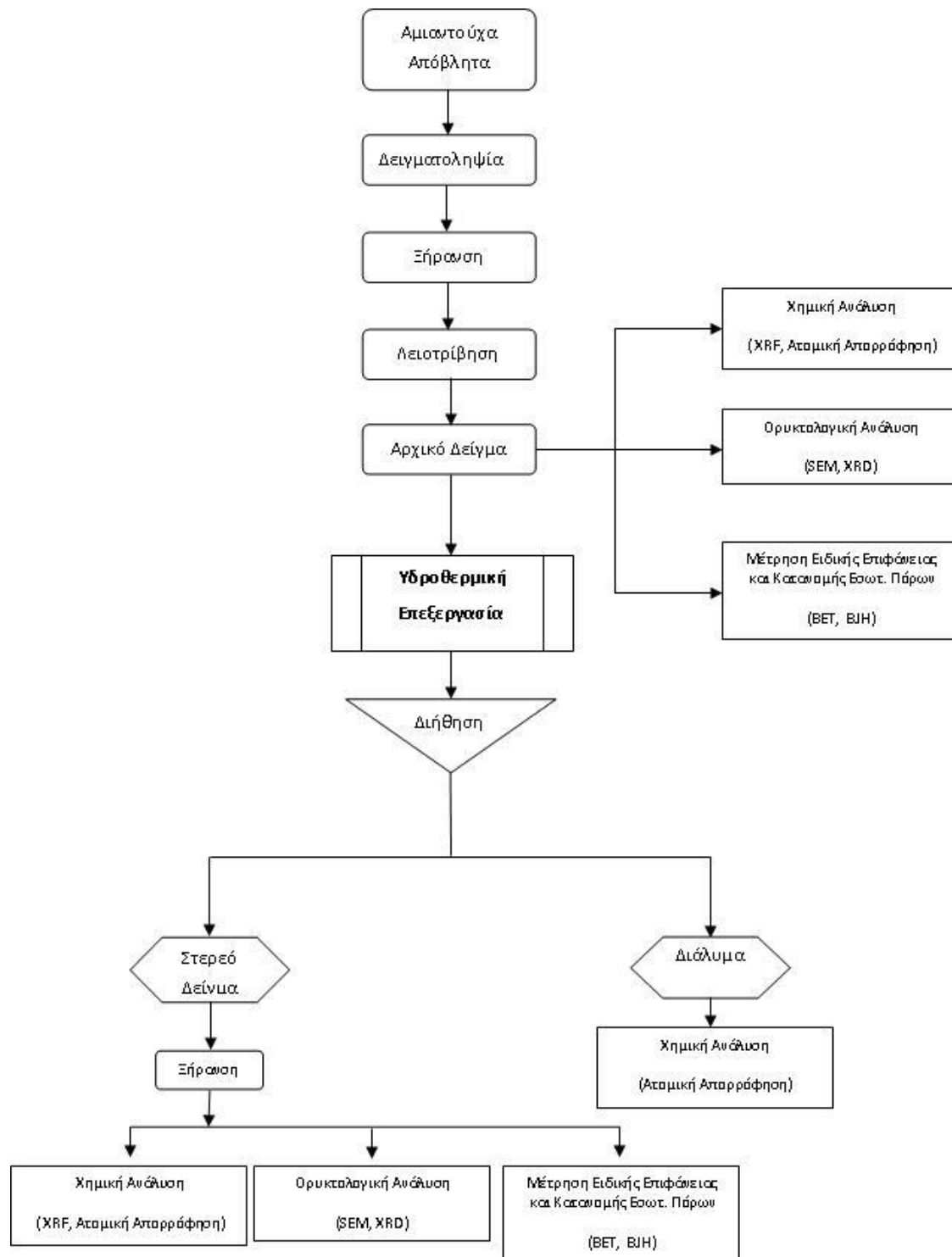


**Εικόνα 25:** Άποψη του Μεταλλείου Αμιάντου MABE και δεξιά άποψη του κτιρίου της Νομαρχίας Χανίων.

Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών έγινε με βάση τη συχνότητα εμφάνισής τους ως απόβλητα που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Wastes - ACW). Ο χρυσοτιλικός αμίαντος είναι ο πιο διαδεδομένος καθώς καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το αμιαντοτσιμέντο αποτελεί το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό που περιέχει αμίαντο (Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων, 2003).

## 5.2. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Στην εικόνα 26 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση της υδροθερμικής επεξεργασίας του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου.



Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης επεξεργασίας των αμιαντούχων αποβλήτων.



Μετά τη δειγματοληψία των αμιαντούχων αποβλήτων ακολούθησε η προετοιμασία των δειγμάτων η οποία περιλάμβανε τη ξήρανση και τη λειοτρίβηση.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων, η κοκκομετρία του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου, εξαιτίας της ινώδους μορφής του, μειώθηκε. Μετά από 24ωρη ξήρανση στους 105°C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS - Thermo Fisher Scientific) λειοτριβήθηκε σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 19, Fritsch) και αναρροφήθηκε για την αποφυγή απελευθέρωσης των ινών στο περιβάλλον. Το τελικό μέγεθος κόκκων του υλικού ήταν της τάξης <0.5mm (Εικόνα 27). Το αντίστοιχο δείγμα του αμιαντοτσιμέντου (πλάκα ΕΛΛΕΝΙΤ) αφού αρχικά κόπηκε χειροκίνητα σε κομμάτια των 1cm x 1cm, ακολούθησε ομοίως η ξήρανση και στη συνέχεια η λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο (Sepor) σε μέγεθος κόκκου <2mm. Το τελικό μέγεθος κόκκων του υλικού να ανέρχεται σε <0.5mm με τη χρήση του μαχαιρόμυλου (Εικόνα 28).



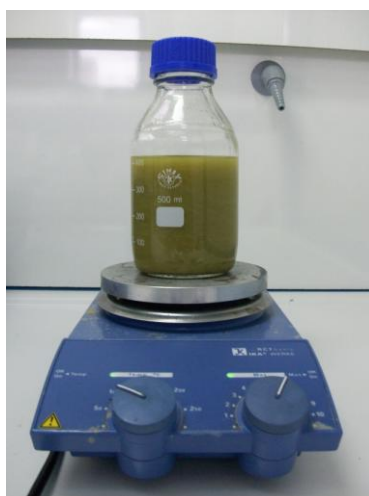
**Εικόνα 27:** Δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την λειοτρίβηση.



**Εικόνα 28:** Δείγμα αμιαντοτσιμέντου πριν και μετά την λειοτρίβηση σε μαχαιρόμυλο.

Περαιτέρω μείωση του μεγέθους και των δυο υλικών πραγματοποιήθηκε με υγρή λειοτρίβηση σε αχάτη χρησιμοποιώντας ακετόνη με σκοπό τον ορυκτολογικό προσδιορισμό με περιθλασιμετρία ακτίνων X και τη χημική ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X. Η ακετόνη χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την μείωση του χρόνου λειοτρίβησης και την αποφυγή της αμορφοποίησης του υλικού (Kousaiti et al., 2011). Η όλη διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων έλαβε χώρα σε κλειστό περιβάλλον (glove box) για την αποφυγή απελευθέρωσης ινών αμιάντου στο περιβάλλον.

Μετά τη δειγματοληψία, τη ξήρανση και τη λειοτρίβηση, ακολούθησαν τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας των αμιαντούχων αποβλήτων σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη προσθήκη ισχυρών ανόργανων αντιδραστηρίων που ήταν το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) σε συγκέντρωση 2,5N (Normality). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα δοχεία με ειδικά πλαστικά βιδωτά καπάκια με διάφραγμα, του ενός λίτρου, σε αναλογία διαλύματος προς αμιαντούχο υλικό 10/1. Η συγκεκριμένη αναλογία αποτελεί την ελάχιστη δυνατή αναλογία διαλύματος προς αμιαντούχο υλικό για την επίτευξη τόσο της επιθυμητής ανάδευσης αλλά και της βέλτιστης επεξεργασίας του υλικού (Vaillancourt A., 1991, Αναστασιάδου, 2011). Η συνεχής ανάδευση πραγματοποιήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard) σε σταθερή θερμοκρασία των  $80^\circ\text{C}$  για 6 ώρες (Εικόνα 29). Πριν από την έναρξη του πειράματος πραγματοποιούνταν έλεγχος θερμοκρασίας έτσι ώστε να επιτευχθεί ο πραγματικός χρόνος επεξεργασίας στην επιθυμητή θερμοκρασία.



**Εικόνα 29:** Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την υδροθερμική επεξεργασία.

Μετά τη λήξη του πειράματος ακολούθησε διήθηση του δείγματος υπό κενό με χρήση χοανών Buchner και διηθητικού χαρτιού (Whatman) με σκοπό το διαχωρισμό του δείγματος σε στερεό και υγρό κλάσμα. Κατά τη διήθηση χρησιμοποιούνταν επιπλέον ποσότητα νερού για την καλύτερη πλύση του υλικού.

Στο διάλυμα έκπλυσης έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης μαγνησίου ώστε να υπολογιστεί το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου (MLD) με χρήση φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Kousaiti et al., 2010). Ο όρος Magnesium Leaching Degree – MLD εισήχθηκε για την αξιολόγηση της αποσύνθεσης των αμιαντούχων υλικών κατά την υδροθερμική επεξεργασία με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων και εκφράζει το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου στο διάλυμα επεξεργασίας από την δομή του υλικού που έχει αποτέλεσμα την ορυκτολογική του καταστροφή.

Το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (14) (Vaillancourt et al., 1997):

$$MLD(\%) = 100 * \frac{MgO_i - MgO_f}{MgO_i} \quad (14)$$

όπου:  $(MgO)_i$  και  $(MgO)_f$  εκφράζουν το ποσοστό οξειδίου του μαγνησίου στο δείγμα πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, αντίστοιχα.

Μικρό ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου ( $MLD < 60\%$ ), σημαίνει βασικά ότι ο χρυσοτιλικός αμιάντος διατηρεί την ινώδη μορφολογία του. Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου πάνω από 60% δηλώνει αποσύνθεση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες (Vaillancourt A., 1991, Kipkemboi P., 1988).

Το ποσοστό μαγνησίου που περιέχεται στα δυο αμιαντούχα υλικά που επεξεργάστηκαν, υπολογίστηκε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων με την μέθοδο Lentz, η οποία χρησιμοποιείται στη

βιβλιογραφία για την εκχύλιση μαγνησίου από πυριτικά ορυκτά (Mendelovici et al., 2005 & Klopogge, 2001 & Lentz, 1964).

Σύμφωνα με τη μέθοδο Lentz, 30g λειοτριβημένου δείγματος τοποθετούνται σε διάλυμα που αποτελείται από 125g απιονισμένο νερό, 150mL πυκνού HCl (37%), 300mL isopropyl alcohol και 200ml hexamethyldisiloxane  $[(CH_3)_3Si]_2O$ . Το μίγμα τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard), σε έντονες συνθήκες ανάδευσης, για 48hr σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ανάδευση στην περίπτωση μας πραγματοποιήθηκε, αντί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε 50°C για την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων (Mendelovici, 1977).

Το στερεό υπόλειμμα εισαγόταν στον ξηραντήρα για 24 ώρες στους 105°C. Έπειτα ακολούθησαν τεχνικές για τη χημική και ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου επεξεργασίας κάνοντας σύγκριση με τις αντίστοιχες αναλύσεις που έγιναν στα αρχικά δείγματα.

Αυτές περιλάμβαναν την τεχνική φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence - XRF), περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction - XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), όπου μεγεθύνοντας την εικόνα των δειγμάτων σε υψηλή ανάλυση δεν παρατηρήθηκαν πλέον οι χαρακτηριστικές επικίνδυνες ίνες αμιάντου που σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) έχουν διαστάσεις μήκους μεγαλύτερου των 5μm, πλάτους μικρότερου των 3μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 (Axiotis D. et al., 2010). Τέλος, πριν τα πειράματα προσρόφησης έγινε μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής των εσωτερικών πόρων με χρήση των μεθόδων Brunauer-Emmet-Teller (BET) και Barrett, Joyner, Halenda (BJH).

Για τα επεξεργασμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν κωδικές ονομασίες για λόγους διευκόλυνσης οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 17:

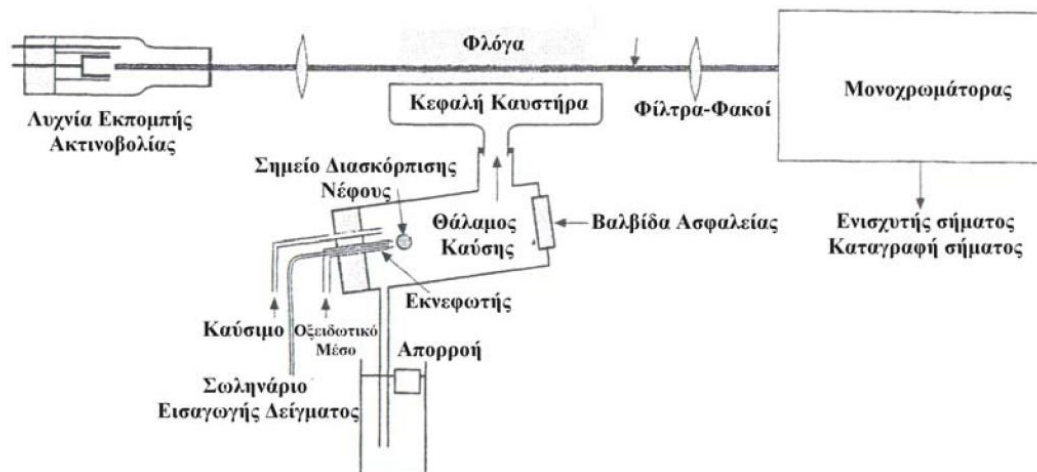
**Πίνακας 17 :** Κωδικοί των επεξεργασμένων δειγμάτων.

<b>Alix 1</b>	<b>Χρυσοτιλικός αμιάντος επεξεργασμένος με HCl 2.5 N για 6hr στους 80°C</b>
<b>Alix 2</b>	<b>Χρυσοτιλικός αμιάντος επεξεργασμένος με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5 N για 6hr στους 80°C</b>
<b>Alix 3</b>	<b>Αμιαντοτσιμέντο επεξεργασμένο με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5 N για 6hr στους 80°C</b>
<b>Alix 4</b>	<b>Αμιαντοτσιμέντο επεξεργασμένο με HCl 2.5 N για 6hr στους 80°C</b>

Στη συνέχεια αναλύονται οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι και τα αποτελέσματα αυτών πριν την επεξεργασία των δειγμάτων. Έπειτα, περιγράφεται αναλυτικότερα η πειραματική διαδικασία της προσρόφησης των πετρελαϊκών ρύπων.

### 5.2.1. Φασματομετρία Ατομικής απορρόφησης (Atomic Adsorption Spectrometry - AAS)

Μετά το πέρας κάθε πειράματος υδροθερμικής επεξεργασίας υπολογίστηκε η συγκέντρωση μαγνησίου στα διαλύματα εκχύλισης με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με χρήση του μοντέλου Elmer A Analyst 100 και λυχνία ανίχνευσης μαγνησίου (LECO) στα 285.2 Hz. Αρχικά κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις των δειγμάτων. Η πρότυπη μέθοδος ανάλυσης των διαλυμάτων ήταν η ASTM E 885 (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου: Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από τα άτομα του υπό προσδιορισμό στοιχείου ενός δείγματος. Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση (Mg). Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο

εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Κατά συνέπεια, τα άτομα απομακρύνονται από την κάθοδο ιονισμένα και τελικά εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες), η οποία είναι χαρακτηριστική για το προς ανίχνευση στοιχείο.

Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer (Καλλίθρακας-Κόντος, 2004):

$$A = \log (I_t / I_0) = -\log T = \epsilon bc, \text{ όπου:}$$

$A$  = η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

$I_0$  ,  $I_t$  = ένταση της προσπίπτουσας και της εξερχόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα

$T$  = διαπερατότητα

$b$  = απόσταση, μέσα στο διάλυμα, που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

$\epsilon$  = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

$c$  = συγκέντρωση της ουσίας σε moles ανά λίτρο.

Ο όρος  $I_t/I_0$  ορίζεται σαν διαπερατότητα  $T$  και το  $-\log (I_t/I_0)$  παριστάνει την απορρόφηση  $A$ .

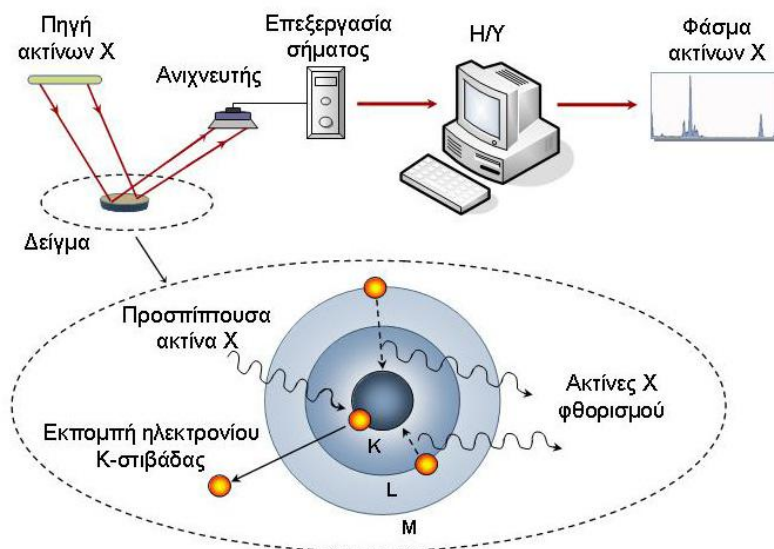
Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα, με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή  $N_2O$ ). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από  $5\mu m$ ) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού ρυθμίζεται ανάλογα με το προς ανίχνευση στοιχείο (Δεληγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., 2010).

Το δείγμα (διάλυμα εκχύλισης) αραιώνεται κατάλληλα ώστε η αναμενόμενη μετρούμενη συγκέντρωσή του σε μαγνήσιο να βρίσκεται εντός της δυναμικής περιοχής της μεθόδου.

Η αραιώση έχει σκοπό επίσης τη ρύθμιση των φυσικοχημικών συνθηκών (π.χ. pH) του προς εξέταση διαλύματος. Με αυτή τη μέθοδο ρυθμίζονται πολύ όξινα διαλύματα που με την απαιτούμενη αραιώση το pH γίνεται κατάλληλο για μέτρηση στο όργανο. Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης ASTM E 885 που χρησιμοποιήθηκε στα διαλύματα γινόταν προσθήκη λανθανίου σε συγκέντρωση 10%.

### 5.2.2. Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων των αμιαντούχων υλικών έλαβε χώρα πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με την μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο με αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομέτρου ακτίνων-X φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) τύπου S2 Ranger της Bruher.



**Εικόνα 31:** Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF) και η αρχή λειτουργίας της μεθόδου<sup>43</sup>.

<sup>43</sup> <http://omega.physics.uoi.gr>

Αρχή λειτουργίας μεθόδου:

Η μέθοδος της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X βασίζεται στην ανίχνευση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων-X που εκπέμπεται από τα άτομα ενός υλικού κατά την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου τους από μια ενεργειακή στοιβάδα σε μία άλλη μικρότερης ενέργειας. Αυτό συμβαίνει όταν ένα άτομο λάβει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού των ηλεκτρονίων του. Τότε τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων φεύγουν και οι κενές θέσεις τους καλύπτονται από ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων με ταυτόχρονη εκπομπή χαρακτηριστικής για το υλικό ακτινοβολίας (Εικόνα 31). Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που επιθυμούμε να διεγείρουμε (Σταθογιάννη, 2007).

Για την ποσοτική και ποιοτική ανίχνευση των στοιχείων του δείγματος αρκεί η εύρεση μόνο μίας ή δύο χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής του, χαμηλής τάξης (K σειρές) από το συνολικό φάσμα του. Η παρουσία πολλών στοιχείων στο δείγμα που το καθένα έχει τις δικές του φασματικές γραμμές δυσχεραίνει τη διαδικασία εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των γραμμών. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με τη χρήση και άλλων γραμμών εκπομπής, μεγαλύτερης τάξης της ίδιας σειράς, ή γραμμών άλλων σειρών (L ή M). Μεταξύ των φασματικών γραμμών της ίδιας σειράς συνήθως κάποια έχει τη μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις υπόλοιπες και φυσικά αυτή επιλέγεται για την εκτίμηση της παρουσίας ενός στοιχείου. Η ενέργεια ή το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθορίζει το στοιχείο (ποιοτική ανάλυση), ενώ η ένταση της ακτινοβολίας καθορίζει την συγκέντρωση του στοιχείου (ποσοτική ανάλυση).

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60  $\mu\text{m}$  και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικό κλίβανο (Nabertherm) στους 1050°C για 6h. Κατά την προετοιμασία, το δείγμα αναμιγνύεται με ειδικό κερί και έπειτα από προσθήκη βορικού οξέως για ανάλυση μεγαλύτερης ακρίβειας, οδηγείται σε πρέσα ώστε να δημιουργηθεί μία συμπαγή κυλινδρική πλακέτα (Σταθογιάννη, 2007).

Στη συνέχεια τα δισκία οδηγούνται στο όργανο ανάλυσης XRF. Στον πίνακα 18 παρουσιάζεται η χημική σύσταση του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου, αντίστοιχα.



**Πίνακας 18 :** Χημική σύσταση δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου

ΟΞΕΙΔΙΟ (%)	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ	ΑΜΙΑΝΤΟΤΣΙΜΕΝΤΟ
SiO <sub>2</sub>	41,39	24,12
MgO	38,46	6,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	3,47
CaO	0,43	36,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	2,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1,40
Na <sub>2</sub> O	-	0,63
TiO <sub>2</sub>	-	0,17
Απώλεια πύρωσης	14	24,89
<b>Σύνολο</b>	<b>99,99</b>	<b>99,97</b>

Το δείγμα του τελικού προϊόντος των MABE που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία αποτελείται, λόγω της χημικής δομής του, από οξείδια πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και μαγνησίου (MgO), και από οξείδια σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ασβεστίου (CaO) τα οποία οφείλονται στην προέλευση του δείγματος. Η χημική σύσταση του δείγματός μας παρουσιάζει ομοιότητες με τη σύσταση άλλων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου (Gaze R., 2006, Burdett G., 2006 & Larachi F., 2011). Τα ποσοστά άλλων στοιχείων όπως μαγγάνιο, νικέλιο, χρώμιο και κοβάλτιο (Mn, Ni, Cr, Co), τα οποία εμφανίζονται συχνά στον αμιάντο, βρέθηκαν σε μικρότερες αναλογίες και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται (Burdett G., 2006).

Αντίστοιχα, στο δείγμα του αμιαντοτσιμέντου παρατηρήθηκαν κυρίως οξείδια ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου και μαγνησίου (Ca, Si, Fe και Mg, αντίστοιχα). Η συγκεκριμένη σύσταση αποτελεί τυπική σύσταση κονιάματος τσιμέντου (Burdett G., 2006). Παρατηρείται μια μικρή αύξηση στα ποσοστά των οξειδίων του μαγνησίου (MgO), του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) συγκριτικά με την τυπική σύσταση τσιμέντου, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται στην προσθήκη χρυσοτιλικού αμιάντου.

Ο υπολογισμός της απώλειας πύρωσης έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7348-08. Η απώλεια πύρωσης του χρυσοτιλικού αμιάντου, ύστερα από θέρμανση στους 1050°C για 6 ώρες, ανέρχεται σε 14%, ενώ του αμιαντοτσιμέντου σε 24,89%, αντίστοιχα.

### 5.2.3. Ορυκτολογική ανάλυση

Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων που μελετήθηκαν εξετάστηκε, πριν και μετά την επεξεργασία τους, με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Powder Diffraction – XRD). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance AXS της Bruker και η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος EVA.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου: Η περίθλαση ακτίνων X σε δείγματα υπό μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Γενικά, όταν δέσμη ακτίνων X πέσει πάνω σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, σκεδάζεται ακτινοβολία σύμφωνα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Εάν ένας στοίχος ισαπέχοντων ομοίων ατόμων, δηλαδή μονοδιάστατη πλεγματική διάταξη, βρεθεί μέσα σε μια δέσμη, τότε το κάθε άτομο θα σκεδαννύει την προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Τα σκεδαννύμενα κύματα συμβάλλουν μεταξύ τους και προς ορισμένες κατευθύνσεις ώστε να προκύπτουν μέγιστα εντάσεως. Το σύνθετο φαινόμενο της σκεδάσεως και της συμβολής ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων X από τα άτομα (Αλεξίου, 2008).

Οι κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως ενεργά τρισδιάστατα φράγματα και η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα επίπεδα του κρυστάλλου. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος επέρχεται ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι επιτυγχάνεται ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού πλέγματος ατόμων προκύπτει πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων.

Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg [ $n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin\theta$ ] και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών  $2\theta$  των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή (ποιοτικός προσδιορισμός δείγματος) (Τσιλιγκερίδης Ε., 2008).

### Δείκτης κρυσταλλικότητας

Για την αξιολόγηση της ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου κατά την υδροθερμική επεξεργασία εισήχθηκε ο όρος Δείκτης Κρυσταλλικότητας (Degree of Crystallinity – DC), ο οποίος εκφράζει το ποσοστό μείωσης της κρυσταλλικότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου. Το ποσοστό μείωσης της κρυσταλλικότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (15) (Vaillancourt et al., 1997):

$$DC(\%) = 100 \cdot \frac{I_f}{I_i} \quad (15),$$

όπου:  $I_i$  και  $I_f$  οι κανικοποιημένες εντάσεις της κύριας κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την επεξεργασία, αντίστοιχα.

