



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΕΦΡΕΣ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΟΥΜΕΝΑ ΕΛΑΦΗ
ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ»**

ΧΑΧΛΑΔΑΚΗΣ Ν. ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΒΑΜΒΟΥΚΑ-
ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ
Δρ. ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΦΩΣΚΟΛΟΣ
Δρ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)
ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

**ΧΑΝΙΑ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2004**

Στους Γονείς μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων και τοξικών μετάλλων στα υδατικά εκπλύματα των μιγμάτων εδάφους-ιπτάμενης τέφρας είναι σημαντικός για τον προσδιορισμό της ρύπανσης στους υδροφόρους ορίζοντες και στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέφρες λιγνιτών από τις περιοχές της Πτολεμαΐδας και της Κανδάνου, τέφρες βιομάζας (από δασικά υπολείμματα, πυρηνόξυλο, βαμβάκι και ξύλα πορτοκαλιάς), μίγματα τεφρών που δημιουργήθηκαν από ανάμιξη της βιομάζας με τους λιγνίτες (σε αναλογία 90% λιγνίτης - 10% βιομάζα) και έδαφος από την περιοχή της Κανδάνου με pH=5.09. Οι τέφρες των λιγνιτών και της βιομάζας αναμίχθηκαν επίσης με το έδαφος, σε αναλογία 5 / 95 και ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό. Στα εκπλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των εξής στοιχείων: Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, Se.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι πάρα πολύ μικρές και κάτω από τα επιτρεπόμενα περιβαλλοντικά όρια.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της εργασίας είχα τη συμπαράσταση και τη βοήθεια ορισμένων ανθρώπων τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Δρ. Δ. Βάμβουκα-Καλουμένου για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής μου διατριβής, την άψογη συνεργασία καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που προσέφερε καθόλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ.κ. Δρ. Α. Φώσκοιο και Δρ. Β. Περδικάτση τόσο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσαν, όσο και για τη διάθεση των εργαστηρίων **Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας**.

Σημαντική επίσης ήταν η συμβολή της κ. Πεντάρη Δέσποινας την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω για την βοήθεια της στη διεξαγωγή των εργαστηριακών μετρήσεων.

Ευχαριστίες θέλω να εκφράσω, στον λέκτορα κ. Γ. Αλεβίζο και στον επιστημονικό συνεργάτη κ. Α. Στρατάκη για τη βοήθεια που μου προσέφεραν στο πειραματικό μέρος της παρούσης διατριβής.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω βέβαια την πολύτιμη βοήθεια των μεταπτυχιακών φοιτητών του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ.κ Ι. Τύπου και Δ. Ζωγράφου, οι οποίοι πρόθυμα μου συμπαραστάθηκαν όποτε ζήτησα τη βοήθειά τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλη την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου καθώς και τον «αφανή ήρωα» κ. Ε. Χαιρετάκη .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
----------------------	----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 Ιχνοστοιχεία στους γαιάνθρακες και τη βιομάζα.....	3
2.1.1 Προέλευση.....	3
2.1.2 Συγκεντρώσεις.....	4
2.1.3 Μεταφορά και απόθεση.....	5
2.1.4 Επιδράσεις ιχνοστοιχείων στη βιόσφαιρα.....	9
2.1.5 Τοξικότητα και νομοθεσία.....	14
2.2 Συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων στα συστήματα καύσης και αεριοποίησης.....	18
2.2.1 Κατανομή ιχνοστοιχείων- ιχνοστοιχεία σε γαιάνθρακες.....	18
2.2.2 Απόθεση.....	21
2.2.3 Έκπλυση	26
2.3 Μελέτες έκπλυσης ιχνοστοιχείων από τέφρες γαιανθράκων και βιομάζας.....	30
2.3.1 Μέθοδοι εκτίμησης της εκπλυσιμότητας της τέφρας.....	30
2.3.2 Φύση και διαλυτότητα ιχνοστοιχείων στην τέφρα.....	32
2.3.3 Παράγοντες ελέγχου της έκπλυσης ιχνοστοιχείων από την τέφρα.....	35
2.3.4 Υδρογεωχημεία των στοιχείων.....	39
2.3.5 Μέθοδοι ανάλυσης.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	44
3.1 Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών.....	44
3.2 Προέλευση και χαρακτηρισμός δειγμάτων.....	47
3.2.1 Προέλευση και προετοιμασία.....	47
3.2.2 Προσεγγιστική ανάλυση.....	48