Για τον υπολογισμό του δείκτη κρυσταλλικότητας (DC) χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο (NaCl) ως εσωτερικό πρότυπο για την οριοθέτηση της γραμμής βάσης (baseline), καθώς και για την ένταση και το πάχος αυτής. Το NaCl κρίθηκε ως το βέλτιστο εσωτερικό πρότυπο στην προκειμένη περίπτωση δεδομένου ότι παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα και μικρό αριθμό κορυφών Bragg (cubic system, F lattice) και έτσι αποφεύγονται φαινόμενα αλληλοεπικάλυψης κορυφών (Vaillancourt et al., 1997)

Οι κανικοποιημένες εντάσεις της κορυφής Bragg (002) του υπό εξέταση δείγματος υπολογίζονται αντίστοιχα από την εξίσωση 16:

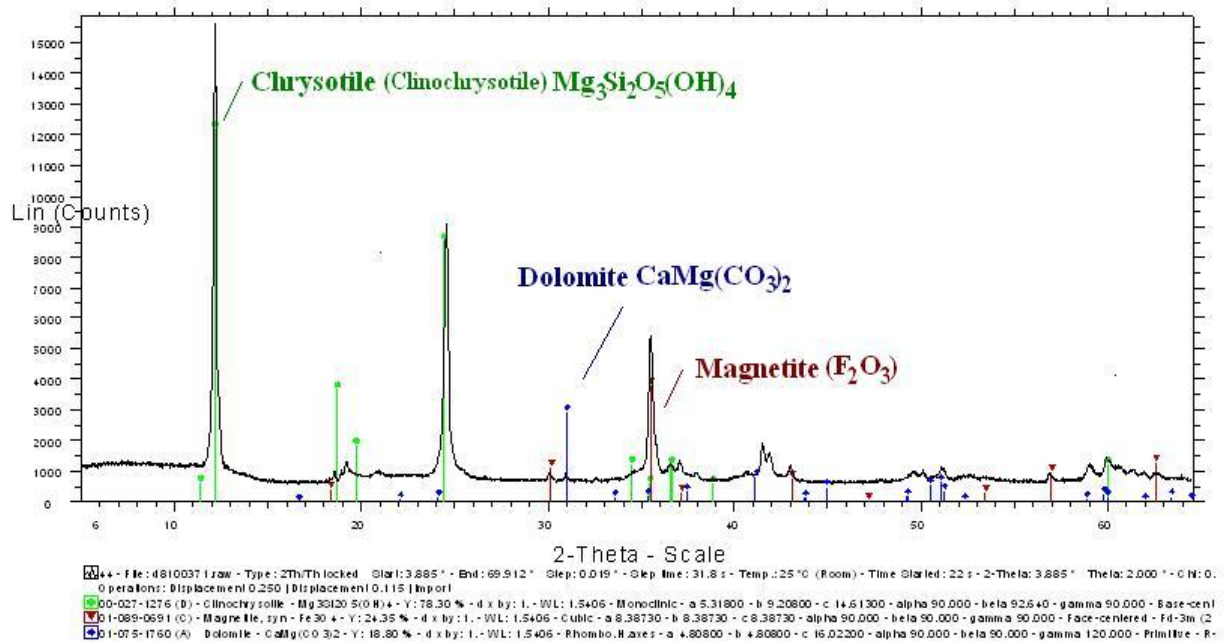
$$I = \frac{I_{002}}{I_{200}} \quad (16),$$

Συνεπώς, η τιμή  $I_i$  προκύπτει από το λόγο της απόλυτης τιμής της έντασης της κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου του δείγματος πριν την επεξεργασία ( $I_{002i}$ ) προς την απόλυτη τιμή της έντασης της κορυφής Bragg (200) του NaCl του δείγματος πριν την επεξεργασία ( $I_{200i}$ ). Από την άλλη, η τιμή  $I_f$  προκύπτει από το λόγο της απόλυτης τιμής της έντασης της κορυφής Bragg(002) του χρυσοτιλικού αμιάντου του δείγματος μετά την επεξεργασία ( $I_{002f}$ ) προς την απόλυτη τιμή της έντασης της κορυφής Bragg(200) του NaCl του δείγματος μετά την επεξεργασία ( $I_{200f}$ ).

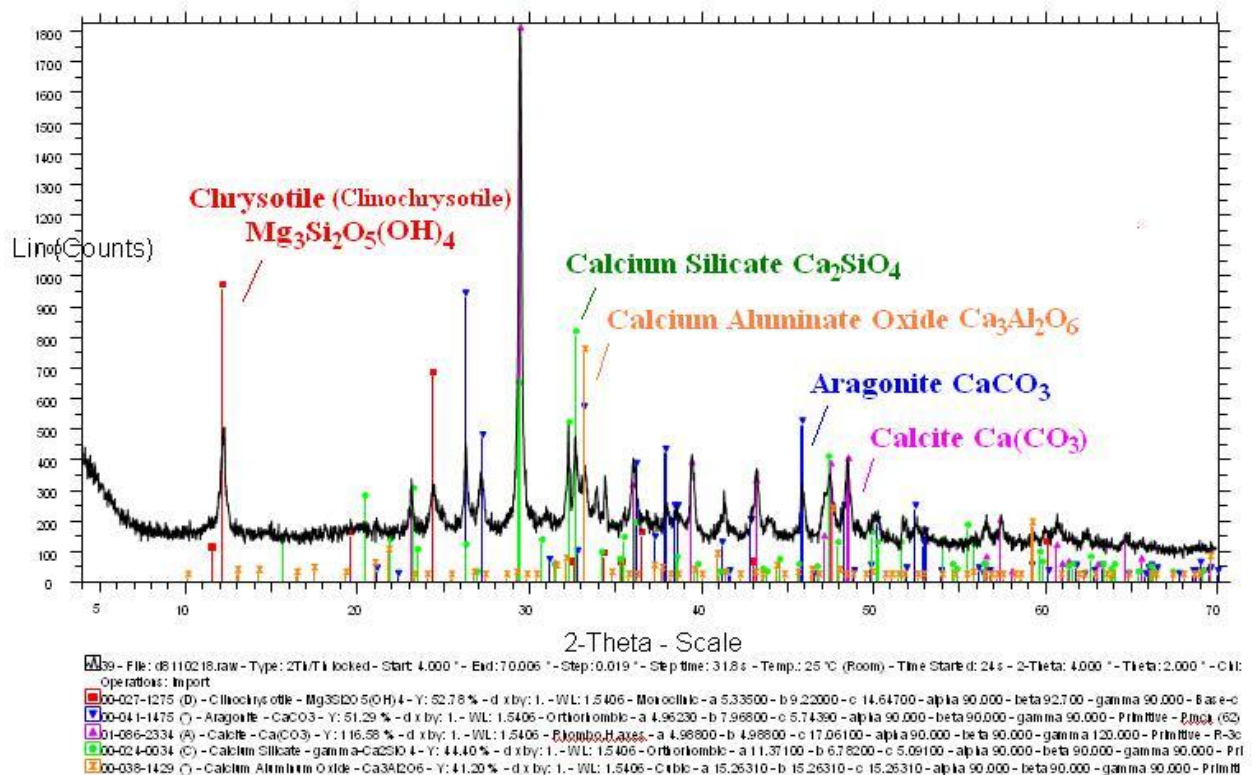
Οι απόλυτες τιμές των έντασεων της κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, προκύπτουν σύμφωνα με τους ακόλουθους υπολογισμούς:  $I_{002} = I_{002p} - I_{002b}$  και  $I_{200} = I_{200p} - I_{200b}$ , όπου:  $I_{002p}$ ,  $I_{200p}$  οι εντάσεις της κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, αντίστοιχα, εκφραζόμενες σε counts και  $I_{002b}$ ,  $I_{200b}$  οι εντάσεις της γραμμής βάσης (baseline) της κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, αντίστοιχα, εκφραζόμενες επίσης σε counts.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση XRD απαιτεί δείγματα λειοτριβημένα, βάρους περίπου 0,5-1g ανά δειγματοφορέα. Στη συνέχεια τα δισκία οδηγούνται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Για τον υπολογισμό του δείκτη κρυσταλλικότητας κατά την προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο (NaCl) σε αναλογία 1:2 κατά βάρος. Σε ότι αφορά στον ορυκτολογικό προσδιορισμό, το όριο ανίχνευσης ανέρχεται περίπου στο 0,5% w/w μιας φάσης σε ένα μίγμα, αλλά γενικά παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε δείγματα με μικρό αριθμό διαφορετικών ορυκτών (Παπούλιας, 2011).

Στις εικόνες 32 και 33 απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων, χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου, πριν από την υδροθερμική επεξεργασία. Στο ακτινοδιάγραμμα του τελικού προϊόντος των MABE παρατηρήσαμε μικρή ποσότητα δολομίτη και μαγνησίτη καθώς υπάρχουν προσμίξεις διαφόρων ανθρακικών ορυκτών (Ανάργυρος, 2011). Επίσης, οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις του αμιαντοτσιμέντου είναι το ανθρακικό και το πυριτικό ασβέστιο, ο αραγωνίτης και ο χρυσοτιλικός αμιάντος, γεγονός που συνάδει με τη βιβλιογραφία (Ανάργυρος, 2011 & Burdett G., 2006).



Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου από τα MABE.



Εικόνα 33: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος αμιαντοτρισμένου (ELLENIT).

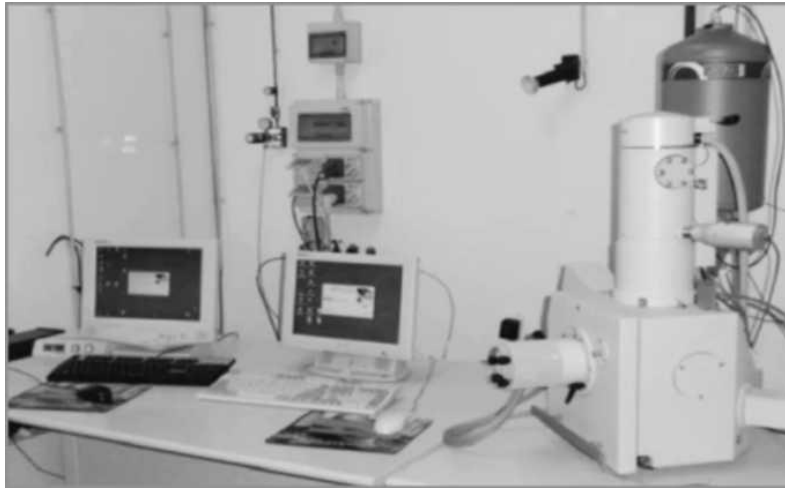
Για τις αναλύσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) και για την εξακρίβωση της επεξεργασίας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ως υλικό σύγκρισης (πρότυπο άμορφο υλικό), οξείδιο του πυριτίου υψηλής καθαρότητας (Sigma Aldrich), το οποίο σύμφωνα με τον κατασκευαστή αποτελείται αποκλειστικά από άμορφο υλικό.

#### **5.2.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)**

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Modena στην Ιταλία με χρήση μικροσκοπίου της Philips (PSEM 505) και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού INCA, Oxford (Εικόνα 34).

Αρχή λειτουργίας μεθόδου: Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM αποτελεί μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης και αποτελεί μία από τις καλύτερες μεθόδους ανάλυσης ορυκτών όπως ο αμιάντος, λόγω της δυνατότητάς της να ξεχωρίσει την ινώδη από την μη-ινώδη μορφοδομή ενός ορυκτού. Η πιο βασική διαφορά της από το οπτικό μικροσκόπιο είναι ότι χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατό φως (Παπούλιας, 2011). Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών και την ανίχνευση της ανάκλασης των ηλεκτρονίων αυτών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δυνατότητα απεικόνισης μιας μικροσκοπικής επιφάνειας του δείγματος και η εύρεση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υλικών του (Mouret et al, 2001).

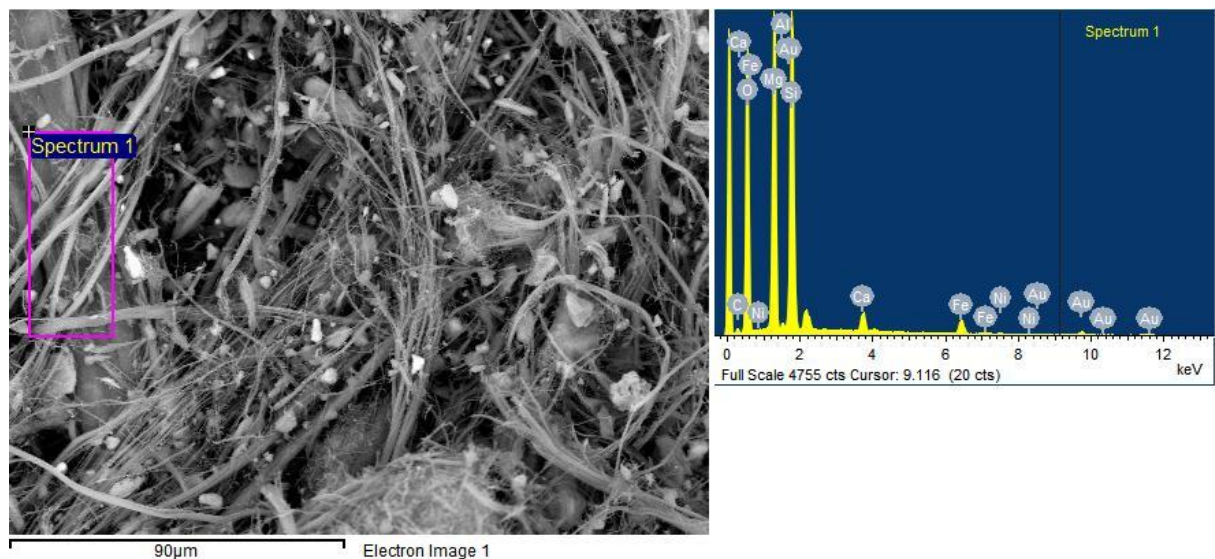
Με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου μικροσκοπίας πραγματοποιείται μεγέθυνση του δείγματος έως 100.000 φορές, συνεπώς παρατήρηση του δείγματος σε κλίμακα mm έως  $\mu\text{m}$  (Watt, 1997).



**Εικόνα 34:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM.

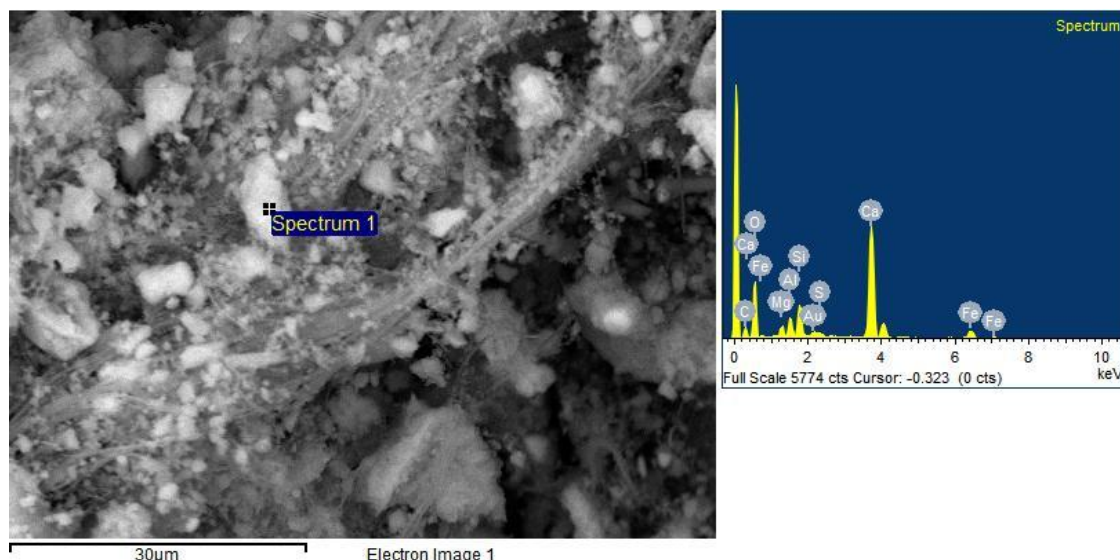
Για την ανάλυση των δειγμάτων δεν απαιτείται λειοτρίβηση. Επίσης, δεν απαιτείται κάποια άλλη επεξεργασία τους εκτός από την επικόλλησή τους σε ειδικούς υποδοχείς από Al και την επίστρωσή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm, ώστε τα δείγματα να γίνουν ηλεκτρικά αγώγιμα.

Τέλος, στις εικόνες 35 και 36 είναι εμφανής η ινώδης μορφή των δειγμάτων του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου όπως παρουσιάζονται με ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Ακόμη εμφανίζονται και τα αντίστοιχα στοιχειακά φάσματα αυτών.



**Εικόνα 35:**Χρυσοτιλικός αμιάντος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.





Εικόνα 36: Αμιαντοτσιμέντο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

#### 5.2.5. Μελέτη ειδικής επιφάνειας

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας ως προς την κατανομή των εσωτερικών τους πόρων, καθώς και της μεταβολής της ειδικής επιφάνειάς τους. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η κατανομή των εσωτερικών πόρων, καθώς και η ειδική επιφάνεια (σύμφωνα με την μέθοδο BET: Brunauer-Emmet-Teller) των προσροφητικών υλικών προσδιορίστηκαν βάσει του προτύπου ASTM C97-83 μέσω της απορρόφησης αζώτου, με την χρήση της ειδικής συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου μέτρησης ειδικής επιφάνειας: Με τον όρο ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζεται η ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Οι μονάδες μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι συνήθως  $\text{m}^2/\text{g}$  υλικού. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου ( $-195,8^\circ\text{C}$ ) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαέρωση του



δείγματος στους 300°C υπό κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων, τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια ( $V_m$ ). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET (Brunauer et al., 1938).

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c P_o} \frac{P}{P_o} \quad (17)$$

όπου:

$V_n$  = ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση  $P$  ( $\text{cm}^3$ )

$P_o$  = η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία πειράματος (753,80mmHg)

$V_m$  = ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια ( $\text{cm}^3$ )

$c$  = η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα.

Ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια  $V_m$  υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος  $P/V_n(P_o-P)$  συναρτήσει του  $P/P_o$ .

Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από την εξίσωση 18 (Brunauer et al., 1938).

$$S_{BET} = \frac{V_m n_a a_m}{m V_L} \quad (18)$$

όπου:  $n_a$  = ο αριθμός Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$  mol)

$a_m$  = το εμβαδόν ενός μορίου αζώτου ( $0.162\text{nm}^2$ )

$m$  = το βάρος του υπό εξέταση δείγματος (g)

$V_L$  = ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου ( $22.414\text{cm}^3$ )

Αρχή λειτουργίας μεθόδου μέτρησης κατανομής εσωτερικών πόρων:

Η μέθοδος BJH (Barrett, Joyner, Halenda) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ολικού όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων, η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το στερεό δείγμα υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του δείγματος είναι κορεσμένοι με το αέριο άζωτο. Σύμφωνα με τη μέθοδο απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption), γνωρίζοντας τη διάμετρο του μοριακού αζώτου και τον όγκο του αζώτου που απορροφάται από το στερεό δείγμα, μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων του υλικού και μια μέση διάμετρος των πόρων. Αντίστοιχα, η μέθοδος t-Method-Halsey χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του μικροπορώδους και του μεσοπορώδους (Barrett et al., 1951).

Η αρχική ειδική επιφάνεια ( $SSA_{BET}$ ) του χρυσοτιλικού αμιάντου υπολογίστηκε σε  $16,4\text{m}^2/\text{g}$ , τιμή που συνάδει με τη βιβλιογραφία (Neumann W., 1966, da Silva S. P., 2011, Boneau et al., 1984). Αντίστοιχα, η αρχική ειδική επιφάνεια του αμιαντοτσιμέντου υπολογίστηκε σε  $10,06\text{m}^2/\text{g}$ . Για την περίπτωση του αμιαντοτσιμέντου δεν υπάρχουν δεδομένα για τιμές ειδικής επιφάνειας. Παρόλα αυτά συμπεραίνουμε ότι και τα δύο δείγματα μας παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν αποτελούν πορώδη υλικά.

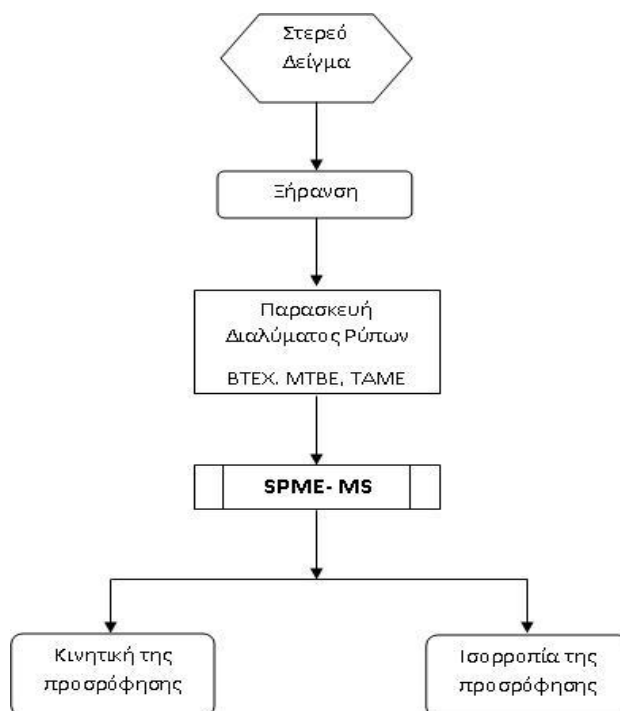
### 5.3 Ρύποι

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία, το στερεό υπόλειμμα της διήθησης, ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 105°C. Έπειτα, παρασκευάστηκε το διάλυμα των ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της προσρόφησης (Εικόνα 37). Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αυτών των υδατικών διαλυμάτων, είναι οι εξής:

- Βενζόλιο (Benzene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- Τολουόλιο (toluene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- Αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- p-ξυλόλιο (p-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- m-ξυλόλιο (m-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- o-ξυλόλιο (o-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας (methyl tertiary butyl ether) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99%)
- τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (tert-amyl-methyl-ether) (TAME) (Supelco, καθαρότητα 99%)

Ο λόγος της επιλογής των συγκεκριμένων ρύπων οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι αποτελούν την κύρια ομάδα διαλυτών οργανικών ρύπων που συναντώνται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό από διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων, όπως βενζίνη, diesel, πετρέλαιο θέρμανσης και αφετέρου στην έντονη και μακροχρόνια τοξικότητα που παρουσιάζουν.

Τα επεξεργασμένα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων (Alix1, Alix2, Alix3, Alix4) όσο και τα αρχικά δείγματα χρυσोटιλικού αμιάντου (Chry) και αμιαντοτσιμέντου (AC), εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης των βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o-ξυλολίου, MtBE και TAME από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου. Σκοπός λοιπόν των πειραμάτων αυτών είναι να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφησης των παραπάνω πετρελαϊκών ρύπων από τα επεξεργασμένα αμιαντούχα απόβλητα.



**Εικόνα 37:** Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας της προσρόφησης.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε δύο κατηγορίες πειραμάτων:

- πειράματα κινητικής της προσρόφησης και
- πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης.

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των  $\mu\text{L}$  των καθαρών ουσιών διαλύονταν αρχικά σε 10mL μεθανόλης (η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης και βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Το ποσοστό της περιεχόμενης μεθανόλης στα τελικά υδατικά διαλύματα διατηρούνταν σε ποσοστό μικρότερο από 0,1% (ο.κ.ο), όπως απαιτείται από την επιλεγθείσα αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού (HS-SPME/GC-MS ) των παραπάνω ενώσεων (Aivalioti et al, 2011). Η παρασκευή υδατικών διαλυμάτων για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με την χρήση υπερκάθαρου νερού (από σύστημα εξευγενισμού νερού Barnstead EASYpure II RF/UV).

Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών. Στην συνέχεια ποσότητες της τάξης των mL του διαλύματος (μεθανόλη-οργανικοί ρύποι)

συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο υπερκάθαρου νερού (διαλύτης) για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 5mg/L ή 5 ppm για κάθε μία από τις ουσίες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, p-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, o-ξυλόλιο, MtBE και TAME). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών υδρογονανθράκων και ως εκ τούτου μικρές ποσότητες αυτών εξατμίζονται κατά την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων. Έτσι, πρακτικά ήταν δύσκολο να επιτευχθούν σταθερές συγκεντρώσεις των 5ppm για BTEX, MtBE και TAME σε όλα τα πειράματα.



**Εικόνα 38:** Μικροσύριγγες και μαγνητάκι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας.

### 5.3.1. Πειράματα κινητικής της προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης ήταν να καθοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία, να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων και να προσδιοριστεί το κινητικό μοντέλο (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης), που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν δύο φορές για κάθε ένα από τα έξι δείγματα. Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε γυάλινα δοχεία με ειδικά πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο / σιλικόνη, συνολικής χωρητικότητας 40mL. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε δείγμα μάζας 0,5g και μία μαγνητική ράβδος τοποθετούνταν εντός των γυάλινων αυτών δοχείων. Στη συνέχεια τα δοχεία

πληρώνονταν, χωρίς κενό αέρος, με υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού όλων των ρύπων (BTEX, MtBE και TAME), για την αποφυγή φαινομένων εξάτμισης. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες (Heidolph MR Hei Standard), στις 300rpm, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 1 έως 48 ώρες (1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h) (Kousaiti et al., 2011).

### **5.3.2. Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης**

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης ήταν να καθοριστεί η καλύτερη δυνατή δόση του προσροφητικού υλικού που απαιτείται για την απομάκρυνση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα, να υπολογιστεί η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά γραμμάριο δείγματος και να προσδιοριστεί το μοντέλο ισόθερμης της προσρόφησης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα (Αϊβαλιώτη, 2011). Τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν δύο φορές για κάθε ένα από τα δύο δείγματα επεξεργασμένων αμιαντούχων αποβλήτων. Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε γυάλινα δοχεία συνολικής χωρητικότητας 40mL. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε δείγμα μάζας από 0 έως 2g (0,25g, 0,5g, 1g, 1,5g και 2g) και μία μαγνητική ράβδος ανάδευσης. Τα δοχεία αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού όλων των ρύπων (BTEX, MtBE και TAME), κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένο χρονικό διάστημα 24 ωρών (Kousaiti et al, 2010).

### **5.3.3. Πειράματα κινητικής σε διαφορετικό pH**

Μετά την αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με κινητικά και ισόθερμα πειράματα διαλείποντος έργου εξετάστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Συνεπώς, το υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα που παρουσίασε καλύτερη προσροφητική ικανότητα διερευνήθηκε ως προς την ικανότητα προσρόφησης του διαλύματος ρύπων σε διαφορετικές συνθήκες pH. Στο πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: η μάζα του

προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε pH κάτω από το σημείο μηδενικού φορτίου του υλικού ( $PZC_{Al_{iX4}} = 3,6$ ), δηλαδή  $pH=2,6$  και σε pH ίσο με το σημείο μηδενικού φορτίου.

#### **5.3.4. Προσδιορισμός μηδενικού σημείου και ειδικής επιφάνειας**

Για κάθε προσροφητικό υλικό πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge – PZC) της επιφάνειάς του, εφαρμόζοντας την λεγόμενη drift μέθοδο (Newcombe G. et al., 1996). Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί έναν γρήγορο αλλά αξιόπιστο τρόπο υπολογισμού του σημείου μηδενικού φορτίου. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, ποσότητα 0,06g του υπό εξέταση υλικού προστίθεται σε 20mL διαλύματος 0,005M χλωριούχου ασβεστίου ( $CaCl_2$ ), από το οποίο έχει αφαιρεθεί μέσω βρασμού τυχόν διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Χρησιμοποιώντας διαλύματα 0,5M υδροχλωρικού οξέος (HCl) ή 0,5M υπεροξειδίου του νατρίου (NaOH) προσαρμόζεται το pH του μίγματος σε διαφορετικές τιμές pH μεταξύ 2 και 10. Τα μίγματα αναδεύονται σε κλειστά γυάλινα φιαλίδια των 40mL σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες.

Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται ξανά η μέτρηση των pH των μιγμάτων. Κατασκευάζεται διάγραμμα τιμών τελικού pH συναρτήσει τιμών του αρχικού pH για κάθε υλικό. Η τιμή του pH του σημείου μηδενικού φορτίου προκύπτει από το προηγούμενο διάγραμμα, και μάλιστα ορίζεται ως η τιμή pH στο οποίο η εξίσωση  $y=x$  τέμνει την γραμμή της συνάρτησης  $pH_{final}=f(pH_{initial})$  (Yang et al., 2004).

Στον πίνακα 19 παρουσιάζονται οι τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα καθώς και η ειδική επιφάνεια αυτών.

**Πίνακας 19:** Τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών και της ειδικής επιφάνειας αυτών.

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ	PZC	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
Chr	Χρυσοτιλικός αμίαντος (Μη επεξεργασμένος)	8,4	16,40
Alix 1	Χρυσοτιλικός αμίαντος (Επεξεργασία με HCl 2,5N για 6hr στους 80°C)	5,6	271,40
Alix 2	Χρυσοτιλικός αμίαντος (Επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5N για 6hr στους 80°C)	3,6	380,60
AC	Αμιαντοτσιμέντο (Μη επεξεργασμένο)	10,6	10,09
Alix 3	Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5N για 6hr στους 80°C)	3,6	86,29
Alix 4	Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με HCl 2,5N για 6hr στους 80°C)	3,6	367,92

### 5.3.5. Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, τα δείγματα απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και αφήνονταν σε ηρεμία για περίπου 5 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Με τη βοήθεια σύριγγας λαμβανόταν δείγμα από την υπερκείμενη υγρή φάση και ακολουθούσε διήθησή του με χρήση φίλτρου 0,45μm. Ποσότητα της τάξης των 2mL του διηθήματος φυλάσσονταν σε ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως, κλείνονταν αεροστεγώς και φυλάσσονταν σε ψυγείο στους 4°C μέχρι την ανάλυσή τους.

## 5.4 Χημική ανάλυση

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης, αναλύθηκαν σε έναν αέριο χρωματογράφο (GCMS-QP2010 Plus-Shimadzu) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με χρήση μεθόδου μικροεκχύλισης



στερεής φάσης – SPME. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

#### **5.4.1. Αρχή αέριας χρωματογραφίας**

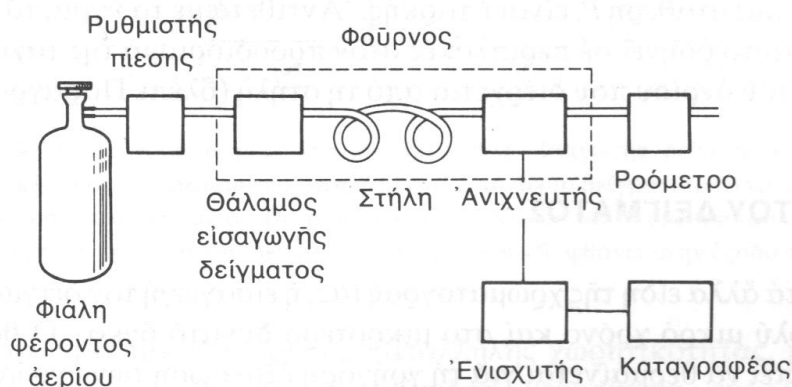
Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μιγμάτων. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δυο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μίγματος σε διάφορες θέσεις μέσα στην χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο (R.L.Pecsok et al., 1980).

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος), με τα βασικά χαρακτηριστικά του να είναι ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη και ο ανιχνευτής.

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικά αδρανή, για παράδειγμα, το ήλιο, το υδρογόνο και το αργό. Επειδή είναι αδρανή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή, που πρέπει να ανιχνεύει τα συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραίωση. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική,

αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή



**Εικόνα 39:** Βασική διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου (R.L.Pecsok et al., 1980).

Οι στήλες διαχωρισμού, που αποτελούν την στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις γεμισμένες και τις τριχοειδείς:

- Οι γεμισμένες στήλες κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς. Έχουν συνήθως μήκος 1 έως 20m και διάμετρο 3 έως 10mm. Είναι κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.) Τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC).
- Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος 10 έως 50m και διάμετρο 0,2 έως 1,2mm. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όλοι οι διαχωρισμοί που γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευθούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο. Ακόμα, οι ουσίες που δίνουν οξείες κορυφές έκλυσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλυσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές,

ώστε μόλις διακρίνονται πάνω από τη γραμμή βάσης. Οποσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσό του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρά ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο.

Ο χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής είναι Φασματομετρίας Μαζών (MS) που είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών. Η φασματομετρία μαζών βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ιοντικών θραυσμάτων με βομβαρδισμό των εξεταζόμενων μορίων συνήθως με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα παραγόμενα θραύσματα στη συνέχεια διαχωρίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό λόγο μάζας-προς-φορτίο ( $m/z$ ) κάθε ιοντικού θραύσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα θραύσματα είναι μονοφορτισμένα ( $z=1$ ) και για τον λόγο αυτό ο όρος "λόγος μάζα-προς-φορτίο" αντικαθίσταται από τον πλέον εύχρηστο όρο μάζα.

#### **5.4.2. Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)**

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) είναι μια μέθοδος που δημιουργήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-Liquid extraction, LLE).

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και της μήτρας του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC), η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται

απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

#### **5.4.3. Ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS.**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έχει ως εξής (Aivalioti et al, 2011):

##### Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX-MtBE-TAME

- Ζύγιση 3g χλωριούχου νατρίου (NaCl).
- Μεταφορά τους σε δοχείο 22mL.
- Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10mL με υπερκάθαρο νερό.
- Πλήρωση κωνικής φιάλης 10mL με υπερκάθαρο νερό λίγο πριν την χαραγή.
- Προσθήκη 10μL δείγματος - Ανάδευση 3 φορές (αραίωση 1:1000).
- Προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 - 20ppm) - Ανάδευση 3 φορές.
- Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό έως την χαραγή - Ανάδευση.
- Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22mL.

##### Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) και ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS

- Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20°C)
- Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400).
- Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22mL) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο (Sigma-Aldrich).
- Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22mL) για 19 min.
- Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 min.

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια ειδικού λογισμικού, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS).

##### Οι παράμετροι λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 230°C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200°C
- Αρχική θερμοκρασία: 40 °C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5°C/min έως 60 °C (0,5min)
- Ρυθμός ανόδου: 30°C/min έως 270 °C (2min)
- Τελική θερμοκρασία: 270°C
- Χρόνος παραμονής της ίνας στον εισαγωγέα: 2min

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## Αποτελέσματα

---

### 6.1 Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων αποβλήτων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων αποβλήτων σε υποκρίσιμες συνθήκες και η μελέτη της προσρόφησης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Όπως αναφέρθηκε, καθοριστική παράμετρος για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες είναι το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων υλικών. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές με την παρουσία ισχυρών ανόργανων οξέων, όπως του υδροχλωρικού οξέος (HCl) και του θεικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), η διαδικασία της διαλυτοποίησης του στρώματος βρουσίτη [Mg(OH)<sub>2</sub>], εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξέος στο διάλυμα, το χρόνο και τη θερμοκρασία της επεξεργασίας. Παρόλο που χρησιμοποιούμε δύο διαφορετικά ισχυρά οξέα, δεν φαίνεται αυτό να επηρεάζει σημαντικά την εκχύλιση του μαγνησίου, εφόσον ιοντίζονται και τα δύο πλήρως. Οξέα ίσης κανονικότητας απελευθερώνουν ίδιες ποσότητες κατιόντων υδρογόνου (H<sup>+</sup>) τα οποία αποτελούν τον καταλύτη του συστήματος (R. Le Van Mao et al., 1989) διότι, καθώς εκχυλίζεται το μαγνήσιο από τη δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου η επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη διαλυτοποίηση του βρουσίτη, μπορεί να εκφραστεί είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας, είτε με την προσθήκη κατιόντων υδρογόνου (Vaillancourt et al., 1997).

Ο βαθμός εκχύλισης μαγνησίου (Magnesium Leaching Degree - MLD) όταν υπερβαίνει το 60% συντελεί στην αποσύνθεση της μορφολογίας των ινών του αμιάντου, με συνέπεια τη μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την

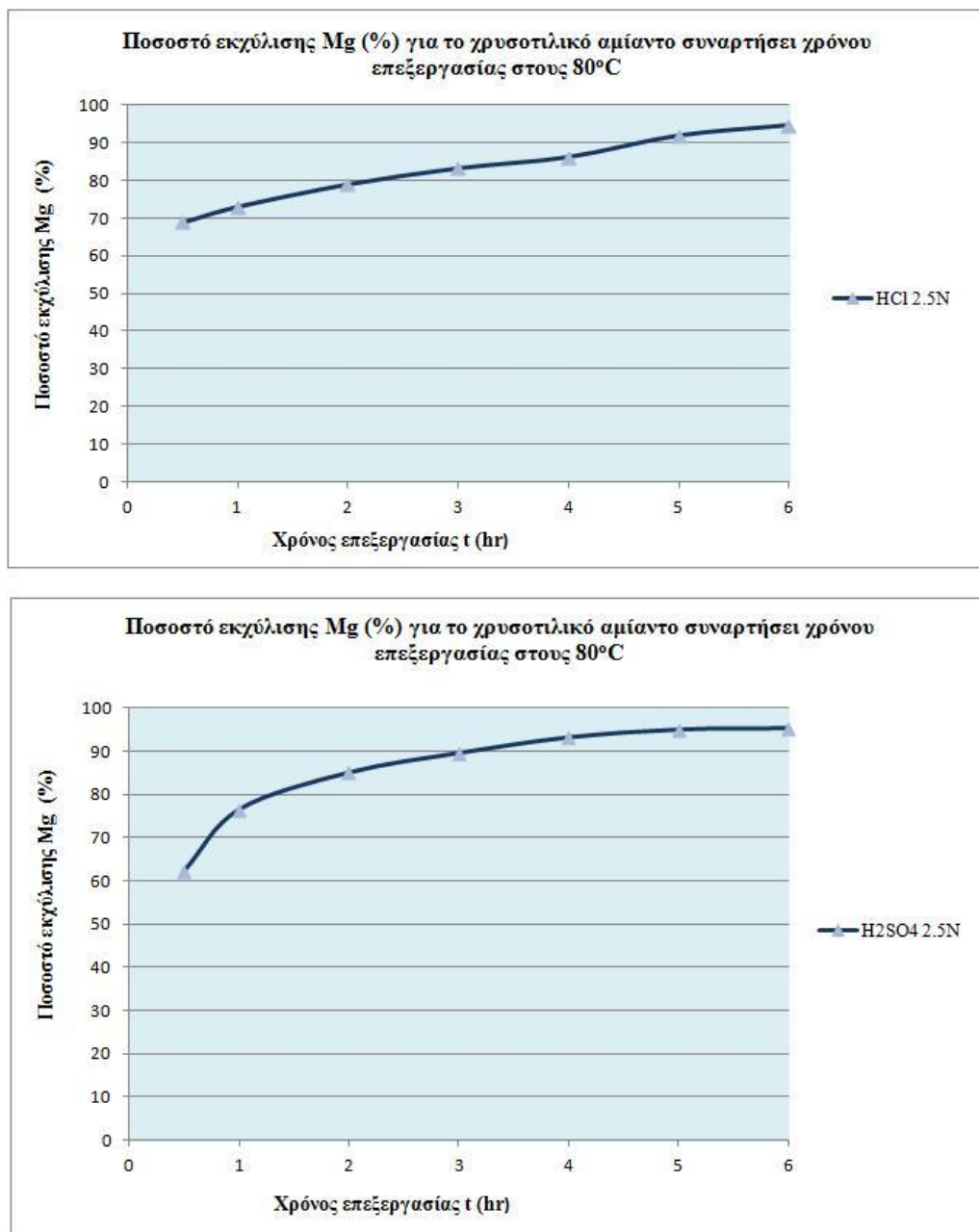
αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, ο δείκτης κρυσταλλικότητας προσεγγίζει το 0% και η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες (R. Le Van Mao et al., 1989).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού εκχύλισης μαγνησίου – MLD, εκφρασμένο επί τοις εκατό, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (0,5 έως 6 ώρες) για συγκέντρωση διαλύματος οξέος 2,5N και θερμοκρασία επεξεργασίας 80°C για το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου, αντίστοιχα (Διάγραμμα 4 & 5).

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 4 και 5 διαπιστώνουμε πως επιτυγχάνεται ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου πάνω από 90 % με χρήση υδροχλωρικού και θεικού οξέος. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν και με άλλες μελέτες στις οποίες αναφέρεται ότι στους 80°C για τα προαναφερόμενα οξέα επιτυγχάνεται το  $MLD \approx 93\%$  και πλήρης αποδόμηση του κρυσταλλικού πλέγματος του χρυσοτιλικού αμιάντου (Vaillancourt et al., 1997 & Kırkemboi P., 1988). Ακόμη, διαπιστώνουμε ότι κατά τις πρώτες ώρες επεξεργασίας παρατηρείται αύξηση του δείκτη MLD η οποία στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μετά τις 4 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση των ιόντων  $Mg^{+}$  στο διάλυμα λόγω της διαλυτοποίησης του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη από το κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου.

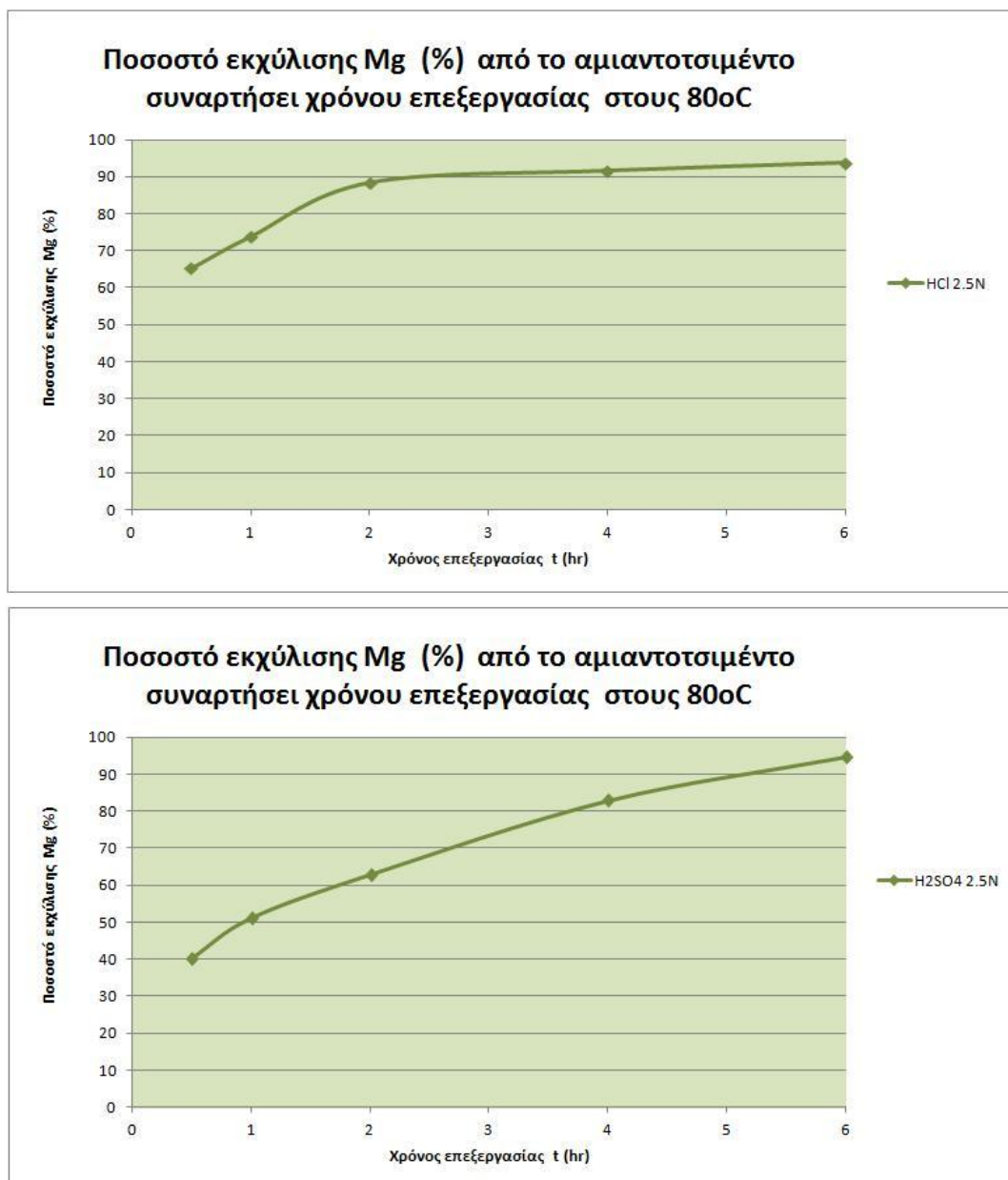
Η επιθυμητή τιμή εκχύλισης μαγνησίου θα μπορούσε να επιτευχθεί με χρήση μεγαλύτερης συγκέντρωσης ισχυρών οξέων ( $N > 2,5$ ) ή με επεξεργασία σε υψηλότερη θερμοκρασία ( $T > 80^{\circ}C$ ) ή ακόμα με επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονική διάρκεια 2 μηνών (Αναστασιάδου, 2011 & R. Le Van Mao et al., 1989 & Kırkemboi P., 1988). Συνεπώς, η επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών επεξεργασίας αποτέλεσε το βέλτιστο συνδυασμό όσο αφορά τόσο στη χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας (χρόνος επεξεργασίας – θερμοκρασία επεξεργασίας), όσο και στην ελαχιστοποίηση του κινδύνου που προκύπτει από χρήση υψηλής συγκέντρωσης ισχυρών οξέων (απόβλητα - αστοχία των αντιδραστήρων και υάλινων δοχείων).

Επιπροσθέτως, λόγω της περιεκτικότητας του αμιαντοσιμέντου σε ανθρακικό ασβέστιο κατά τη διαλυτοποίηση διαπιστώνεται απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών πιέσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Διάγραμμα 4:** MLD συναρτήσεως του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για το HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> οξύ αντίστοιχα για το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Η κατά ελάχιστο μεγαλύτερη τιμή βαθμού εκχύλισης μαγνησίου κατά την υδροθερμική επεξεργασία με θειικό οξύ σε σχέση με την επεξεργασία με υδροχλωρικό, ενδεχομένως να οφείλεται στην αυξημένη κατά βάρος συγκέντρωση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στο διάλυμα ώστε να επιτευχθεί η ίδια κανονικότητα του διαλύματος.



**Διάγραμμα 5:** MLD συναρτήσε του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C για το HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> οξύ αντίστοιχα για το δείγμα του αμιαντοτσιμέντου.

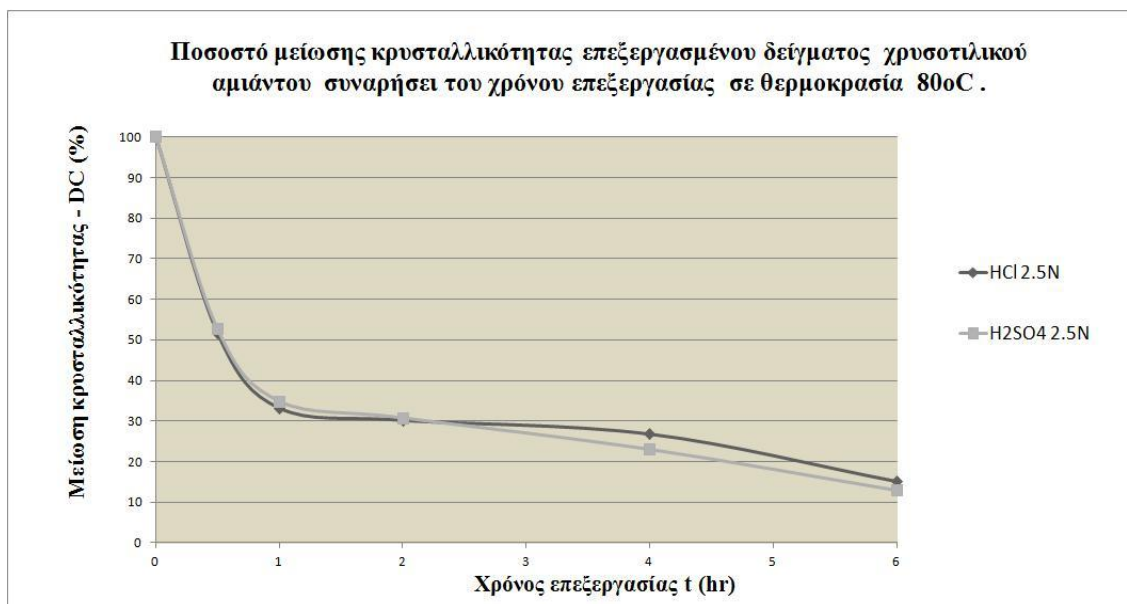
## 6.2 Ορυκτολογική μετατροπή αμιαντούχων υλικών

Η διαπίστωση της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής των υδροθερμικά επεξεργασμένων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Powder Diffraction – XRD). Ο δείκτης κρυσταλλικότητας χρησιμοποιείται για να εκφράσει



το ποσοστό μείωσης της κρυσταλλικότητας, όπως μετράται από τις κανικοποιημένες εντάσεις της κορυφής Bragg.

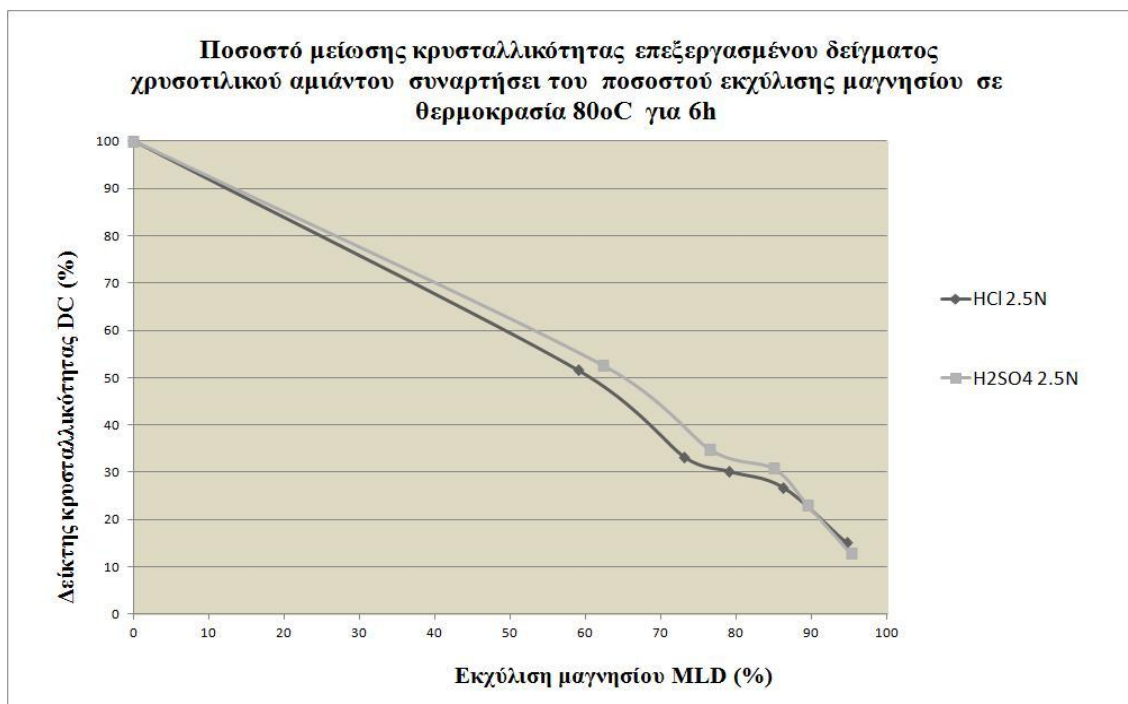
Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της κρυσταλλικότητας του επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού μείωσης της κρυσταλλικότητας. Συγκεκριμένα, τις δυο πρώτες ώρες επεξεργασίας (0 - 2hr) διαπιστώνουμε ραγδαία μείωση της κρυσταλλικότητας, η οποία στη συνέχεια μειώνεται μετά τις 3 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας. Η μεταβολή του ποσοστού κρυσταλλικότητας βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την απελευθέρωση ιόντων  $Mg^{+}$  στο διάλυμα.



**Διάγραμμα 6:** Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C με κανονικότητα διαλύματος οξέων 2,5N.

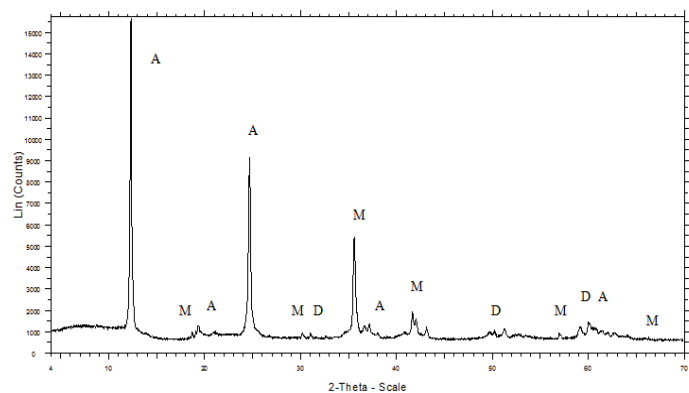
Καθώς αυξάνεται η διαλυτοποίηση μαγνησίου, η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων μειώνεται με την υδροθερμική επεξεργασία, ραγδαία. Έπειτα η μεταβολή του δείκτη κρυσταλλικότητας επιβραδύνεται λόγω της δυσκολίας εκχύλισης του υπόλοιπου μαγνησίου από τη δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, η κρυσταλλικότητα στο δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου που επεξεργάζεται υδροθερμικά με χρήση υδροχλωρικού οξέος είναι 15,12% και με χρήση θεικού οξέος 12,90%. Οι τιμές αυτές κρίνονται επιθυμητές, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία DC κάτω από 20% υποδηλώνει καταστροφή κρυσταλλικού πλέγματος του

χρυσοτιλικού αμιάντου (Vaillancourt A., 1997). Για το αμιαντοτσιμέντο, η μεταβολή της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος παρουσιάζει την ίδια τάση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας και του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου. Επιπροσθέτως, στο διάγραμμα 7 σχετίζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου με το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Επομένως, διαπιστώνεται άμεση εξάρτηση της κρυσταλλικότητας από το βαθμό εκχύλισης μαγνησίου και παρατηρείται γραμμική συσχέτιση.