3.2.3	Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας.....	50
3.2.4	Χημική ανάλυση τέφρας.....	52
3.2.5	Ανάλυση ιχνοστοιχείων τέφρας.....	53
3.3	Προέλευση και χαρακτηρισμός εδάφους.....	55
3.3.1	Προέλευση και προετοιμασία.....	55
3.3.2	Στοιχειακή ανάλυση.....	56
3.3.3	Προσδιορισμός pH και εναλλακτικής ικανότητας.....	60
3.3.4	Ορυκτολογική ανάλυση εδάφους.....	62
3.4	Εκχύλιση τεφρών μέσω του εδάφους.....	63
3.4.1	Περιγραφή εξοπλισμού.....	63
3.4.2	Διαδικασία εκτέλεσης των δοκιμών.....	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	64
4.1 Χημικές αναλύσεις δειγμάτων και εδάφους.....	64
4.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	64
• Λιγνίτες και βιομάζα.....	64
• Μίγματα λιγνιτών / βιομάζας.....	66
• Έδαφος.....	68
4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση.....	69
• Λιγνίτες και βιομάζα.....	69
• Μίγματα λιγνιτών / βιομάζας.....	71
• Έδαφος.....	72
4.1.3 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία...	74
• Λιγνίτες και βιομάζα.....	74
• Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας.....	78
• Έδαφος.....	81
4.1.4 pH και εναλλακτική ικανότητα.....	82
4.2 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων.....	83
4.2.1 Υπολογισμός της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων.....	83
• Λιγνίτες και βιομάζα.....	91
• Μίγματα λιγνιτών / βιομάζας.....	108
4.2.2 Μετρήσεις pH.....	

• Λιγνίτες και βιομάζα.....	108
• Μίγματα λιγνιτών / βιομάζας.....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	122
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	124
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	131

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Διανύουμε μια εποχή που η διαχείριση των ενεργειακών ζητημάτων και ιδιαίτερα αυτών της ηλεκτρικής παραγωγής, αποτελούν μείζονα θέματα των σύγχρονων βιομηχανικών και αναπτυγμένων κοινωνιών. Η αύξηση των καταναλωτικών απαιτήσεων των πολιτών των ήδη αναπτυγμένων κρατών και η επιθυμία των χωρών του τρίτου κόσμου για γρήγορη και με χαμηλό κόστος ανάπτυξη, δημιούργησε αυξανόμενους ρυθμούς απαίτησης κάθε μορφής ενέργειας.

Οι απαιτήσεις σε ενέργεια αρχικά καλύφθηκαν από τα ορυκτά καύσιμα, χωρίς ιδιαίτερη πρόνοια για την ορθολογική τους χρήση. Παράλληλα, σε πολλές περιπτώσεις, αγνοήθηκαν πλήρως θέματα περιβάλλοντος, ενώ οι συνέπειες μιας ενεργειακής κρίσης, λόγω της εξάρτησης από περιορισμένο αριθμό ενεργειακών πηγών, έγινε κατανοητή μόλις μετά την πετρελαϊκή κρίση του 1973.

Σύμφωνα μ' ένα από τα σενάρια της παγκόσμιας ενεργειακής υπόθεσης, τα αποθέματα εξαντλήσιμων πηγών ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα, που μπορούν ν' αποκτηθούν με μία γνωστή τεχνολογία, παρουσιάζουν μια διάρκεια ζωής, για τους γαιάνθρακες 199 χρόνια, για το φυσικό αέριο 60 χρόνια και για το πετρέλαιο 36 χρόνια [BP Statistical Review of World Energy, June 2003]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα στοιχεία αυτά δεν λαμβάνουν υπόψη την αύξηση της ζήτησης η οποία προκύπτει από την αύξηση του πληθυσμού αλλά και των συνεχώς αυξανόμενων αναγκών για ενέργεια. Για τους λόγους αυτούς, είναι αναγκαία η ανάπτυξη των τοπικών πηγών ενέργειας κάθε περιοχής, με κύριο μοχλό την αξιοποίηση των εφαρμογών των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την ενσωμάτωσή τους στο σχεδιασμό της ενεργειακής πολιτικής των αμέσως επομένων χρόνων.