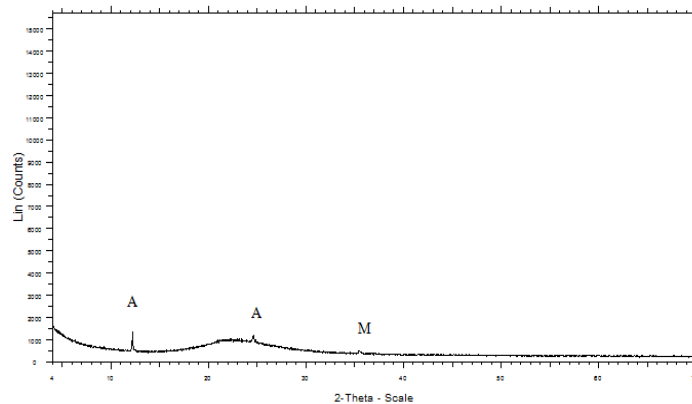


**Διάγραμμα 7:** Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου με επεξεργασία στους 80°C για 6h με κανονικότητα διαλύματος οξέος 2,5N.

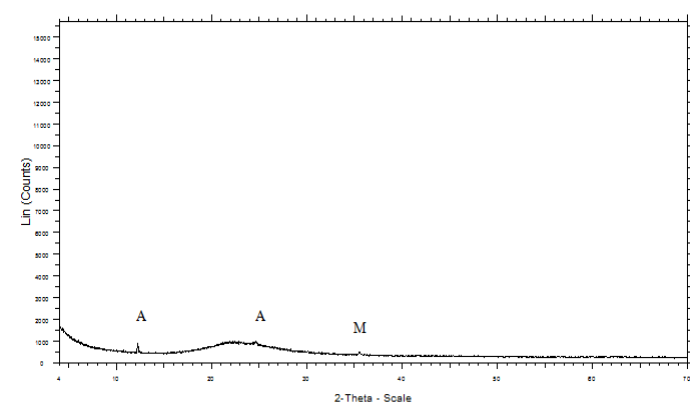
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των αμιαντούχων υλικών, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, χωρίς την προσθήκη NaCl, συναρτήσει του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου (MLD), για την παρατήρηση της χαρακτηριστικής μείωσης των εντάσεων της κορυφής Bragg των επεξεργασμένων δειγμάτων, η οποία αυξάνεται και μεγιστοποιείται όταν το MLD προσεγγίζει το 100%. Όπως αναφέρθηκε, ως πρότυπο για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του πυριτίου υψηλής καθαρότητας (Sigma Aldrich), το οποίο σύμφωνα με τον κατασκευαστή αποτελείται αποκλειστικά από άμορφο υλικό (Εικόνα 40).



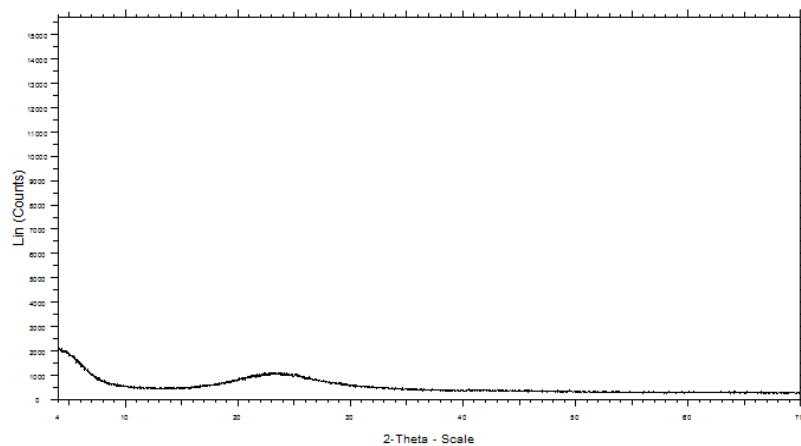
MLD= 0%



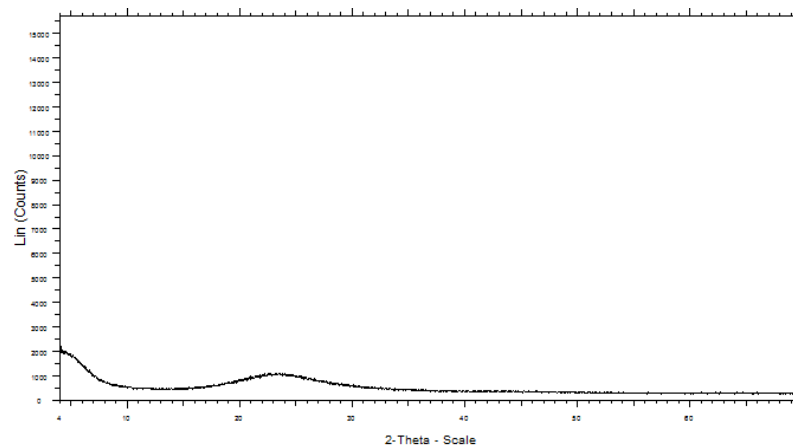
MLD= 86,22%



MLD= 91,87%



MLD= 94,60%



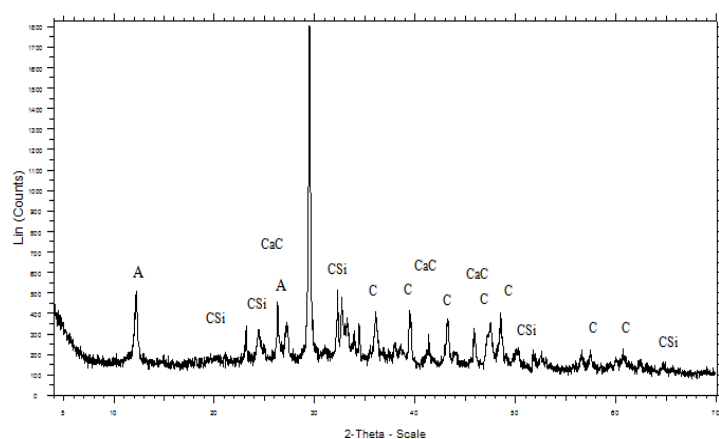
Άμορφο πυρίτιο

**Εικόνα 40:** Ακτινογραφήματα δείγματος χρυσωτικού αμιάντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με MLD από 0% μέχρι 94,60 και ακτινογράφημα άμορφου πυριτίου όπου, A= peak χρυσωτικού αμιάντου, M = μαγνητίτης και D = δολομίτης.

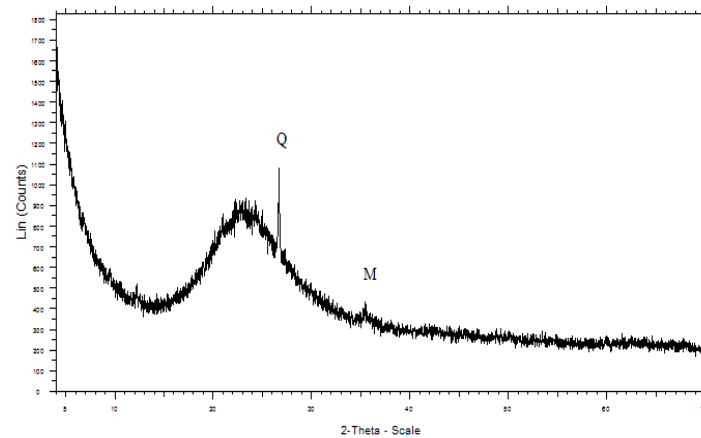
Στην εικόνα 40 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του χρυσοτιλικού αμιάντου για διάφορες τιμές βαθμού εκχύλισης μαγνησίου, πριν την υδροθερμική επεξεργασία, μεγαλύτερες από 60% και μεγαλύτερες από 90%. Επίσης, παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του πρότυπου άμορφου πυριτίου το οποίο είναι όμοιο με το υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου ( $MLD = 94,60\%$ ) αποδεικνύοντας ότι το υλικό μετατρέπεται σε άμορφο με υψηλή σύσταση πυριτίου.

Τα ακτινογραφήματα του αμιαντοτσιμέντου παρουσιάζονται στην εικόνα 41, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία και για λόγους σύγκρισης παρατίθεται και το ακτινογράφημα του άμορφου πυριτίου στην ίδια κλίμακα.

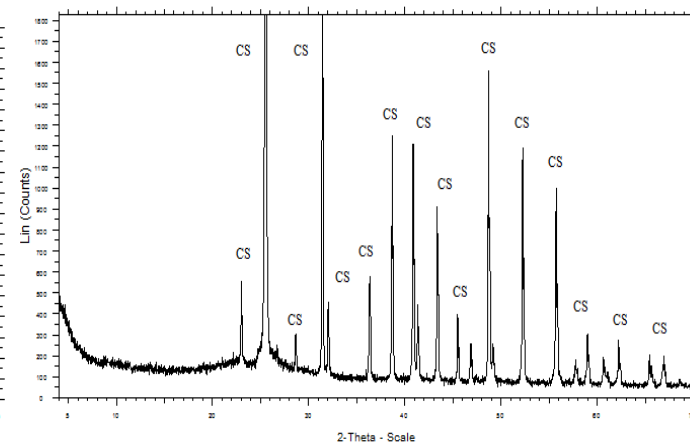
Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του αμιαντοτσιμέντου που έχει επεξεργαστεί με υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ. Στην περίπτωση της επεξεργασίας όμως με θειικό, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ανυδρίτη ( $MLD = 94,76\%$ ), ενώ στην επεξεργασία με 2,5N υδροχλωρικού οξέος, στο ακτινογράφημα εμφανίστηκαν κορυφές εντάσεων που ενδεχομένως ανήκουν σε χαλαζιακή φάση ( $MLD = 93,80\%$ ). Παρόμοια αποτελέσματα συνάδουν και με άλλες μελέτες που αφορούσαν στην επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου και όχι του αμιαντοτσιμέντου (Kirkemboi P., 1988 & Vaillancourt A., 1991).



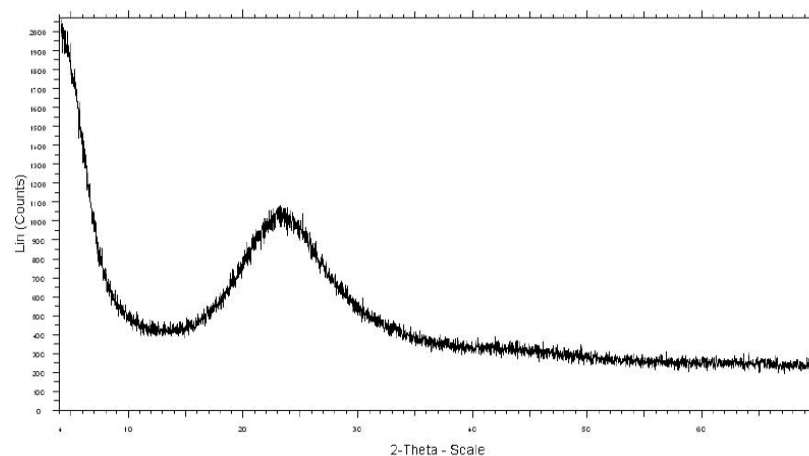
MLD= 0%



MLD= 93,80%



MLD= 94,76%



Άμορφο πυρίτιο

**Εικόνα 41:** Ακτινογραφήματα δείγματος αμιαντοτσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με MLD από 0% μέχρι 94,76% και ακτινογράφημα άμορφου πυριτίου, όπου A = peak αμιάντου, C = ασβεστίτης, CS = ανυδρίτης, CS = πυριτικό ασβέστιο, CaC = αραγωνίτης, Q = χαλαζίας, M = μαγνητίτης.

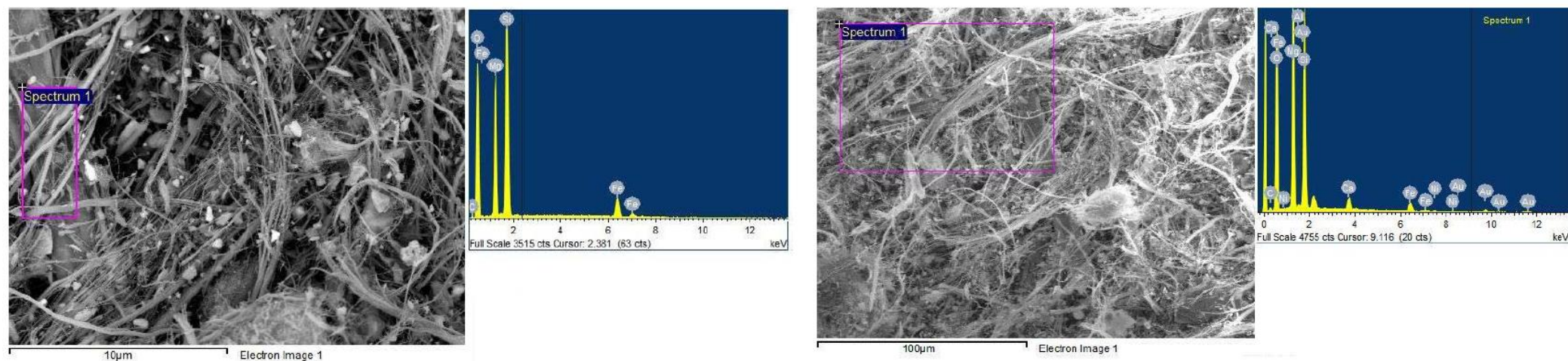
### **6.3. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης**

Η μελέτη της μεταβολής της ινώδους μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

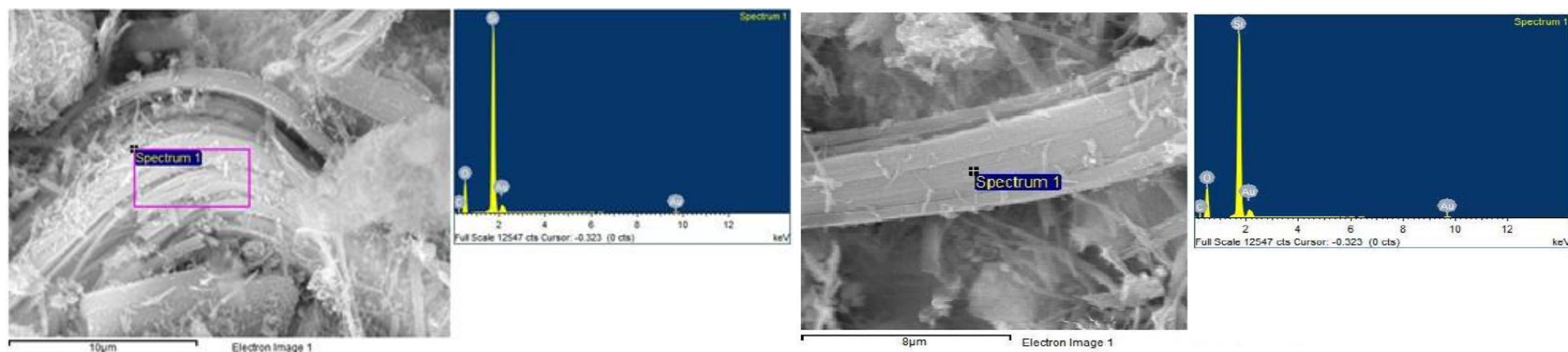
Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στα επεξεργασμένα δείγματα των αμιαντούχων υλικών με βαθμό εκχύλισης μαγνησίου πάνω από 90%, δεν παρατηρήθηκαν πλέον οι χαρακτηριστικές επικίνδυνες ίνες με μήκος πάνω από 5μm, διάμετρο κάτω από 3μm και λόγο μήκους προς διάμετρο πάνω από 3μm. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου έχουν ενωθεί μεταξύ τους και σχηματίζουν πλέον συσσωματώματα. Η μορφή αυτών των συσσωματωμάτων είναι ιώδης αλλά γεωμετρίας μη επικίνδυνης για την υγεία, όπως υποστηρίζεται στη βιβλιογραφία (Kirkemboi P., 1988) και οι διαστάσεις τους διαφέρουν από αυτές των επικίνδυνων ινών.

Στις εικόνες 42 και 43 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, συναρτήσει του βαθμού εκχύλισης μαγνησίου - MLD. Για τον χρυσοτιλικό αμιάντο παρατηρείται αλλαγή μορφολογίας του υλικού όταν η τιμή του  $MLD > 60\%$ , όπως εξάλλου αναφέρεται και στην βιβλιογραφία για επεξεργασία με HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε θερμοκρασίες μέχρι 80°C (Vaillancourt A., 1991, Kirkemboi P., 1988).

Στην εικόνα 43 παρουσιάζονται τα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου που επεξεργάστηκαν με HCl 2,5N και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5N για 6 ώρες στους 80°C και παρουσιάζουν ποσοστά εκχύλισης μαγνησίου 94,60% και 95,2%, αντίστοιχα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και με EDS ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων. Στα δείγματα αυτά απουσιάζει η κυλινδρική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, οι ίνες έχουν «κολλήσει» μεταξύ τους και έχουν σχηματίσει συσσωματώματα πλούσια σε πυρίτιο, όπως αποδεικνύει και η ανάλυση EDS.

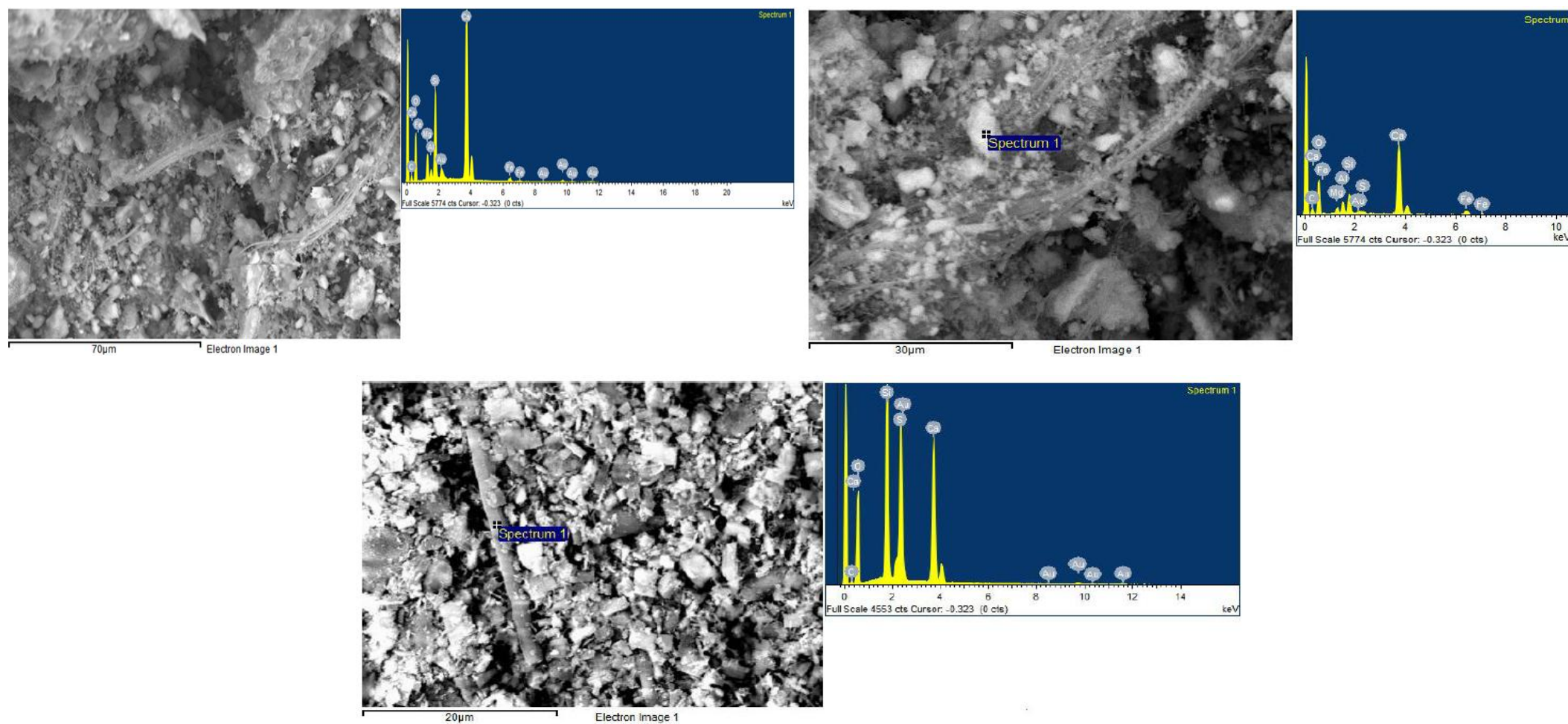


**Εικόνα 42:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μη επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου (MLD=0%)



**Εικόνα 43:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης χρυσοτιλικού αμιάντου επεξεργασμένου με HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5N για 6hr στους 80°C.





**Εικόνα 44:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αμιαντοτσιμέντου μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με  $H_2SO_4$  2,5N για 6hr στους  $80^\circ C$ .



Στην εικόνα 44 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τα δείγματα του αμιαντοτσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία. Και για την περίπτωση του αμιαντοτσιμέντου παρατηρείται αλλαγή της μικροδομής του. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας για 6 ώρες στους 80°C με χρήση  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 2,5N παρατηρείται όχι μόνο αλλαγή της ινώδους μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου που περιέχει το αμιαντοτσιμέντο αλλά και η εμφανή δημιουργία κρυστάλλων ανυδρίτη.

Τοπική εφαρμογή EDS στα κυλινδρικά συσσωματώματα των δειγμάτων επιβεβαιώνει την απουσία μαγνησίου, το οποίο έχει εκχυλιστεί πλήρως αφήνοντας στη θέση της ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου έναν «σκελετό» πυριτίου.

#### **6.4. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα αμιαντούχων υλικών, χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία με χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X - XRF, παρουσιάζονται στον πίνακα 20.

Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι τα επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελούνται κυρίως από πυριτική μάζα. Η επεξεργασία με χρήση θεικού είχε σαν αποτέλεσμα την βέλτιστη εκχύλιση μαγνησίου, σύμφωνα με τα δεδομένα της ανάλυσης XRF που συνάδουν με τις αντίστοιχες τιμές του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου. Στην περίπτωση της επεξεργασίας του αμιαντοτσιμέντου η σύσταση του τελικού προϊόντος διαφέρει ανάλογα με το οξύ που χρησιμοποιήθηκε.

Συνεπώς, παρατηρείται ότι με επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλή τιμή οξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ) και με επεξεργασία με θεικό έχουμε το σχηματισμό θεικού ασβεστίου ή αλλιώς γύψου ( $CaSO_4$ ), γεγονός στο οποίο οφείλεται η υψηλή τιμή οξειδίου του ασβεστίου (CaO).

**Πίνακας 20:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αμιαντούχων δειγμάτων πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες (%).

<i>AMIANTOYXO YAIKO</i>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	<i>Απώλεια Πύρωσης (%)</i>	<i>ΣΥΝΟΛΟ (%)</i>
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Μη επεξεργασμένος)	41,39	38,46	5,47	0,43	0,24	-	-	-	14	99,99
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Επεξεργασία με HCl 2,5 N για 6hr στους 80°C)	74,46	3,54	1,54	-	-	-	-	-	20,43	99,97
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5 N για 6hr στους 80°C)	83,71	0,38	0,10	-	-	-	-	-	15,80	99,99
Αμιαντοτσιμέντο (Μη επεξεργασμένο)	24,12	6,51	3,47	36,51	2,18	1,40	0,63	0,17	24,89	99,97
Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με HCl 2,5 N για 6hr στους 80°C)	71,22	0,24	0,44	0,11	-	-	0,65	0,10	26,86	99,99
Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5 N για 6hr στους 80°C)	67,80	0,27	0,50	0,10	-	-	-	-	22,68	93,12

### 6.5. Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας

Τα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας ως προς την κατανομή των εσωτερικών τους πόρων, καθώς και τη μεταβολή της ειδικής επιφάνειάς τους. Η αρχική ειδική επιφάνεια (SSA<sub>BET</sub>) του χρυσοτιλικού αμιάντου υπολογίστηκε σε 16,4m<sup>2</sup>/g, τιμή που βρίσκεται εντός του εύρους της βιβλιογραφίας, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 10 και 80m<sup>2</sup>/g (da Silva et al., 2011 & Bonneau et al., 1984, Vaillancourt A. et al., 1997). Αντίστοιχα, η αρχική ειδική επιφάνεια του αμιαντοτσιμέντου υπολογίστηκε σε 10,06m<sup>2</sup>/g. Όσο αφορά στο αμιαντοτσιμέντο δεν γίνεται αναφορά στη βιβλιογραφία για τιμή ειδικής επιφάνειας.

Επομένως, τα δυο αμιαντούχα υλικά παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν αποτελούν πορώδη υλικά. Μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας του δείγματος αμιαντοτσιμέντου επιτυγχάνεται με επεξεργασία παρουσία υδροχλωρικού οξέως και ανέρχεται σε  $367,92\text{m}^2/\text{g}$ . Σε αντίθεση, στην περίπτωση επεξεργασίας του αμιαντοτσιμέντου παρουσία θεικού, η τιμή από  $10,09$  αυξάνεται σε  $86,29\text{m}^2/\text{g}$ , λόγω της δημιουργίας ανυδρίτη. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του χρυσοτιλικού αμιάντου υδροθερμική επεξεργασία με χρήση υδροχλωρικού οξέως  $2,5\text{N}$  στους  $80^\circ\text{C}$  για 6 ώρες έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας από  $16,40$  σε  $271,40\text{m}^2/\text{g}$ , ενώ με θεικό οξύ η ειδική επιφάνεια αυξάνει σε  $380,60\text{m}^2/\text{g}$  (Πίνακας 21). Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας σχετίζεται με την αύξηση του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου καθώς μεταβάλλεται η κρυσταλλικότητα των αποβλήτων.

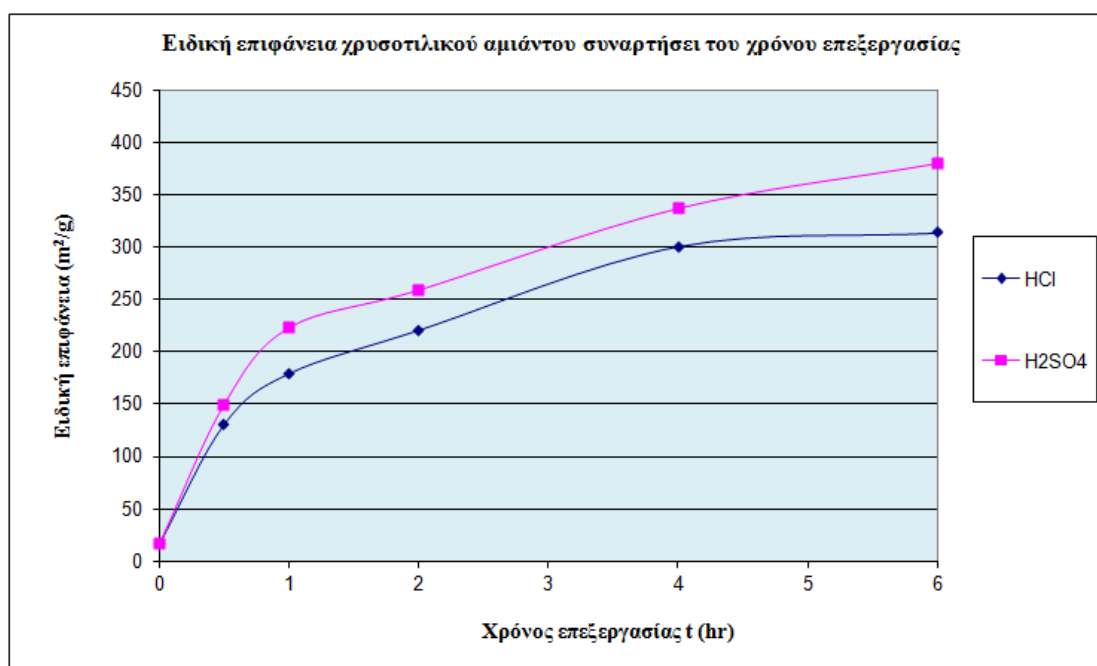
**Πίνακας 21:** Όγκος και μέση διάμετρος πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας των αμιαντούχων αποβλήτων πριν και μετά την επεξεργασία.

ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ	ΚΩΔΙΚΟΣ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ $\text{SSA}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ $\bar{A}$
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Μη επεξεργασμένος)	Chr	16,40	0,13	68,54
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Επεξεργασία με $\text{HCl}$ $2,5\text{ N}$ για 6hr στους $80^\circ\text{C}$ )	Alix 1	271,40	0,34	32,06
Χρυσοτιλικός αμιάντος (Επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2,5\text{ N}$ για 6hr στους $80^\circ\text{C}$ )	Alix 2	380,60	0,33	34,52
Αμιαντοτσιμέντο (Μη επεξεργασμένο)	AC	10,09	0,02	76,00
Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2,5\text{N}$ για 6hr στους $80^\circ\text{C}$ )	Alix 3	86,29	0,11	52,38
Αμιαντοτσιμέντο (Επεξεργασία με $\text{HCl}$ $2,5\text{N}$ για 6hr στους $80^\circ\text{C}$ )	Alix 4	367,92	0,33	36,26

Επίσης, στον πίνακα 21 παρουσιάζονται ενδεικτικά ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων. Συγκρίνοντας τον όγκο και την ειδική επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου, είναι εμφανές ότι το δείγμα που επεξεργάστηκε με υδροχλωρικό οξύ (Alix 2) παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος αυξήθηκε κατά 22 φορές, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων αυξήθηκε κατά 2,5 φορές.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η μέση διάμετρος πόρων του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μειώθηκε στο μισό. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με αντίστοιχες μελέτες της βιβλιογραφίας (da Silva et al., 2011). Γενικά, η υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων αύξησε την ειδική επιφάνεια των υλικών και το συνολικό όγκο των πόρων τους, μετατρέποντάς τα σε πορώδη υλικά, με χαρακτηριστικό μεσοπορώδες.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της ειδικής επιφάνειας του επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με το χρόνο επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 8 απεικονίζεται η αύξηση της ειδικής επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (0,5-6hr) σε θερμοκρασία 80°C για χρησιμοποιούμενα οξέα συγκέντρωσης  $N = 2,5N$ .



**Διάγραμμα 8:** Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της ειδικής επιφάνειας του δείγματος. Συνεπώς, την πρώτη ώρα επεξεργασίας (0-1hr) παρατηρείται ραγδαία αύξηση της ειδικής επιφάνειας, η οποία στη συνέχεια μειώνεται. Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης κρυσταλλικότητας βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την απελευθέρωση ιόντων  $Mg^{+}$  στο διάλυμα (Vaillancourt et al., 1997).

## **6.6. Αποτελέσματα κινητικής της προσρόφησης**

Τα αμιαντούχα απόβλητα, χρυσοτιλικός αμιάντος και αμιαντοτσιμέντο εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης των BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, εφόσον τα απόβλητα δεν χαρακτηρίζονται πλέον τοξικά και μετά την επεξεργασία παρουσίασαν αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους (Πίνακας 21). Συνεπώς, χρησιμοποιήθηκαν έξι δείγματα (Asbestos, Asbestos Cement, Alix1, Alix2, Alix3, Alix4) για τα πειράματα διερεύνησης της κινητικής της προσρόφησης των πετρελαϊκών ρύπων. Για κάθε ένα από τα πειράματα κινητικής διατηρήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού (0,5g), ο όγκος του διαλύματος (40mL), η θερμοκρασία (20° C) και η αρχική συγκέντρωση, ενώ μεταβαλλόταν ο χρόνος επεξεργασίας (0 έως 48 ώρες). Για κάθε πείραμα διενεργήθηκαν και πειράματα ελέγχου χωρίς την προσθήκη προσροφητικού υλικού. Τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης παρουσιάζονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

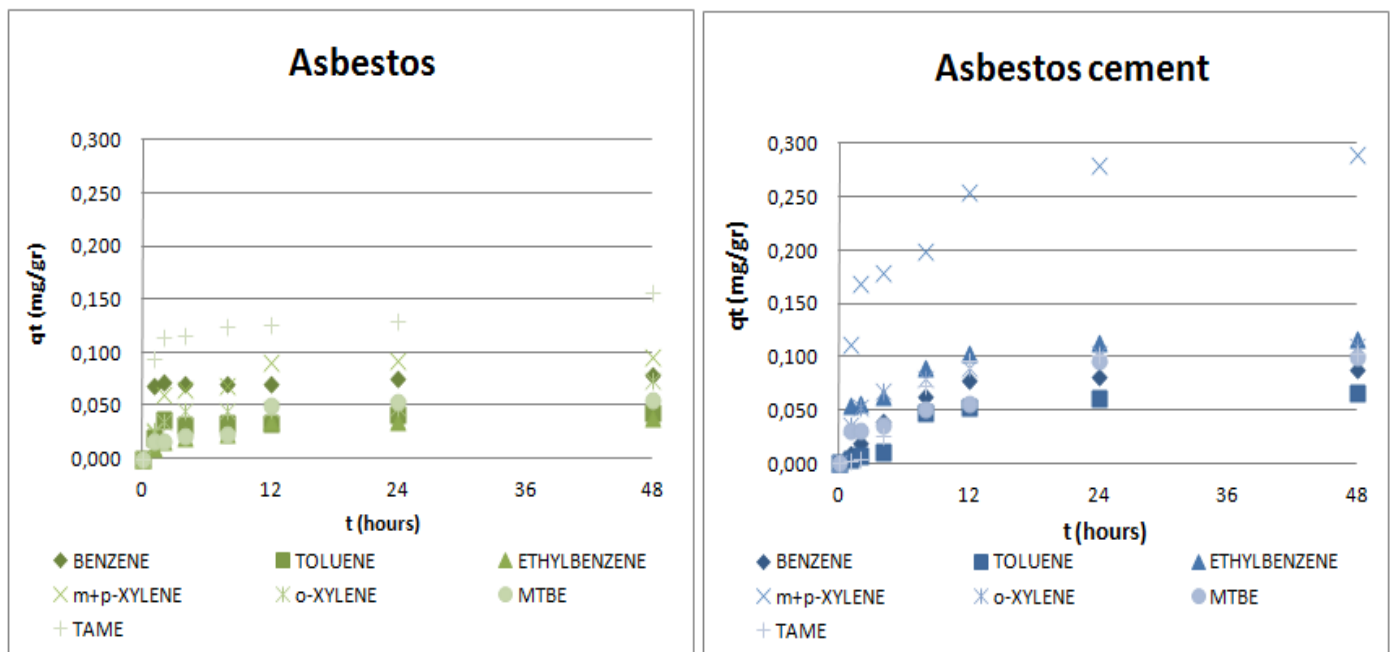
### **6.5.1 Κινητική της προσρόφησης για τα αμιαντούχα απόβλητα**

Στον πίνακα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων (mg/L) των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για τα δείγματα του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου αντίστοιχα.

Η προσροφημένη ποσότητα του μίγματος των προσροφούμενων ουσιών ανά μονάδα μάζας του αντίστοιχου προσροφητικού υλικού (mg/g) συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο διάγραμμα 9.

**Πίνακας 22:** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/L) για τα δείγματα του καθαρού χυροσιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου.

Χυροσιλικός αμιάντος- Asbestos Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	6,1740	4,8900	4,3760	10,4960	5,4220	10,4190	8,6720
2	5,3090	4,6410	4,2570	10,1900	5,0930	10,2150	7,4930
4	5,2670	4,4330	4,1660	9,7520	4,9840	10,2100	7,2420
6	5,2970	4,5020	4,1300	9,6770	4,8620	10,1630	7,2320
8	5,2910	4,4810	4,0830	9,6380	4,8670	10,1390	7,1180
12	5,2909	4,4680	3,9490	9,3740	4,8300	9,8010	7,1060
24	5,2330	4,3760	3,9460	9,3340	4,8240	9,7500	7,0650
48	5,1900	4,3470	3,9046	9,3110	4,5000	9,7290	6,7180
Αμιαντοτσιμέντο- AC Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	4,6920	4,5390	4,7770	11,6970	5,1020	5,9400	5,2930
2	4,5830	4,4830	4,1020	10,3100	4,6550	5,5560	5,2720
4	4,4600	4,4420	4,0730	9,5960	4,4430	5,5460	5,2340
6	4,2090	4,4000	3,9970	9,4540	4,2460	5,4850	4,9710
8	3,9120	3,9460	3,6480	9,2120	4,1140	5,2950	4,3820
12	3,7180	3,8840	3,4910	8,5190	3,9690	5,2300	4,0800
24	3,6820	3,7750	3,3500	8,2060	3,8060	4,7310	4,0210
48	3,5970	3,7150	3,3160	8,0830	3,7310	4,7000	4,0097



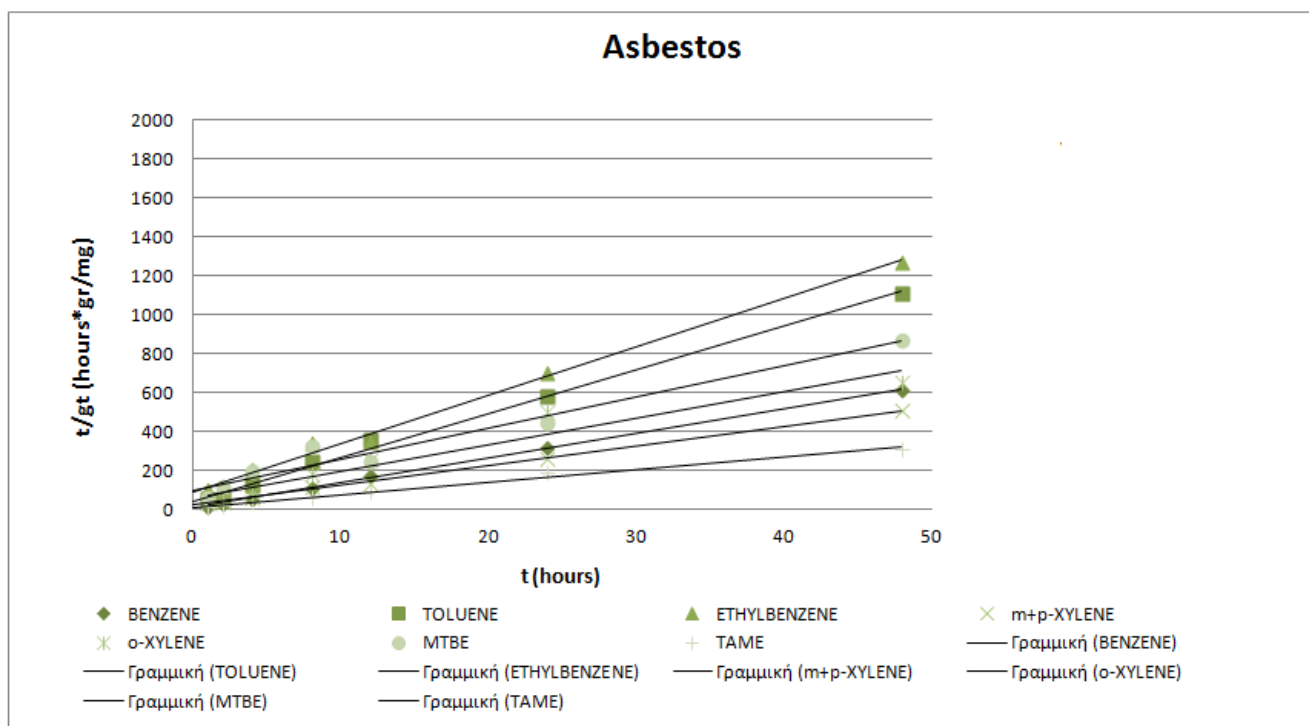
**Διάγραμμα 9:** Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του καθαρού χυροσιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου.

Από το διάγραμμα 9 προκύπτει πως και για τα δύο προσροφητικά υλικά ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης ήταν ίσος με 24 ώρες. Έπειτα ακολούθησε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κάθε ένα από τα προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης, ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης και διασωματιακό μοντέλο διάχυσης. Για να αξιολογηθεί με ποιο μοντέλο προσομοιάζονται καλύτερα τα αποτελέσματα, υπολογίστηκε ο συντελεστής  $R^2$  για κάθε πείραμα, ένωση και μοντέλο. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση (Ho et, al, 1999). Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τα αμιαντούχα απόβλητα στο συγκεκριμένο κινητικό μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 23.

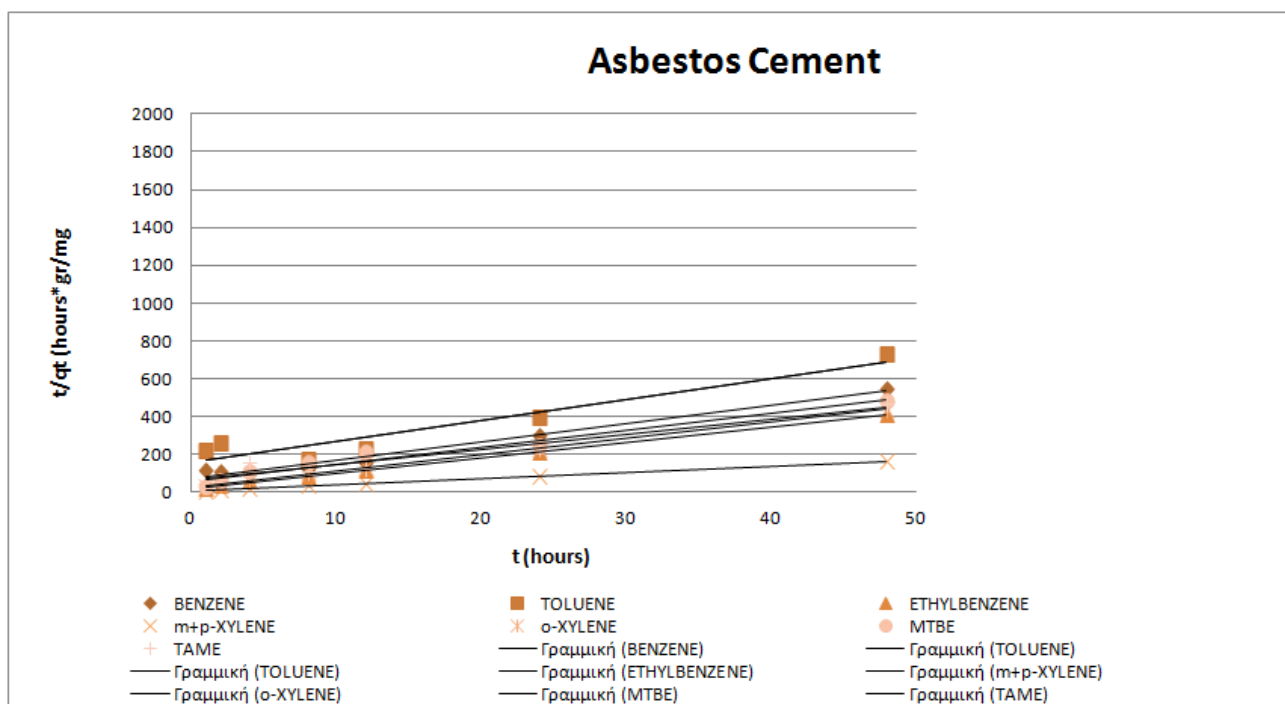
**Πίνακας 23:** Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης

ΈΝΩΣΗ	Asbestos - Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης		
	$K_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
MtBE	0,0006	0,0790	0,9927
TAME	0,0131	0,0447	0,9892
BENZENE	0,0096	0,0405	0,9990
TOLUENE	0,0010	0,0998	0,9954
ETHYLBENZENE	0,0004	0,0736	0,9954
m-,p-XYLENE	0,0044	0,0630	0,9973
o-XYLENE	0,0012	0,1563	0,9977
ΈΝΩΣΗ	Asbestos Cement- Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης		
	$K_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
MtBE	1,2764	0,1131	0,9944
TAME	0,9832	0,1255	0,9808
BENZENE	1,3113	0,1036	0,9905
TOLUENE	0,7711	0,0905	0,9910
ETHYLBENZENE	3,2551	0,1233	0,9977
m-,p-XYLENE	1,3476	0,3035	0,9973
o-XYLENE	3,0557	0,1157	0,9991

Στα διαγράμματα 10 & 11 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις για τα ανεπεξέργαστα δείγματα.



**Διάγραμμα 10:** Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos”.



**Διάγραμμα 11:** Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”.

Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 23, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα του αμιαντοτσιμέντου. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζει το



αιθυλοβενζόλιο και το ο-ξυλόλιο και στη συνέχεια ακολουθούν το ο-ξυλόλιο και το βενζόλιο. Επίσης, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς  $q_e$  προέκυψαν για το δείγμα του αμιαντοτσιμέντου, επιβεβαιώνοντας τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του συγκεκριμένου δείγματος σε σχέση με τον ανεπεξέργαστο αμίαντο για τις εξεταζόμενες ενώσεις.

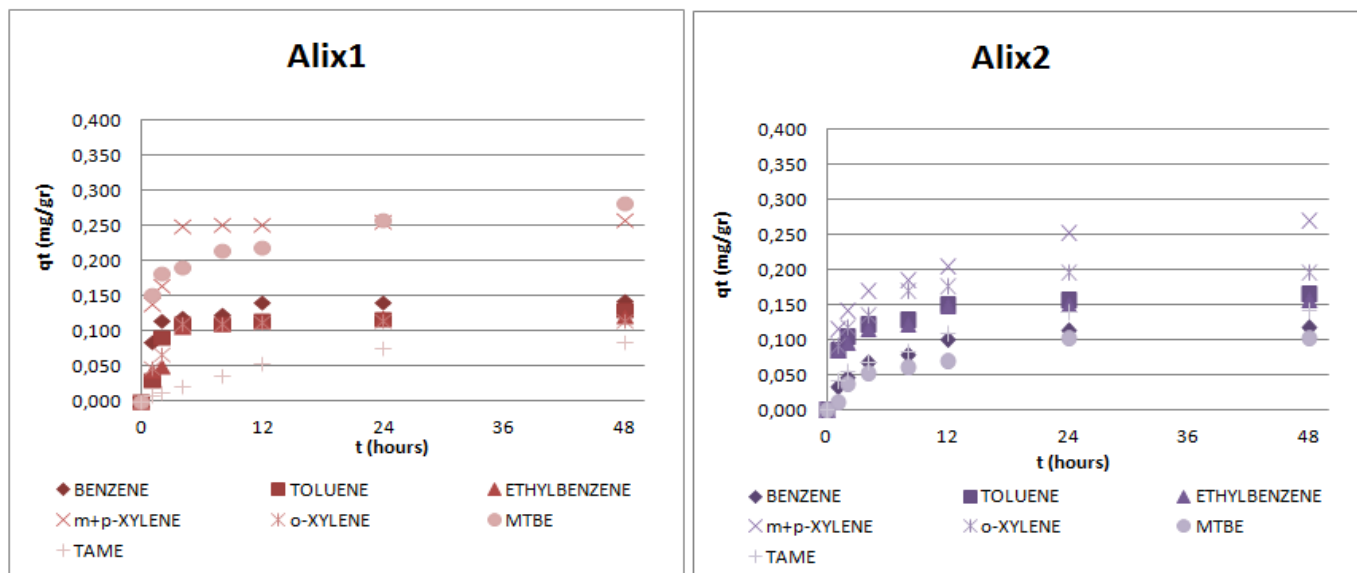
### 6.5.2 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιάντου με HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Στον πίνακα 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων (mg/L) των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για τα δείγματα του χρυσοτιλικού αμιάντου που επεξεργάστηκαν υδροθερμικά με υδροχλωρικό οξύ (Alix 1) και θειικό οξύ (Alix 2) συγκέντρωσης 2,5N για 6 ώρες στους 80° C.

**Πίνακας 24 :** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/L) για τα επεξεργασμένα δείγματα αμιάντου “Alix1” και “Alix 2”.

<b>Alix 1 - Αμίαντος επεξεργασμένος με HCl 2,5 N για 6hr στους 80°C Χρόνος ανάδευσης(hr)</b>	<b>BENZENE</b>	<b>TOLUENE</b>	<b>ETHYLBENZENE</b>	<b>m+p- XYLENE</b>	<b>o- XYLENE</b>	<b>MTBE</b>	<b>TAME</b>
<b>0</b>	6,4220	4,6080	4,8320	10,8450	5,9260	11,9380	6,6550
<b>2</b>	5,3610	4,2240	4,2970	9,1070	5,3270	10,0490	6,5560
<b>4</b>	4,9810	3,4660	4,2240	8,7840	5,0980	9,6550	6,4990
<b>6</b>	4,9340	3,2310	3,5200	7,7240	4,5410	9,5550	6,3940
<b>8</b>	4,8840	3,2170	3,4450	7,7090	4,5340	9,2650	6,2040
<b>12</b>	4,6710	3,1620	3,3880	7,6880	4,5130	9,1950	5,9750
<b>24</b>	4,6570	3,1520	3,3450	7,6430	4,5000	8,7250	5,7020
<b>48</b>	4,6460	2,9780	3,3200	7,6203	4,4910	8,4250	5,6140
<b>Alix 2 - Αμίαντος επεξεργασμένος με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 N για 6hr στους 80°C Χρόνος ανάδευσης(hr)</b>	<b>BENZENE</b>	<b>TOLUENE</b>	<b>ETHYLBENZENE</b>	<b>m+p- XYLENE</b>	<b>o- XYLENE</b>	<b>MTBE</b>	<b>TAME</b>
<b>0</b>	5,1540	5,7760	5,2970	10,8800	6,0560	8,7680	5,8250
<b>2</b>	4,7420	4,7170	4,2350	9,4390	4,8950	8,6380	5,2950
<b>4</b>	4,5660	4,4690	4,1030	9,0950	4,5800	8,2920	5,1360
<b>6</b>	4,3170	4,2560	3,8510	8,7480	4,3590	8,1140	4,9640
<b>8</b>	4,1750	4,1760	3,7600	8,5510	3,9320	8,0100	4,7960
<b>12</b>	3,9050	3,8890	3,4500	8,3160	3,8430	7,8820	4,4560
<b>24</b>	3,7210	3,8100	3,4200	7,7280	3,5940	7,4960	4,0690
<b>48</b>	3,6770	3,7020	3,3470	7,5100	3,5935	7,4920	4,0532

Η προσροφημένη ποσότητα του μίγματος των προσροφούμενων ουσιών ανά μονάδα μάζας του αντίστοιχου προσροφητικού υλικού (mg/g) συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο διάγραμμα 12.



**Διάγραμμα 12:** Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα Alix 1 και Alix 2.

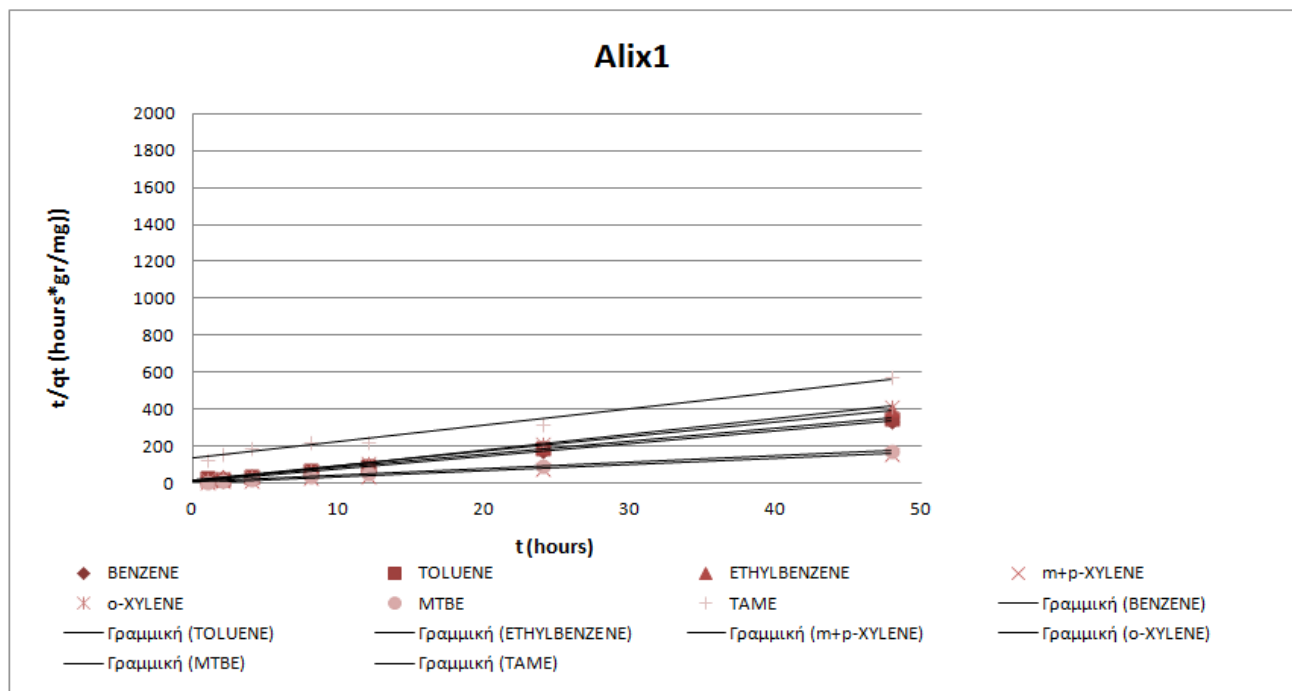
Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων προκύπτει, επίσης, πως ο χρόνος ισορροπίας για την προσρόφηση του μίγματος των ρύπων ανέρχεται σε 24 ώρες. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τα αμιαντούχα απόβλητα στο κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσιάζονται στον πίνακα 25 που παρουσίασε ικανοποιητικούς συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ . Συγκεκριμένα, για το δείγμα με την κωδική ονομασία Alix 1, η γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων για το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης κυμαίνεται από 0,9897 έως 0,9998, επιβεβαιώνοντας ότι το ρυθμιστικό βήμα είναι η χημική προσρόφηση. Αντίστοιχα, για το δείγμα με την κωδική ονομασία Alix 2, οι τιμές για το δεδομένο μοντέλο κυμαίνονται από 0,9738 έως 0,9990, προσεγγίζοντας τη μονάδα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 25, οι τιμές της σταθεράς  $q_e$  που προέκυψαν για τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα του χρυσοτιλικού αμιάντου, τόσο με υδροχλωρικό όσο και με θειικό είναι μεγαλύτερες από αυτές του ανεπεξέργαστου, επιβεβαιώνοντας τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα των επεξεργασμένων δειγμάτων, για τις εξεταζόμενες ενώσεις, λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειάς τους.