Στα πλαίσια αυτής της γενικότερης ιδέας, εξετάζουμε αν και κατά πόσο μπορεί η Κρήτη να γίνει ανεξάρτητη ενεργειακά, στο μέτρο του εφικτού, χρησιμοποιώντας ενεργειακές πρώτες ύλες π.χ. λιγνίτες -εγχώριους ή μεταφερόμενους-, βιομάζα ή και μίγματα λιγνιτών με βιομάζα, μιας και τα μίγματα αυτά αποδίδουν μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη. Το γεγονός, επίσης, ότι η βιομάζα παράγει ελάχιστη ή καθόλου

ρύπανση, συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα, και ότι είναι σε πολλές περιπτώσεις άμεσα διαθέσιμη, έχουν καταστήσει τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εν γένει, μια σημαντική προτεραιότητα της Ευρωπαϊκής ενεργειακής στρατηγικής. Ταυτόχρονα όμως, εξετάζουμε τις επιπτώσεις μιας τέτοιας εφαρμογής στο περιβάλλον, και πιο συγκεκριμένα στα εδάφη και στα νερά, ερευνώντας τι εκχυλίζεται και τι μένει στο έδαφος.

Η μελέτη της διαλυτότητας των βαρέων και τοξικών μετάλλων που περιέχονται στις τέφρες γενικότερα., συναρτήσει εδαφών διαφορετικού pH, δίνει πληροφορίες για τις επιπτώσεις στους υδροφόρους ορίζοντες και στις καλλιέργειες.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέφρες λιγνιτών από τις περιοχές της Πτολεμαΐδας και της Κανδάνου, τέφρες βιομάζας, μίγματα τεφρών που δημιουργήθηκαν από ανάμιξη της βιομάζας με τους λιγνίτες (σε αναλογία 90% λιγνίτης - 10% βιομάζα) και έδαφος από την περιοχή της Κανδάνου με pH=5.09. Χρησιμοποιήθηκε μία αναλογία με την οποία αναμίχθηκε το έδαφος με τις παραπάνω τέφρες, (95% έδαφος - 5% τέφρα) και ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό. Στα εκπλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των εξής στοιχείων: Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, Se.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ιχνοστοιχεία στους γαιάνθρακες και τη βιομάζα

2.1.1. Προέλευση

Η σημαντικότητα των ιχνοστοιχείων έγκειται κυρίως στη συσχέτισή τους με περιβαλλοντικά θέματα καθώς και με την υγεία φυτών, ζώων αλλά και ανθρώπων. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην τοξικότητά τους, που εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους, στο είδος τους, στο pH, στις συνθήκες οξείδωσης αλλά και σε πολλούς άλλους παράγοντες.

Σε πολλές περιπτώσεις, μικρής τάξης διαφορές στις συγκεντρώσεις τους μπορούν να καταστήσουν τα ιχνοστοιχεία από απαραίτητα, άκρως ανεπιθύμητα. Η σωστή εκτίμηση για την ποσότητα ενός στοιχείου στο περιβάλλον βασίζεται σε προσεκτική δειγματοληψία και ανάλυση, με την καταλληλότερη κάθε φορά από τις επιστημονικές μεθόδους που υπάρχουν στις μέρες μας. [Swaine, 1985]

Υπάρχουν ποικίλες πηγές εκπομπής ιχνοστοιχείων, είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς. Στις φυσικές περιλαμβάνονται οι φθαρμένοι από τον καιρό βράχοι, τα ηφαίστεια, τα ιζήματα από τις λίμνες και τα ποτάμια καθώς και τα δασικά υπολείματα, ενώ στις ανθρωπογενείς συγκαταλέγονται οι καύσεις άνθρακα, λαδιού ή ξύλου, βιομηχανικές λειτουργίες, απόθεση ρύπων, αγροτικά υπολείμματα στα καλλιεργούμενα εδάφη και εκπομπές καυσαερίων από αυτοκίνητα ή μηχανές. Συνήθως, ο εντοπισμός της πηγής ή των πηγών εκπομπής ιχνοστοιχείων σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία είναι δύσκολος και τις περισσότερες φορές δίνεται υπερβολική έμφαση στις ανθρωπογενείς πηγές. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα π.χ. είναι μια σημαντική πηγή πολλών ιχνοστοιχείων όπως Br, Se και Sb. [