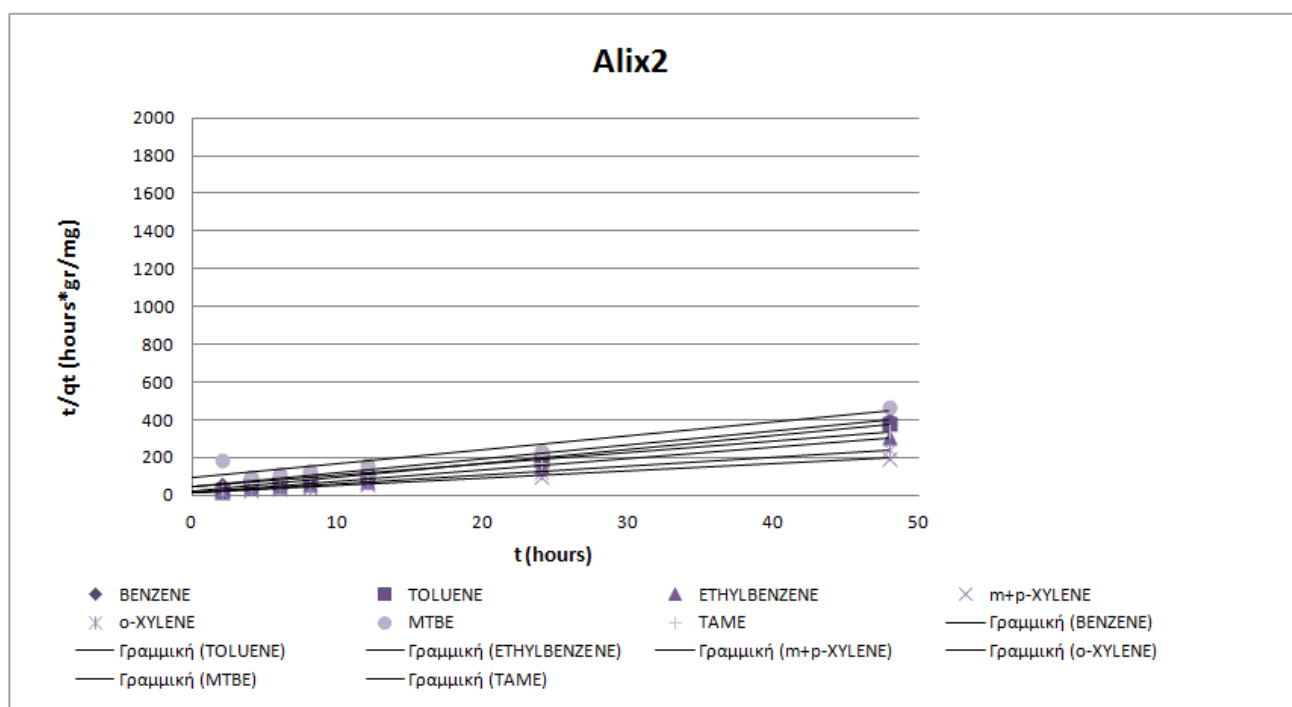
**Πίνακας 25:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Alix 1 και Alix 2 στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

ΈΝΩΣΗ	Alix 1 - Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης		
	$K_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
MtBE	0,0391	0,1445	0,9959
TAME	0,0008	0,1413	0,9897
BENZENE	0,0279	0,1260	0,9996
TOLUENE	0,0119	0,3095	0,9969
ETHYLBENZENE	0,0097	0,1174	0,9977
m-,p-XYLENE	0,1481	0,2885	0,9998
o-XYLENE	0,0163	0,1122	0,9991
ΈΝΩΣΗ	Alix 2 - Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης		
	$K_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
MtBE	0,0015	0,1364	0,9738
TAME	0,0039	0,1659	0,9907
BENZENE	0,0031	0,1351	0,9944
TOLUENE	0,0063	0,1353	0,9966
ETHYLBENZENE	0,0119	0,1637	0,9990
m-,p-XYLENE	0,0229	0,2619	0,9986
o-XYLENE	0,0176	0,2094	0,9983

Στα διαγράμματα 13 & 14 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις για τα επεξεργασμένα δείγματα του χρυσοτιλικού αμιάντου, Alix 1 και Alix 2.



**Διάγραμμα 13:** Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”.



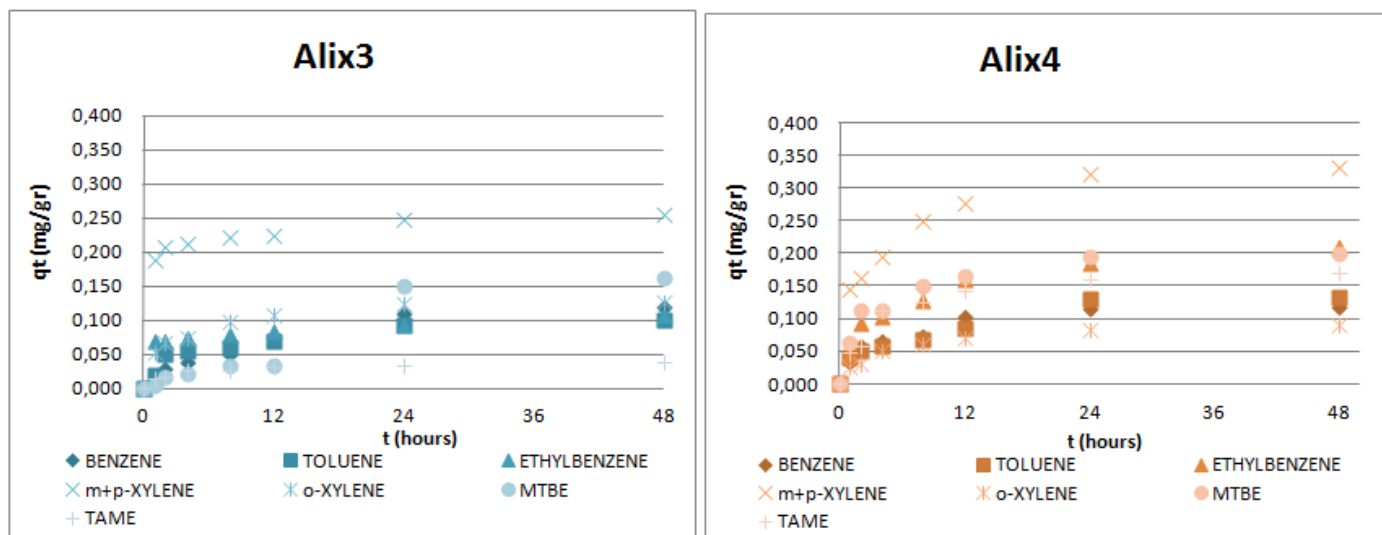
**Διάγραμμα 14:** Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Asbestos Cement”.

### 6.5.3 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Στον πίνακα 26 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων (mg/L) των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για τα δείγματα του αμιαντοτσιμέντου που επεξεργάστηκαν υδροθερμικά με θειικό οξύ (Alix 3) και υδροχλωρικό οξύ (Alix 4) συγκέντρωσης 2,5N για 6 ώρες στους 80° C. Η προσροφημένη ποσότητα του μίγματος των προσροφούμενων ουσιών ανά μονάδα μάζας του αντίστοιχου προσροφητικού υλικού (mg/g) συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο διάγραμμα 15.

**Πίνακας 26 :** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/L) για τα επεξεργασμένα δείγματα αμιάντου “Alix 3” και “Alix 4”.

<b>Alix 3- Αμιαντοτσιμέντο επεξεργασμένο με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 N για 6hr στους 80° C Χρόνος ανάδευσης(hr)</b>	<b>BENZENE</b>	<b>TOLUENE</b>	<b>ETHYLBENZENE</b>	<b>m+p- XYLENE</b>	<b>o- XYLENE</b>	<b>MTBE</b>	<b>TAME</b>
<b>0</b>	4,3380	4,5150	4,2380	9,2830	4,8600	6,0220	4,9390
<b>2</b>	4,2720	4,2630	3,3730	6,9400	4,1970	5,9730	4,7650
<b>4</b>	3,9880	3,8930	3,3710	6,6920	4,0220	5,8080	4,7380
<b>6</b>	3,8710	3,8240	3,3290	6,6320	3,9470	5,7530	4,6250
<b>8</b>	3,7000	3,7790	3,2590	6,5110	3,6440	5,6170	4,6052
<b>12</b>	3,4230	3,6530	3,2080	6,4750	3,5270	5,6080	4,5440
<b>24</b>	3,0210	3,3550	3,0820	6,2010	3,3060	4,1370	4,5350
<b>48</b>	2,9980	3,2790	2,9080	6,0990	3,2970	4,0090	4,4630
<b>Alix 4 - Αμιαντοτσιμέντο επεξεργασμένο με HCl 2,5 N για 6hr στους 80° C Χρόνος ανάδευσης(hr)</b>	<b>BENZENE</b>	<b>TOLUENE</b>	<b>ETHYLBENZENE</b>	<b>m+p- XYLENE</b>	<b>o- XYLENE</b>	<b>MTBE</b>	<b>TAME</b>
<b>0</b>	4,6960	4,1950	4,9270	8,8210	4,5670	7,9560	5,7120
<b>2</b>	4,2690	3,6720	4,3560	7,0020	3,9370	7,1700	5,1190
<b>4</b>	3,9790	3,5540	3,7640	6,7950	3,8770	6,5600	4,9890
<b>6</b>	3,8750	3,4560	3,6350	6,3950	3,6300	6,5420	4,2900
<b>8</b>	3,7890	3,3560	3,3180	5,6890	3,4180	6,0830	4,1470
<b>12</b>	3,3960	3,1430	2,9160	5,3590	3,2270	5,9020	3,9360
<b>24</b>	3,2526	2,5820	2,6181	4,8120	3,0620	5,5120	3,7170
<b>48</b>	3,1352	2,5520	2,3220	4,6920	2,9502	5,4670	3,6018



**Διάγραμμα 15:** Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα του Alix 3 και του Alix 4.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τα δείγματα με τις κωδικές ονομασίες, Alix 3 και Alix 4, στο κινητικό μοντέλο παρουσιάζονται στον πίνακα 27.

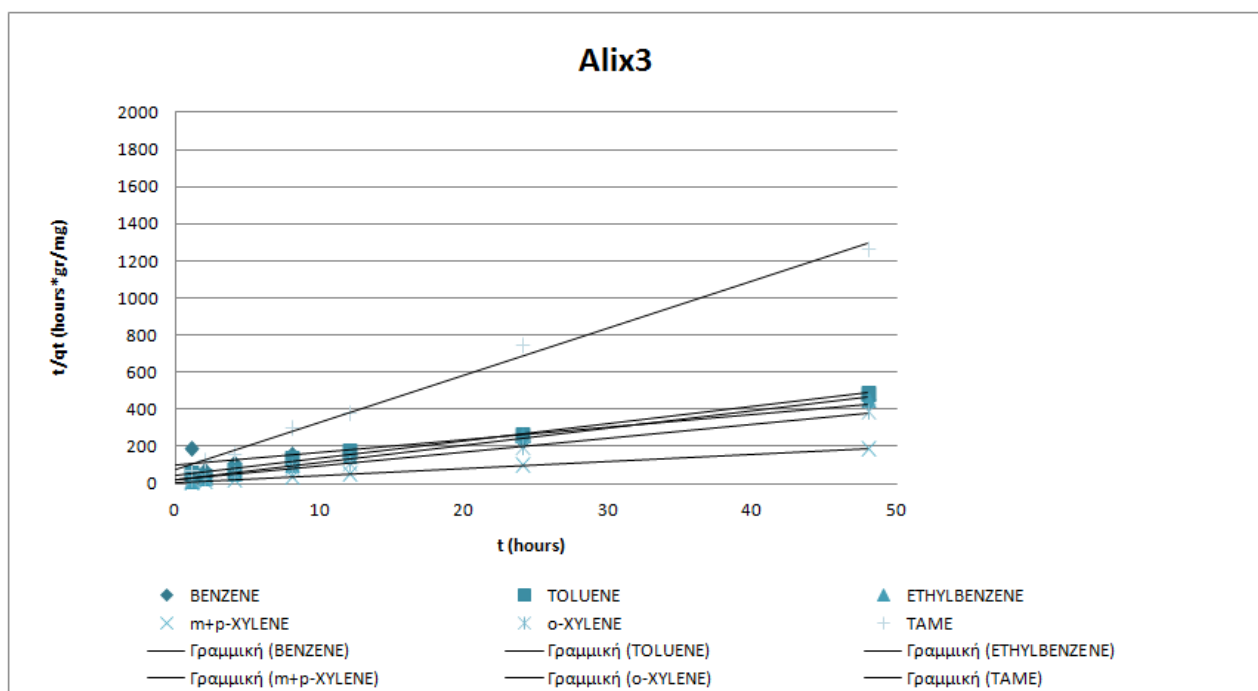
Παρατηρούμε ότι το μοντέλο κινητικής που περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα Alix 4 είναι το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης, ενώ για το δείγμα Alix 3 η κινητική περιγράφεται ως επί των πλείστων με το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης και μόνο για το ρύπο MtBE το κινητικό μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης μας παρέχει πιο ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0,9809$ ). Ακόμη, το δείγμα Alix 4 παρουσιάζει υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης που επιβεβαιώνει και τη μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης ρύπων από το δείγμα Alix 3.

**Πίνακας 27:** Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων Alix 3 και Alix 4 στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης και ψευδο-πρώτης τάξης.

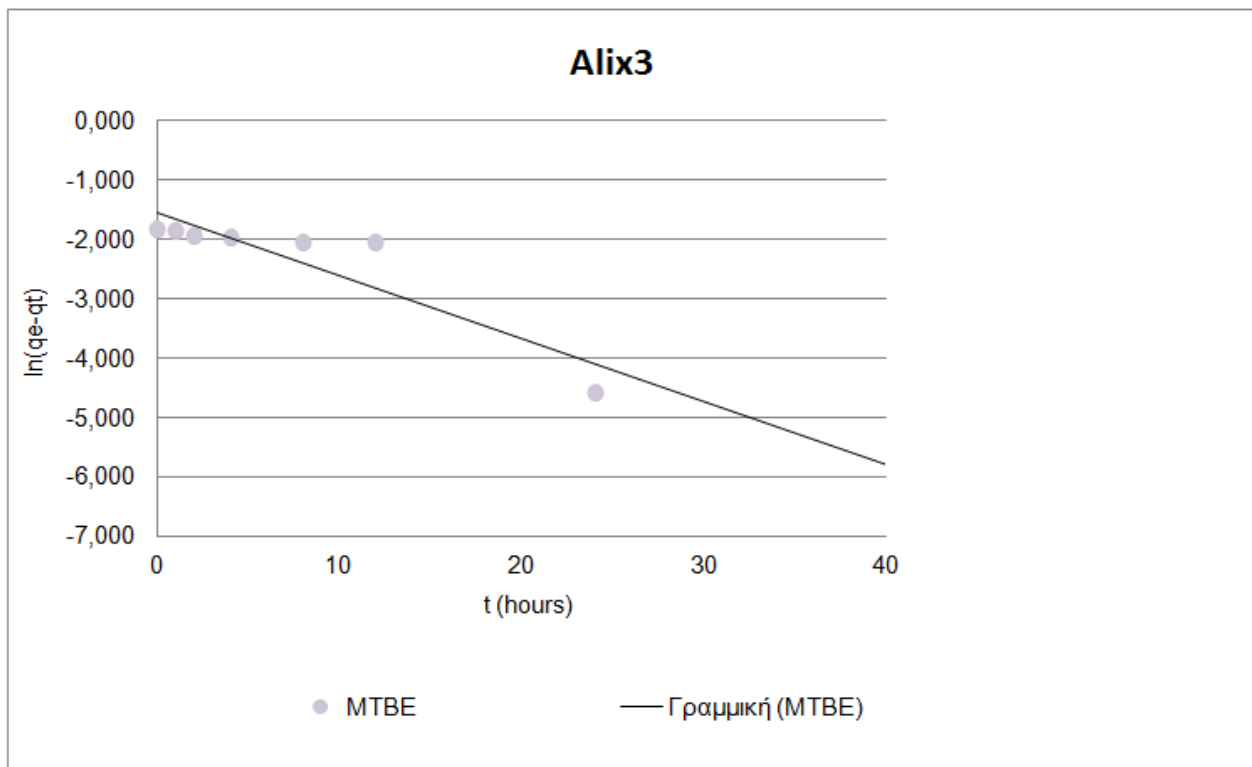
ΕΝΩΣΗ	Alix 3 - Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης		
	$K_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
TAME	0,0005	0,0395	0,9945
BENZENE	0,0015	0,1467	0,9681
TOLUENE	0,0026	0,1075	0,9912
ETHYLBENZENE	0,0053	0,1082	0,9927
m-,p-XYLENE	0,0713	0,2579	0,9991
o-XYLENE	0,0075	0,1316	0,9982

ΈΝΩΣΗ	Alix 3 - Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης	
	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
MtBE	0,2324	0,9809
ΈΝΩΣΗ	Alix 4 - Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης	
	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
MtBE	0,1541	0,9766
TAME	0,1160	0,9601
BENZENE	0,1029	0,9689
TOLUENE	0,1506	0,9720
ETHYLBENZENE	0,0855	0,9703
m-,p-XYLENE	0,1353	0,9833
o-XYLENE	0,1037	0,9804

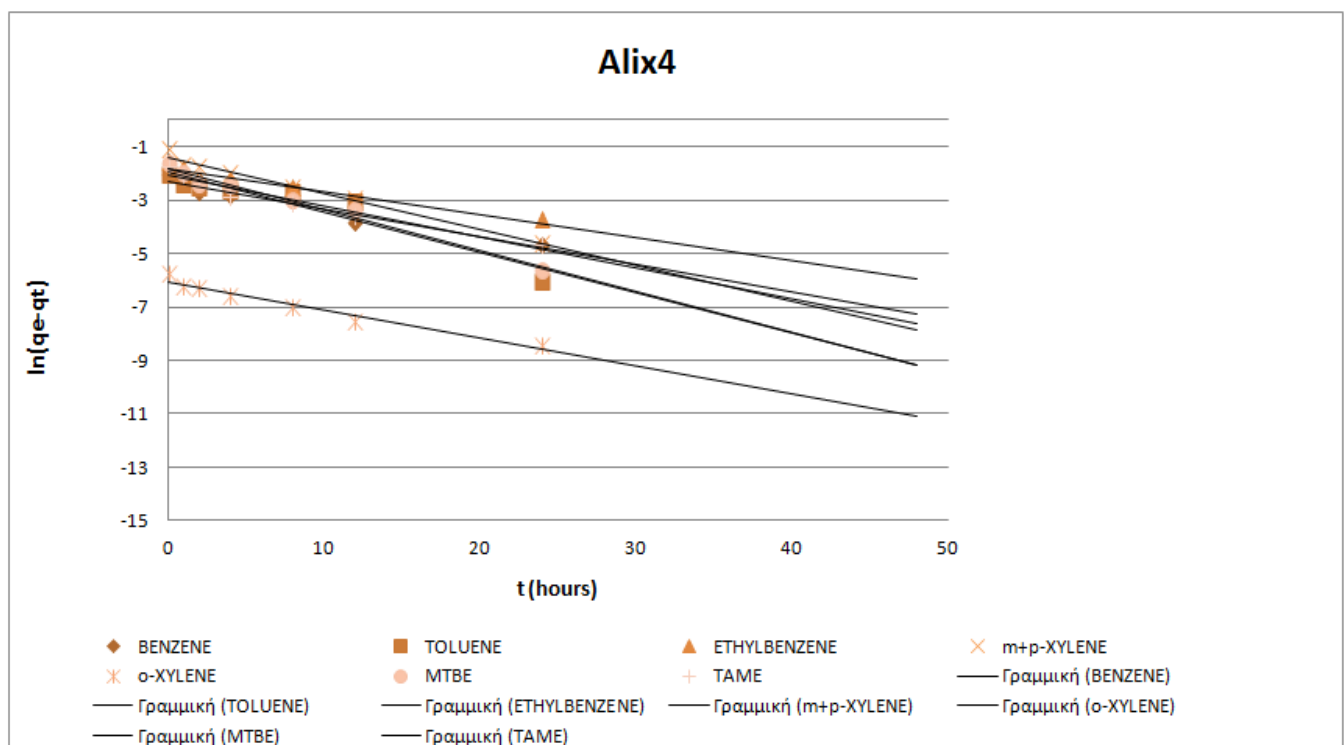
Στα διαγράμματα 16 & 17 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης και ψευδο - πρώτης τάξης για τις εξεταζόμενες ενώσεις για το δείγμα Alix3 και στο διάγραμμα 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης για το δείγμα Alix 4.



**Διάγραμμα 16:** Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Alix3”.



**Διάγραμμα 17:** Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για τον εξεταζόμενο ρύπο MtBE για το δείγμα “Alix3”.



**Διάγραμμα 18:** Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα “Alix4”.



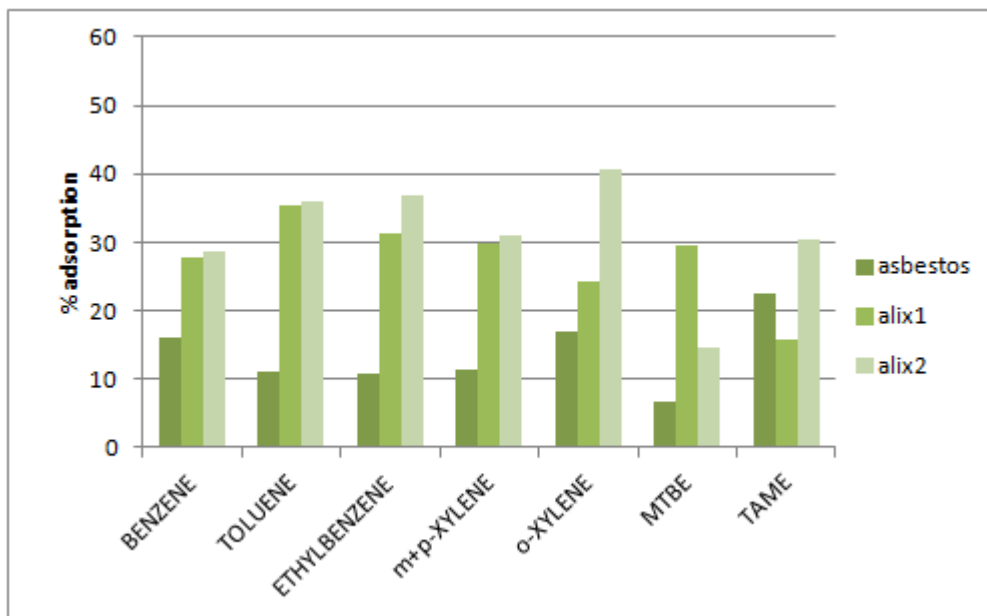
## 6.6 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων κινητικής της προσρόφησης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων των ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων υδροθερμικά με πρόσθετα παρατηρείται ότι για τους χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 24 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει ισορροπία της προσρόφησης με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή. Διαπιστώνεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία είναι 24 ώρες.

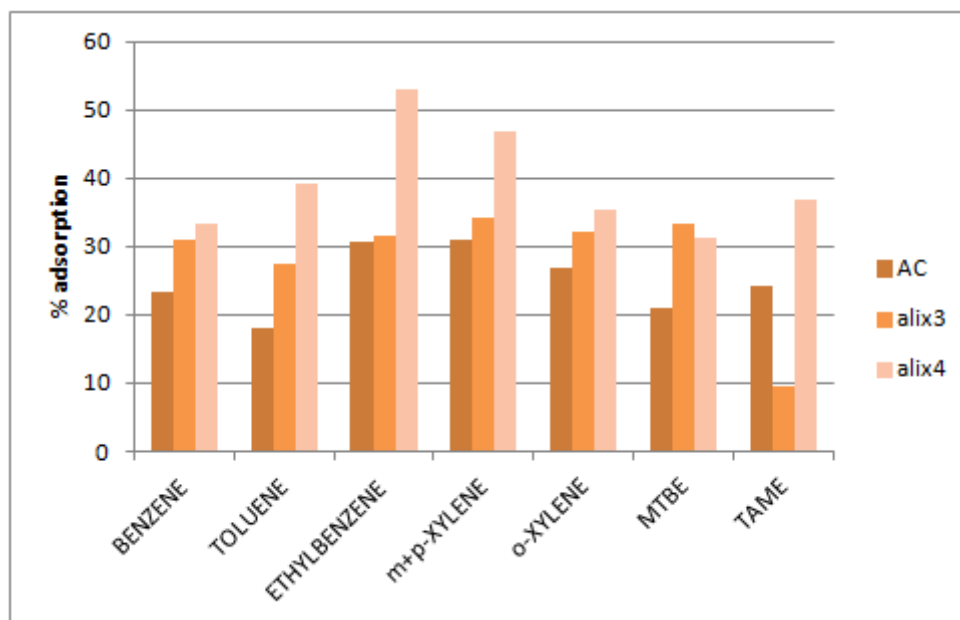
Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής μπορεί να λάβει χώρα και μία πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων. Προκύπτει λοιπόν ότι τόσο ο καθαρός χρυσοτιλικός αμιάντος (asbestos), όσο και το αμιαντοτσιμέντο (AC), παρουσιάζουν μειωμένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα επεξεργασμένα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων. Επομένως, η υδροθερμική επεξεργασία με οξέα των αποβλήτων αμιάντου βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα των υλικών, επιταχύνοντας παράλληλα σε ορισμένες περιπτώσεις την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου, επεξεργασμένο με υδροχλωρικό οξύ (Alix 1), εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του μίγματος των ρύπων BTEX και MtBE και το αντίστοιχο δείγμα που έχει επεξεργαστεί με θειικό οξύ (Alix 2) παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του ρύπου TAME από τα υδατικά διαλύματα. Ακόμη, το επεξεργασμένο αμιαντοτσιμέντο με υδροχλωρικό οξύ (Alix 4) παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων και ιδιαίτερα των ενώσεων BTEX (Διάγραμμα 19 & 20). Όσον αφορά στην τελική απομάκρυνση κάθε ένωσης από το υδατικό διάλυμα, τα υψηλότερα ποσοστά καταγράφηκαν για το δείγμα Alix 2 (~ 40% για το p-ξυλόλιο έως ~ 35% για το αιθυλοβενζόλιο) και για το δείγμα Alix 4 (~ 52% για το αιθυλοβενζόλιο και 47% για

m-,p- ξυλόλιο). Τα δείγματα Alix 1 και Alix 3 παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των δειγμάτων Alix 2 και Alix 4 ( $380,60 \text{ m}^2/\text{g}$  και  $367,92 \text{ m}^2/\text{g}$ , αντίστοιχα).



**Διάγραμμα 19 :** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσουλιτικού αμιάντου.



**Διάγραμμα 20 :** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντοσιμμέντου.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρουσιάστηκε να είναι γενικά σταθερή και φθίνουσα ως εξής: BTEX -> MTBE -> TAME. Στην περίπτωση των δειγμάτων Alix 2 και Alix 4 το MTBE κατατάχθηκε τελευταίο στην προαναφερόμενη σειρά. Η συγκεκριμένη κατάταξη εν γένει συμφωνεί με την σειρά κατάταξης των συγκεκριμένων ενώσεων ως προς τη διαλυτότητά τους στο νερό, τη σταθερά του νόμου του Henry και τους συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού και στον οργανικό άνθρακα (Πίνακας 28). Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών που ακολουθεί παρόμοια σειρά, με εξαίρεση τις τιμές ο-ξυλολίου και τολουολίου, οι οποίες διαφέρουν ελάχιστα. Η υδροφοβικότητα της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του  $\log K_{ow}$ , τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία.

**Πίνακας 28:** Ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων

	Αιθυλοβενζόλιο	ο-ξυλόλιο	Τολουόλιο	Βενζόλιο	MtBE	TAME
<b>Διαλυτότητα (g/L ,25° C)</b>	0,15	0,175	0,53	1,79	45,00	10,71
<b>Μοριακό Βάρος (g/mol)</b>	106,67	106,16	92,14	78,1121	88,15	102,18
<b>Κατανομή οκτανόλης-νερού <math>\log K_{ow}</math> -20°C</b>	3,15	2,77	2,69	2,13	1,059	-

Από τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων σε κάθε ένα από τα αναφερόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης, προέκυψε ότι το κινητικό μοντέλο του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα)  $R^2$  και θεωρήθηκε ότι περιέγραφε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας ότι ο μηχανισμός προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων είναι μια χημική διαδικασία (Ho et al., 1999). Μόνο για το δείγμα Alix 4 η κινητική της προσρόφησης περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται συχνά ότι αυτό το κινητικό μοντέλο περιγράφει

ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για το πρώτο στάδιο της προσρόφησης (Μπέλεση Β. κ.α., 2010). Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων των κινητικών μοντέλων υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφούμενη ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  με τιμές που κυμαίνονται από 96,01 – 99,98%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια πολύ καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με τα προτεινόμενα μοντέλα για κάθε ρύπο και για κάθε προσροφητικό υλικό σε αντίθεση με τα άλλα μοντέλα.

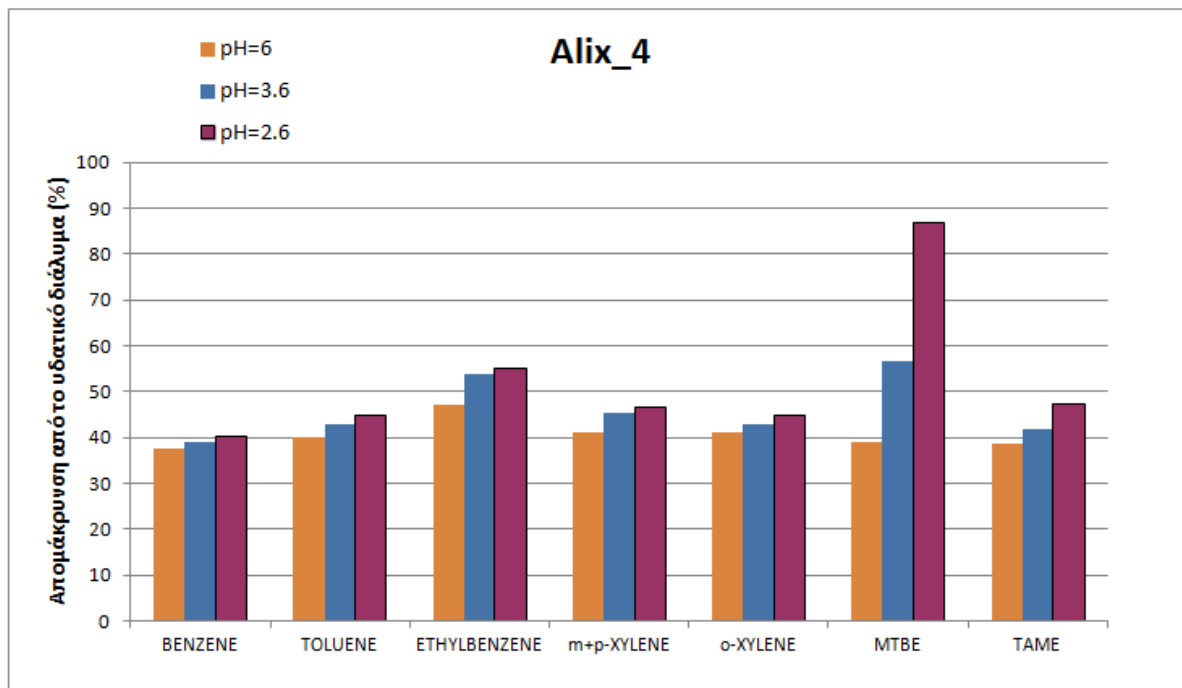
### **6.7 Επίδραση του pH του διαλύματος στην προσρόφηση**

Το δείγμα του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου το οποίο παρουσίασε την ικανοποιητικότερη προσρόφηση των εξεταζόμενων ρύπων σε σχέση με τα άλλα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της επίδρασης του pH της μήτρας των πειραμάτων του διαλείποντος έργου. Η τιμή του pH του υδατικού διαλύματος, δηλαδή υπερκάθαρο νερό και μίγμα ρύπων, ανέρχεται στην τιμή 6,0. Με χρήση υδροχλωρικού οξέος (HCl) ή υπεροξειδίου του νατρίου (NaOH) προσαρμόστηκε το pH του υδατικού διαλύματος σε διαφορετικές τιμές, 2,6 και 3,6.

Το σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου για το εξεταζόμενο δείγμα είναι  $pH_{ZPC} = 3,6$ . Όταν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από αυτή την τιμή τότε το προσροφητικό υλικό είναι φορτισμένο αρνητικά, ενώ όταν είναι μικρότερο είναι φορτισμένο θετικά. Είναι σημαντικό να είναι γνωστή η τιμή του μηδενικού ηλεκτρικού σημείου όταν διερευνάται η επίδραση του pH στην ικανότητα της προσρόφησης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσρόφησης σε διαφορετικό pH, παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης σε συνθήκες pH ίσες ή χαμηλότερες από το σημείο του μηδενικού φορτίου του δείγματος Alix 4, για όλους τους πετρελαϊκούς ρύπους και ιδιαίτερα για την ένωση MtBE. Το γεγονός αυτό, ενδεχομένως να οφείλεται στην πολική φύση του μορίου και για αυτό το λόγο η μέγιστη απομάκρυνση του συγκεκριμένου ρύπου από το υδατικό διάλυμα πραγματοποιείται σε pH μικρότερο από το  $pH_{ZPC}$ .

Η μέγιστη αυτή απομάκρυνση σε αυτές τις συνθήκες διαλύματος ανέρχεται στο 88% και χαρακτηρίζεται ικανοποιητική σε σχέση με την υποδιπλάσια τιμή που παρουσίασε η απομάκρυνσή του συγκεκριμένου ρύπου στα πειράματα κινητικής της προσρόφησης χωρίς ρύθμιση του pH του διαλύματος με χρήση του υλικού Alix 4 ως προσροφητικό μέσο (Διάγραμμα 21).



**Διάγραμμα 21:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης των BTEX, MtBE και TAME με προσροφητικό υλικό Alix4 σε διαφορετικά pH υδατικού διαλύματος.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, η προσρόφηση του πολικού μορίου της ένωσης MtBE μειώνεται ραγδαία με την αύξηση του pH του διαλύματος (Lu et al., 2008) και η μέγιστη τιμή μπορεί να επιτευχθεί σε ένα αρκετά όξινο περιβάλλον κάτω από 4,0 (Ghadiri S.K. et al., 2010). Επίσης, μελετώντας τη συμπεριφορά του ρύπου BTEX, διαπιστώνεται πως με τη μείωση του pH, η ικανότητα απομάκρυνσής του από το υδατικό διάλυμα αυξάνεται ελάχιστα, γεγονός που τεκμηριώνεται και από βιβλιογραφικές αναφορές. Από τη μελέτη της προσρόφησης του ρύπου BTEX σε επιφανειακά τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο, συμπεραίνεται πως η ικανότητα της απομάκρυνσης από υδατικό διάλυμα μειώθηκε από 95% σε 85% με την αύξηση του pH από 3,0 σε 10,0 και μειώθηκε ραγδαία όταν η τιμή του pH ξεπέρασε το 10,0 (Torabian et al., 2010). Σύμφωνα με τη μελέτη, το ασθενές θετικό φορτίο που παρουσιάζουν οι ενώσεις του BTEX, λόγω της μη πολικότητάς τους, αυξάνεται σε

χαμηλότερα pHs. Σε αντίθετη περίπτωση το φορτίο τους μειώνεται, ακολουθώντας γραμμική συσχέτιση, καθώς το pH αυξάνεται από 4 σε 10.

## **6.8 Αποτελέσματα ισορροπίας της προσρόφησης**

Από τα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα αμιαντούχα απόβλητα, το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου επεξεργασμένου με θειικό οξύ, Alix 2 και το δείγμα του αμιαντοτσιμέντου επεξεργασμένου με υδροχλωρικό οξύ Alix 4, εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού μέσου. Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης (24h), ο όγκος του διαλύματος (40mL), η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων (20° C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων, ενώ μεταβαλλόταν η δόση του προσροφητικού υλικού (0, 0,25, 0,5, 1, 1,5 και 2g).

Κύριος σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας αποτέλεσε η δημιουργία των ισόθερμων καμπύλων προσρόφησης για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα προσροφητικά υλικά. Μέσω των ισόθερμων καμπύλων έχει εκτιμηθεί η καλύτερη δυνατή δόση του προσροφητικού υλικού για την ικανοποιητική απομάκρυνση του μίγματος των πετρελαϊκών ρύπων, η μέγιστη ποσότητα που ήταν σε θέση να προσροφηθεί για τα δεδομένα της αρχικής συγκέντρωσης και η σύγκριση του τρόπου προσρόφησης με τα γνωστά μοντέλα ισόθερμων Freundlich, Langmuir και Henry.

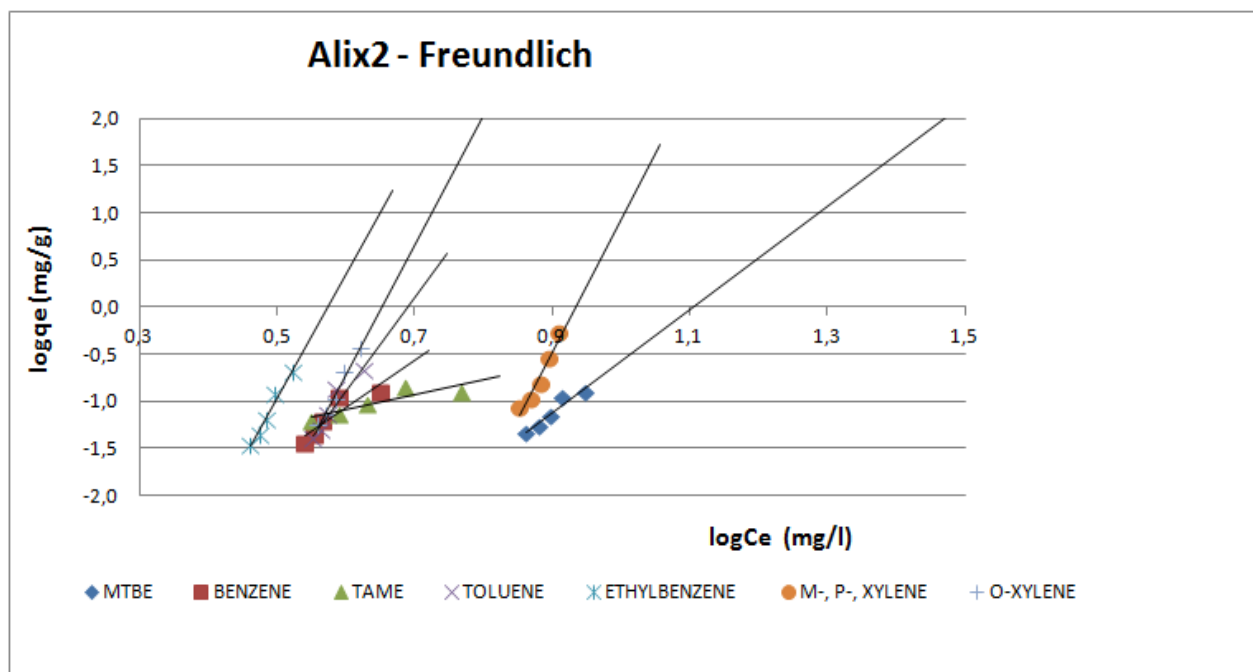
Στον πίνακα 29 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών (mg/L) συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού σε g για τα υδροθερμικά δείγματα αμιάντου (Alix 2) και αμιαντοτσιμέντου (Alix 4). Επίσης, τα αποτελέσματα ως προς την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο της ισόθερμης, παρουσιάζονται γραφικά στα διαγράμματα 22 & 23 για τις εξεταζόμενες ενώσεις για τα δύο επεξεργασμένα δείγματα, αντίστοιχα.

**Πίνακας 29:** Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για τα δείγματα Alix 2 και Alix 4 (Συγκεντρώσεις σε mg/L).

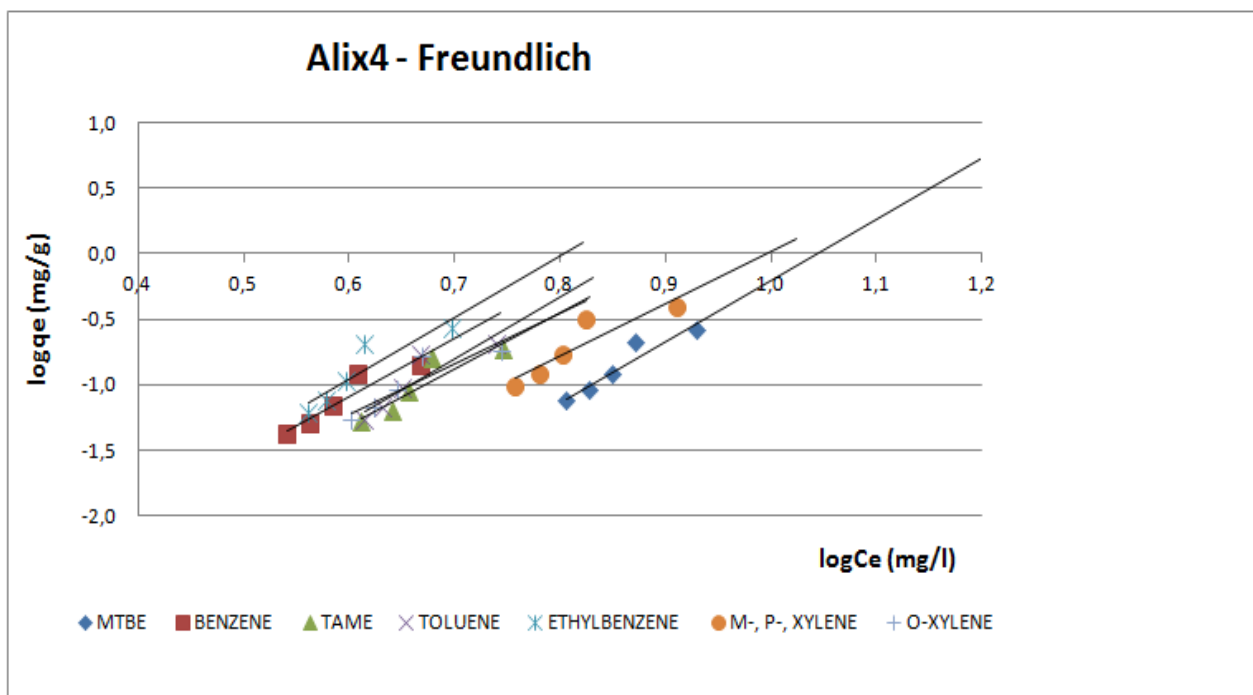
Χρυσοτιλικός αμίαντος επεξεργασμένος με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Alix 2 Ποσότητα προσροφητικού υλικού (g)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,6184	6,8720	6,7319	10,8680	6,7720	10,2408	6,8110
0,25	4,6783	5,4712	4,9803	8,1931	5,3671	8,6254	5,6085
0,50	3,8900	4,1540	3,6120	6,0020	4,3430	7,2100	4,2470
1	3,6566	3,9463	3,4314	5,6419	4,0824	6,7774	3,9922
1,5	3,4372	3,7490	3,2598	5,3034	3,8375	6,3708	3,7526
2	3,2310	3,5615	3,0668	4,9852	3,6072	5,9885	3,5275
Αμιαντοτσιμέντο επεξεργασμένο με HCl - Alix 4 Ποσότητα προσροφητικού υλικού (g)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,2600	5,5820	4,6420	11,4220	6,5250	9,6270	6,6640
0,25	4,3710	4,2920	3,3020	8,1700	4,1760	8,7020	5,3140
0,50	3,8990	3,8600	3,1410	7,8670	3,9670	8,2370	4,8670
1	3,6950	3,7040	3,0170	7,5110	3,8480	7,9080	4,5130
1,5	3,5840	3,5700	2,8970	7,4020	3,7330	7,5910	4,3190
2	3,4770	3,5590	2,7770	7,1060	3,6210	7,2880	4,2620

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου προέκυψε ότι το ισόθερμο μοντέλο του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα)  $R^2$  και θεωρήθηκε ότι περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση ήταν εκείνο του Freundlich. Για το δείγμα Alix 4, οι συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ , που προέκυψαν, δεν μπορούν να θεωρηθούν ικανοποιητικοί, ιδιαίτερα για τις ενώσεις τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (o-), καθώς είναι μικρότερες από  $\sim 0,90$ . Ως εκ τούτου, η υιοθέτηση της ισόθερμης Freundlich, που προέκυψε, θα πρέπει να γίνει με επιφύλαξη και έχοντας υπόψη ότι αναμένεται να επιφέρει σημαντικό σφάλμα / απόκλιση από τις πειραματικά προσδιορισθείσες τιμές. Αντιθέτως, οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  για το δείγμα Alix 4 είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές (μεγαλύτερες 0,85). Όπως φαίνεται στον πίνακα 30, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς  $1/n$  κατεγράφησαν για το δείγμα Alix 2 και ειδικότερα για τους ρύπους, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια.

Γενικά, η τιμή της σταθεράς  $1/n$  ήταν μεγαλύτερη της μονάδας, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του συντελεστή  $K_F$  τόσο πιο μεγάλη είναι η ισχύς του δεσμού προσρόφησης (Μπελέση Β., 2010).



**Διάγραμμα 22:** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα Alix 2- υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσोटίλης με  $H_2SO_4$ .



**Διάγραμμα 23:** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα Alix 4- υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιαντοτσιμέντο με  $HCl$ .

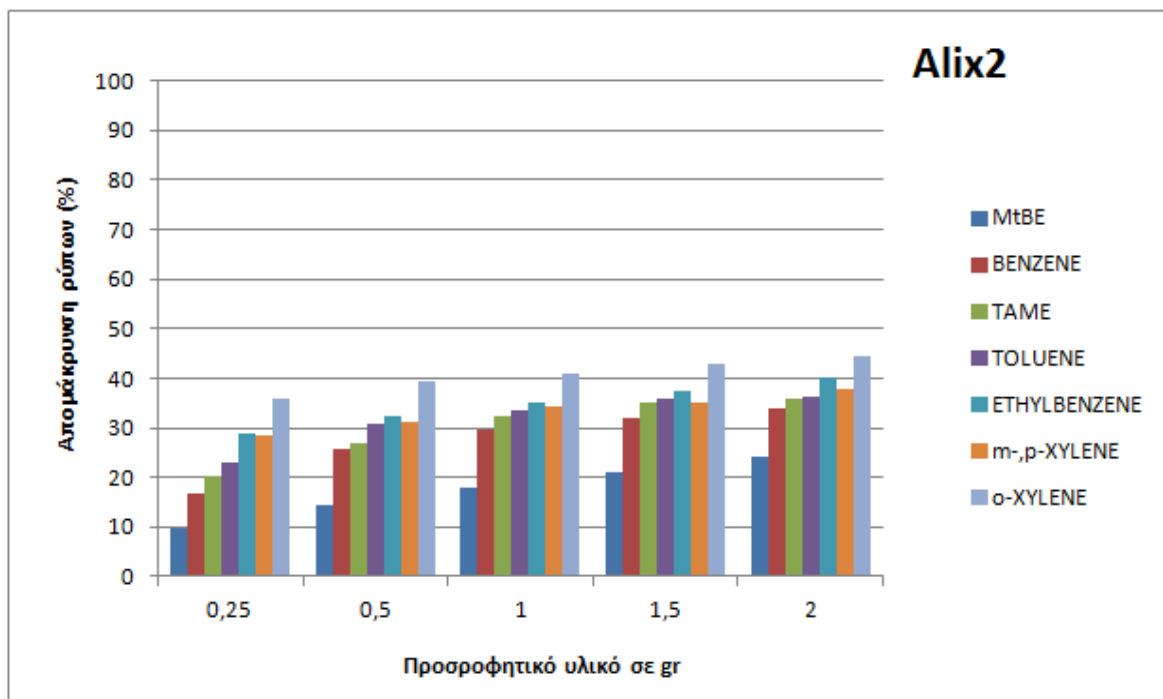


**Πίνακας 30:** Υπολογισμός συντελεστών της ισόθερμης Freundlich για τα εξεταζόμενα δείγματα για όλους τους ρύπους.

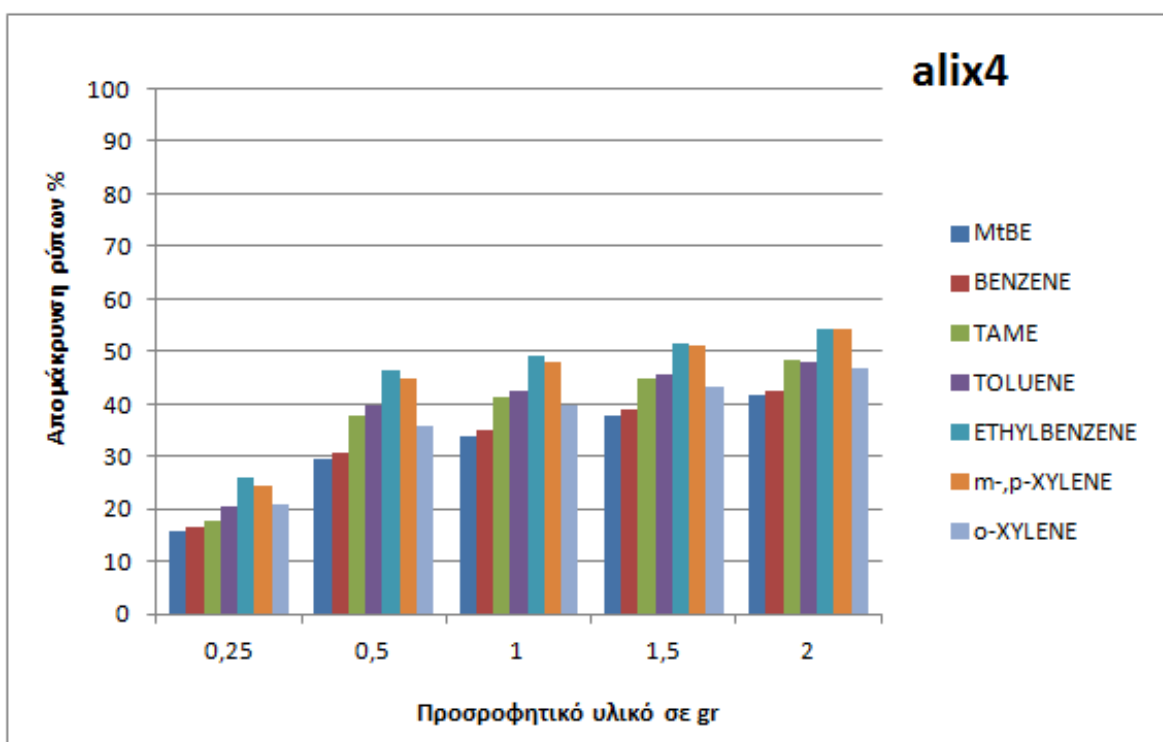
ΈΝΩΣΗ	Alix 2 - Μοντέλο Freundlich		
	$K_F[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n]$	$1/n$	$R^2$
MtBE	8,7740E-07	5,4758	0,9224
TAME	8,7600E-03	1,609	0,8980
BENZENE	8,0297E-05	5,0313	0,8540
TOLUENE	1,6136E-07	9,8544	0,9121
ETHYLBENZENE	2,5136E-08	13,263	0,9702
m-,p-XYLENE	9,3972E-14	13,941	0,9338
o-XYLENE	1,1275E-09	13,726	0,9823
ΈΝΩΣΗ	Alix 4 - Μοντέλο Freundlich		
	$K_F[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n]$	$1/n$	$R^2$
MtBE	1,3189E-05	4,6789	0,9041
TAME	1,3052E-04	4,2991	0,8399
BENZENE	1,6657E-04	4,4743	0,8862
TOLUENE	7,3824E-05	4,7545	0,8178
ETHYLBENZENE	1,6214E-04	4,7133	0,8205
m-,p-XYLENE	1,0000E-04	4,0173	0,8380
o-XYLENE	2,8255E-04	3,8699	0,8220

## 6.8 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων ισορροπίας της προσρόφησης

Από τα διαγράμματα 24 και 25 της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των εξεταζόμενων ρύπων είναι φανερό ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφούμενης ουσίας. Επιπροσθέτως, με χρήση ίδιας ποσότητας σε g του προσροφητικού υλικού Alix 4 επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα με σχέση με το Alix 2. Τέλος, συμπεραίνουμε ότι η ποσότητα 1g προσροφητικού υλικού επαρκεί για να επιτευχθεί προσεγγιστικά το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης των ρύπων διότι, διπλάσια ποσότητα προσροφητή δεν εμφανίζεται μεγαλύτερη απορρόφησή τους.



**Διάγραμμα 24:** Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού Alix 2.



**Διάγραμμα 25:** Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού Alix 4.

### Συμπεράσματα

---

#### 7.1. Συμπεράσματα - Συζήτηση

**Σ**την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εργασία ερευνήθηκε η επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων, καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, με υδροθερμική επεξεργασία παρουσία υδροχλωρικού και θεικού οξέος. Στόχος ήταν η παραγωγή ενός μη επικίνδυνου υλικού το οποίο στη συνέχεια εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων. Το μίγμα των εξεταζόμενων ρύπων αποτελούνταν από βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια, μέθυλο τριτοταγή βουτυλαιθέρα (methyl tert-butyl ether - MTBE) και τριτοταγή άμυλο μεθυλαιθέρα (tert-amyl methyl ether – TAME).

Η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση οξέων κανονικότητας 2,5N, είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της δομής των υλικών και την πλήρη αποσύνθεση των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου σε θερμοκρασία 80°C, σε χρόνο επεξεργασίας 6 ωρών. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες. Η επεξεργασία του χρυσοτίλη με HCl επέφερε ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου (MLD) 94,60%, μείωση της κρυσταλλικότητας κατά 84,88% και αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 16,4 σε 241,40 g/m<sup>2</sup>. Παρόμοια αποτελέσματα επέφερε η επεξεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MLD = 95,2%, μείωση κρυσταλλικότητας κατά 87,10% και αύξηση ειδικής επιφάνειας από 16,4 σε 380,60 g/m<sup>2</sup>. Για το αμιαντοτσιμέντο, η επεξεργασία είχε σαν αποτέλεσμα την ίδια τάση στην μεταβολή της κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας και στο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου. Τα επεξεργασμένα δείγματα αμιαντοτσιμέντου με υδροχλωρικό και

θειικό παρουσίασαν ειδική επιφάνεια από 10,09 σε 86,29 και 367,92 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα.

Έπειτα, ακολούθησε η μελέτη επαναχρησιμοποίησης των προϊόντων της υδροθερμικής επεξεργασίας καθώς χαρακτηρίστηκαν πλέον μη επικίνδυνα. Λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, ερευνήθηκε η δυνατότητα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων στο επεξεργασμένο μη επικίνδυνο υλικό. Για αυτό το λόγο, διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου, κινητικής της προσρόφησης και ισορροπίας της προσρόφησης σε διαφορετικά pH για τη διαπίστωση των βέλτιστων συνθηκών.

Από τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης, συμπεραίνουμε ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας ανέρχεται σε 24 ώρες. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης για τα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο διασωματιακό μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα την προσρόφηση των ρύπων υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, εκτός από το επεξεργασμένο δείγμα του αμιαντοτσιμέντου με υδροχλωρικό οξύ που το μοντέλο της ψευδοπρώτης τάξης περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα με μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης.

Από τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης συμπεραίνουμε ότι αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφούμενης ουσίας. Επίσης, τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης για τα δείγματα με την καλύτερη προσροφητική ικανότητα, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα ισόθερων Freundlich, Langmuir και Henry. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX, MtBE και TAME και στα δύο δείγματα, υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Επιπλέον, η μελέτη επιβεβαίωσε πως οι συνθήκες με pH χαμηλότερο του pH μηδενικού φορτίου του δείγματος επιτρέπει πιο ικανοποιητική προσρόφηση των ρύπων που αναφέραμε, ειδικότερα του MtBE. Γενικότερα, αποδείχθηκε ότι ο ρύπος BTEX προσροφάται περισσότερο καθώς αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαλυτότητα που εμφανίζει, καθώς επίσης και στον υδρόφοβο χαρακτήρα της ένωσης.

## 7.2. Προτάσεις

Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής προκύπτουν προτάσεις που θα ήταν χρήσιμες για περαιτέρω έρευνα. Οι προτάσεις αυτές σχετίζονται με τη μελέτη και τη χρήση άλλων οξέων κατά την υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων ή και συνδυασμός αυτών που θα μπορούσαν να επιφέρουν σημαντικά αποτελέσματα αποτοξικοποίησης των υλικών. Επίσης, θα μπορούσε να εξεταστεί η χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων που δρουν ως καταλύτες μαζί με τα οξέα (π.χ  $\text{NH}_4\text{F}$ ) όχι μόνο για την επεξεργασία του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοτσιμέντου αλλά και για την υδροθερμική επεξεργασία άλλων αμιαντούχων υλικών.

Επίσης, όσο αφορά στην επαχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων αμιαντούχων αποβλήτων, προτίνεται η έρευνα για χρήση τους στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων ή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Επιπροσθέτως, μια επέκταση της παρούσας διεύνησης της ικανότητας απομάκρυνσης των BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα είναι και η μελέτη της επίδρασης των αρχικών συγκεντρώσεων των ρύπων και η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Τέλος, μια ενδιαφέρουσα προοπτική θα ήταν η χρήση μιγμάτων προσροφητικών υλικών (ζεόλιθος – αμιαντούχα απόβλητα - compost) για τη μελέτη της προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων καθώς και χρήση αυτών σε πειράματα συνεχούς ροής με στήλες μικρής κλίμακας.



## Διεθνής Βιβλιογραφία

1. “Methyl tertiary-Butyl Ether (MTBE) Occurrence in Iowa”, 2000, Report for the 2000 Session of the Seventy-Eighth General Assembly, Department of Natural Resources, University of Iowa.
2. Addison J., McConnell Er., 2008, “A review of carcinogenicity studies of asbestos and non-asbestos tremolite and other amphiboles”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 52, S187–S199.
3. Aivalioti M., Papoulias P., Kousaiti Ath., Gidarakos E., 2011, “Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite”, *Journal of Hazardous Materials* (Submitted).
4. Aivalioti M., Pothoulaki D., Papoulias P. , Gidarakos E., 2011, “Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite”, *Journal of Hazardous Materials* (Submitted).
5. Anastasiadou K., Axiotis D., Gidarakos E., 2010, “Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions”, *J. Hazard. Mater.* 179, pp. 926–932.
6. Anastasiadou K., Kousaiti A., Gidarakos E., 2012, “An innovating technology for the detoxification of asbestos”, 3rd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2012, 12th-14th September 2012, Greece.
7. Annesini, M.C., Gironi, F., Monticelli, B., 2000, “Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds”, *Wat.Res.*, 34, 2989-2996.
8. ATSDR, 2001, “Toxicological Profile for Asbestos”, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Services, U.S. Department of Health & Human Services, Atlanta, GA.
9. Axiotis D., Anastasiadou K., Gidarakos E., 2010, "Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions", *Journal of Hazardous Materials*, 179 pp. 926–932.
10. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., 1951, “The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms”, *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp. 373 - 380.
11. Bonneau L., Suguet H., Malard C., Pezerat H., 1984, “Studies on Surface Properties of Asbestos, I. Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles”, *Environmental Research* 41, 251-267.
12. Brody A.R., 2006, “ Occupational Disease: Asbestos Related Lung Cancer”, *Encyclopedia of Respiratory Medicine* , p. 216-226.
13. Brown T. J., Bide T., Hannis S. D., Idoine N. E., Hetherington L.E., Shaw R.A., Walters A.S., Lusty P.A.J., Kendall R., 2010, “World Mineral Production – WMP”, British Geological Survey, Natural Environment Research Council.
14. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *J. Am. Chem. Soc.* 60, pp. 309.

15. Bull S., 2007, "Asbestos - General information", Health Protection Agency, H.P.A UK, Version 1.
16. Burdett G., 2006, "Investigation of the chrysotile fibres in an asbestos cement sample, HSL/2007/11.
17. Carmody, O., Frost, R., Xi Y., Kokot, S., 2007, "Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - Implications for oil spill remediation", *J. Colloid Interf. Sci.*, 305, pp 17-24.
18. Chen D. Z., Zhang J. X., Chen J. M., 2010, "Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, Vol. 7 (2), pp 235-242.
19. Cheshire C.M., 2003, "Conversion of chrysotile asbestos to smectite", A thesis in Geoscience, Texas Tech University.
20. Choi I., Smith R.W. , 1972, " Kinetic Study of Dissolution of Asbestos Fibers in Water", *Journal of Colloid and Interface Science* 40, 2, pp. 253-261.
21. Churg A., 1994, "Deposition and clearance of chrysotile asbestos", *Annals of Occupational Hygiene*, 38 (4), p. 625-33, 424-5.
22. Cookson W.O., Musk A.W., Glancy J.J., Klerk N.H., Yin R., Mele R. Carr N.G., Armstrong B.K., Hobbs M.S, 1985, "Compensation, radiographic changes, and survival in applicants for asbestosis compensation, *British Journal of Industrial Medicine* 42, p. 461- 468.
23. Da Silva S. P., Wander Ariane P, Bisatto R., Galland G. B., 2011, " Preparation and characterization of chrysotile for use as nanofiller in Polyolefins", *Nanotechnology* 22, 105701.
24. Daifullah A.A.M, Girgis B.S., 2003, "Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX", *Colloid. Surface, A*. 214, p. 181 -193.
25. Donson R.F., Atkinson M.A.L., Levin J.L., 2003, "Asbestos fiber length as related to potential pathogenicity: A critical review", *America Journal Industrial Medicine*, Vol. 44, p. 291- 297.
26. Fujishige M., Sato R., Kuribara A., Karasawa I., Kojima A., 2006, "CaCl<sub>2</sub> addition effect and melt formation in Low – Temperature decomposition of Chrysotile with CaCO<sub>3</sub>", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114 (10), pp. 844-848.
27. Gaze R., 2006, "The physical and molecular structure of asbestos", *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 132, Issue 1.
28. Ghadiri S.K., Nabizadeh R., Mahvi A. H., Nasser S., Kazemian H., Mesdaghinia A. R., Nazmara Sh., 2010, "Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption On Surfactant Modified Natural Zeolites", *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, Vol. 7, Num. 3, pp. 241-252.
29. Gidarakos E., Anastasiadou K., Koumantakis E., Stappas N., 2008, "Investigative studies for the use of an inactive asbestos mine as a disposal site for asbestos wastes", *J. Hazard. Mater. A* 153, pp. 955-965.
30. Gidarakos, E., Anastasiadou K., 2007, "Technical Report: Asbestos Removal & Remediation Acts at the Prefecture and the Court of Law of Chania, Technical University of Crete, Chania.
31. Gualtieri A.F., Tartaglia A., 2000, "Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, pp.1409–1418.



32. Gulumian M., 2005, "An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: success and limitations", *J. Toxicol. Environ. Health Part B Crit. Rev.* 8, 6, pp. 453–483.
33. Habashi F., 2002, "Asbestos", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 1–5.
34. Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwarra M., 2006, "Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation", *J. Inorg. Organomet. P* 16, 2, pp. 155-160.
35. Heasmant L., Baldwint G., 1986, "The destruction of chrysotile asbestos using waste acids", *Waste Management & Research* 4, pp. 215-223.
36. Himmelblau D.M., 1974, "Basic principles and calculations in chemical engineering", 3rd Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, USA.
37. Ho Y.S., McKay G., 1999, *Water Res.* 33, p. 578.
38. Hostetler P.B., Christ C.L., 1968, "Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O(I): The activity-product constant of chrysotile", *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, pp. 485-497.
39. HSDB, 1998, "Hazardous Substances Data Bank", National Library of Medicine, Bethesda, MICROMEDEX, Colorado Vol. 38.
40. Hung, H., Lin, T., 2006, "Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite", *J. Hazard. Mater.*, 135, 210-217.
41. Hyatt M., MacRae N. D., Nesbitt H. W., 1982, "Chemical treatment of chrysotile asbestos in laboratory solutions", *Environment International*, Vol. 7, p. 215 - 220. (acid treatment)
42. IPCS - International Program for Chemical Safety, 1996, "Health effects of interactions arising from tobacco use and exposure to chemical, physical or biological aspects", Draft Monograph, World Health Organization, Geneva.
43. IPCS, 1998, "Environmental Health Criteria 203: Chrysotile Asbestos", World Health Organization, Geneva.
44. Kipkemboi P., 1988, "Preparation and characterization of leached asbestos materials", Department of Chemistry, Concordia University.
45. Klopprogge J.T. , 2001, "Modification of Chrysotile Surface by Organosilanes: An IR-Photoacoustic Spectroscopy Study", *J. of Colloid and Interface Sc.* 238, pp. 273–278.
46. Kousaiti A., Anastasiadou K., Aivalioti M., Gidakos E., 2011, "Use of treated asbestos waste in the adsorption of BTEX, MTBE and TAME", Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics(CEMETE) & SECOTOX Conference.
47. Kousaiti A., Anastasiadou K., Papoulias P., Aivalioti M. Gidakos E., 2010, Asbestos treated waste as an adsorption material for petroleum contaminants, 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management – CRETE 2010, 5th-8th October 2010, Greece.
48. Langer A. M., Wolff M. S., Rohl A. N. and Selikoff I. J., 1978, "Variation of properties of chrysotile asbestos subjected to milling", *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, p. 173 - 188.

49. Lemen R.A , Bingham E. , 1994, “A case study in avoiding a deadly legacy in developing countries”, *Toxicology and Industrial Health*, 1(2): 59-87.
50. Lentz C. W., 1964, “Silicate Minerals as Sources of Trimethylsilyl Silicates and Silicate Structure Analysis of Sodium Silicate Solutions”, *Inorganic Chemistry* 3, pp. 574.
51. Lin, H. S., Huang, Y.C., 1999, “Adsorption of BTEX from aqueous solution by macro reticular resins”, *Journal Hazardous Materials*, Vol. 70, pp 21-37.
52. Lu, C., Su, F., Hu, S., 2008, “Surface Modification of Carbon Nanotubes for Enhancing BTEX Adsorption from Aqueous Solution”, *Appl. Surf. Sci.*, 254: 7035 – 7041.
53. Manning C.B., Vallyathan V., Mossman B.T., 2002, “Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development”, A review, *International Immunopharmacology* 2, p. 191– 200.
54. Mao R.L.V., Kipkemboi P., Levesque P., Vaillancourt A., Denes G., 1989, Leached asbestos materials: precursors of zeolites, *Zeolites* 9, pp. 405 – 411.
55. Mao R.L.V., Nguyen T.M., Yao J., 1990, “Conversion of Ethanol in Aqueous Solution over ZSM-5 Zeolites Influence of Reaction Parameters and Catalyst Acidic Properties as Studied by Ammonia TPD Technique”, *Applied Catalysis* Vol. 61, Issue 1, p.161–173.
56. Marchand J.L., Luce D., Orlowski E., Leclerc A., Bugel A., Bruge J., 2000, “Laryngeal and Hypopharyngeal Cancer and Occupational Exposure to Asbestos and Man-Made Vitreous Fibers, Results of a Case - Control study”, Vol. 37, Issue 6.
57. Marinaccio A., Montanaro F. Mastrantonio M., Uccelli R., Altavista P., Nesti M., Costantini A.S., Gorini G., 2005, “Predictions of mortality from pleural mesothelioma in Italy: a model based on asbestos consumption figures supports results from age-period- cohort models”, *Int. Journal Cancer*, 115, p.142- 147.
58. Meldrum M., 1996, “Review of fibre toxicology”, Health and Safety Executive, UK.
59. Mendelovici E., Frost R.L., 2005, “Pioneer studies on HCl and silylation treatments of chrysotile”, *J. of Colloid and Interface Sc.* 289, pp. 597–599.
60. Mendelovici, E., 1977, “The effects of acid and heat on the stability of organic derivatives of chrysotile”, *Eur. Clay Groups*, Oslo, pp.118-121.
61. Metcalf & Eddy, “Μηχανική υγρών αποβλήτων”, Τόμος Β', Έκδοση V, Εκδόσεις Τζιόλα.
62. Mirick W., 1991, Method for Treating Asbestos, Assignee: Austen Chase Industries, US Patend 5.041.277.
63. Mouret M., Ringot E., Bascoul A., 2001, “Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete - Metrological Aspects of Magnification on Measurement”, *Cem. Concr. Compos.* 23, 201-211.
64. Neumann W., Drescher W. H., 1966, “The morphology of chrysotile asbestos as inferred from nitrogen adsorption data”, *The American mineralogist*, Vol.51.
65. Newcombe G., Donati C., Drikas M., Hayes R. (1996) *Water Supply* 14, pp. 129-144.
66. NICNAS- National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, 1999, “Chrysotile asbestos. Priority Existing Chemical Report No 9”.

67. Nolan R.P., Langer A.M., Ross M., Wicks F. J, Martin R.F., 2001, “The health effects of chrysotile asbestos”, The Canadian Mineralogist, Sp. Publication 5.
68. Pecsok R.L., Shields L.D., McWilliam I.G, 1976, “Modern Methods of Chemical Analysis”, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, pp. 204-205.
69. Pigg B., 1994, “The uses of chrysotile”, Ann-Occup-Hyg, 38(4): 453-8.
70. Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F. (2003) Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste, Waste Manage. 23, pp. 209 – 218.
71. Report on Carginogens, 2011, Asbestos CAS No. 1332-21-4, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Service, 12th edition.
72. Roach Huw D., Gareth J. D., Attanoos R., Crane M., Haydn A., Sian Ph., 2002, “Asbestos: When the Dust Settles—An Imaging Review of Asbestos related Disease”, Department of Radiology, University Hospital of Wales, RadioGraphics, 22,S167–S184.
73. Roger B., 1991, ”Mineralogical Conversion of Asbestos Waste”, WO 91/00123, PCT.
74. Roggli V.L., Oury T.D., Sporn T. A. , 2004, ”Pathology of asbestos-associated diseases”, Chapter 1- Mineralogy of Asbestos, Springer.
75. Sarvaramini, Larachi F., 2011, “Mossbauer Spectroscopy and Catalytic Reaction Studies of Chrysotile-Catalyzed Steam Reforming of Benzene”, J. Phys. Chem., 115, 6841–6848.
76. Schreier H., 1989, “Asbestos in the natural environment”, Studies in environmental science, Elsevier Science Publishers.
77. Seifi L., Torabian A., Kazemian H., Golamreza N., Akbar, NazmaraS., 2010, “Kinetic Study of BTEX Removal Using Granulated Surfactant-Modified Natural Zeolites Nanoparticles”, Water Air Soil Pollution, V. 219, pp 443–457.
78. Shaw D.J., “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”, 1996, Department of Chemistry and Biochemistry, Liverpool Polytechnic,4th Edition.
79. Simantiraki F., Kollias C., Gidakos E., 2011, “Characterization of different types of sewage sludge and application for groundwater remediation of petroleum hydrocarbons (BTEX), CEST 2011.
80. Steenland K., Loomis D., Shy C., Simonsen N., 1996, “Review of Occupational Lung Carcinogens”, America Journal of Industrial Medicine, Vol. 29, p. 474 - 490.
81. Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., 1998, “Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid”, Ind. Eng. Chem. Res., 37, p. 79-88.
82. Summers R. Scott, Knappe Detlef R. U., Snoeyink Vernon L., 2011, “Adsorption of organic compounds by activated carbon, Water Quality & Treatment, Chapter 14.
83. Torabian, A., Kazemian, H., Seifi, L., Bidhendi, G.N., Ghadiri, S.K., 2010, “Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-Modified Natural Zeolite, Clean- Soil, Air, Water, 38: 77-83.
84. Turci F., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Fubini B., 2007, “A New Approach to the Decontamination of Asbestos-Polluted Waters by Treatment with Oxalic Acid under Power Ultrasound”, Ultrasonics Sonochemistry, ScienceDirect.

85. Urban P., Lukás E., Pelclová D., Fenclová Z., Dlasková Z., 2003, “Neurological and Neurephysiological follow up on workers with severe chronic exposure to toluene”, *Toxicology Letters*, Vol.144, Suppl. 1, p.130.
86. Vaillancourt A., 1991, Master Thesis, «Leached Chrysotile Asbestos: Characterization, Leaching mechanism and Use in the Synthesis of Zeolites», Concordia University, Montreal, Canada.
87. Vaillancourt A., Denes G., Le Van Mao R., 1997, Reactivity of Chrysotile Asbestos in Acids: Mechanism of Transformation to Silicon Dioxide Hemihydrate Upon Leaching of Magnesium, *Material Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 453.
88. Van Wezel A., Puijker L., Vink C., Versteegh A., 2009, “Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas”, *Chemosphere* 76, p. 672-676.
89. Vasek P.M., 1998, “Effects of the intensity and timing of asbestos exposure on lung cancer risk at two mining areas in Quebec, *Journal Occup Environmental Medicine*, 40, p. 821-828.
90. Virta R. L., 2005, “Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses”, U.S. Geological Survey (USGS).
91. Virta R. L., 2005, “Mineral Commodity Profiles – Asbestos”, U.S. Geological Survey (USGS).
92. Virta R.L., 2006, “Worldwide Asbestos Supply and Consumption Trends from 1900 through 2003”, U.S. Geological Survey (USGS).
93. Wagner J.C., Pooley F.D., 1986, “Mineral fibers and mesothelioma”, *Thorax* 41:161–166.
94. Watt I.M., 1997, “The Principles and Practice of Electron Microscopy”, Cambridge University Press, Cambridge.
95. Weill H. Hughes J.M., 1988, “Asbestos Health Effects: Resolving the scientific uncertainties, *Postgraduate Medical Journal*, 64, p. 48-55.
96. Weiss W., 1999, “Asbestosis: a marker for the increase risk of lung cancer among workers exposed to asbestos”, *Chest*. Vol. 115, Issue 2, p. 536-549.
97. Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M. (2004) pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *Langmuir* 20 (16), pp. 6736-6741.
98. Yazaydin, A.O., Thompson W.R., 2006, “Molecular simulation of the adsorption of MTBE in Silicate, Mordenite and Zeolite Beta”, *J. Phys. Chem.*, 110, 14458-14462.
99. Zaremba T. Peszko M., 2008, “Investigation of the Thermal Modification of Asbestos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 92, pp. 873 - 877.

## Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Αϊβαλιώτη Μ., 2010, Διδακτορική διατριβή, «Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη – Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά», Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Αλεξίου Σ., 2008, Σημειώσεις TETY 248, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
3. Αναστασιάδου Κ., 2004, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των MABE Κοζανης», Πολυτεχνείο Κρήτης.
4. Αναστασιάδου Κ., 2011, Διδακτορική Διατριβή, «Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπο/υπερκρίσιμες συνθήκες», Πολυτεχνείο Κρήτης.
5. Αντωνόπουλος Αν., 2011, Διπλωματική εργασία, «Αδρανή υλικά», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
6. Αξιώτης Δημοσθένης, 2009, Διπλωματική εργασία «Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
7. Γιαννακουδάκης Δ.Α., 2000, «Γενική Φυσική Χημεία», Μέρος Ι, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
8. Γιδάρακος Ε. Αϊβαλιώτη Μ., 2005, «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός.
9. Γιδάρακος Ε., 2006, «Επικίνδυνα Απόβλητα», Εκδόσεις Ζυγός.
10. Δεληγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., 2010, Ενόργανη περιβαλλοντική ανάλυση, Εκδόσεις Τζιόλα.
11. Κ.Ε.Π.Ε.Κ – Κέντρο Πρόληψης Επαγγελματικού Κινδύνου Μακεδονίας Θράκης, 2003, «Αμύαντος», Τμήμα Υγιεινής και Ασφάλειας.
12. Καλλίθρακας- Κόντος, 2004, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος.
13. Κουμαντάκης Ε., 2007, Μεταπτυχιακή διατριβή, «Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) – Εκτίμηση της ρύπανσης», Πολυτεχνείο Κρήτης.
14. Μούσιος Επ., 2010, Μεταπτυχιακή διατριβή, «Μελέτη Στερεοποίησης - Σταθεροποίησης αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου (προερχομένων από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος – MABE)», Πολυτεχνείο Κρήτης.
15. Μπέλεση Β., Ρωμανός Γ., Μπούκος Ν., Λαμπροπούλου Δ., Τράπαλης Χ., 2010, «Μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού απομάκρυνσης της χρωστικής Reactive Red 195 από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση στην επιφάνεια νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ », Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ, «Δημόκριτος».
16. Παπούλιας Π., 2011, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε χημικά τροποποιημένο διατομίτη», Πολυτεχνείο Κρήτης.
17. Πρατσόλη Σ., 2006, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν. Λαμψάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη περιοχή», Πολυτεχνείο Κρήτης.
18. Σταθογιάννη Φ., 2007, Διπλωματική εργασία, «Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου», Πολυτεχνείο Κρήτης.
19. Τσίλιγκερίδης Ε., 2008, Διπλωματική Εργασία, «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Περιοριστικών για Εφαρμογές Κυψέλων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου», Τμήμα

- Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας.
20. Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων, Ειδική Υπηρεσία Διαχείρισης Επιχειρησιακού Προγράμματος Εκπαίδευση & Αρχική Επαγγελματική Κατάρτιση (Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος.
  21. Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων – Γενική Διεύθυνση Συνθηκών και Υγιεινής της Εργασίας, 2003, “ΑΜΙΑΝΤΟΣ, Μέτρα Προστασίας”, Αθήνα.

### **Διαδικτυακές πηγές**

1. [www.livepedia.gr](http://www.livepedia.gr)
2. <http://www.galleries.com/minerals/SILICATE/class.htm>
3. [www.metal.ntua.gr](http://www.metal.ntua.gr)
4. <http://el.wikipedia.org/wiki/Ορυκτό>
5. [www.mindat.org](http://www.mindat.org)
6. <http://www.allaboutasbestos.co.uk>
7. <http://users.softlab.ece.ntua.gr>
8. <http://mesotheliomaa.info>
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/BTEX>
10. <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>
11. <http://oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/fact/btex.pdf>
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
13. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html>
14. [http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene\\_\(toxicology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_(toxicology))
15. <http://www.npi.gov.au/index.html>
16. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>
17. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>
18. <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>
19. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>
20. <http://www.temarry.com/chemicals/xylene.htm>
21. <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>
22. <http://www.springerlink.com>
23. <http://www.handpmg.com/lustline31-mtbe-or-benzene.htm>
24. <http://www.epa.gov/mtbe/faq.htm>
25. <http://chemicalland21.com>
26. <http://chemicalland21.com/industrialchem/solalc.htm>
27. <http://en.wikipedia.org/wiki/TAME>
28. <http://omega.physics.uoi.gr>

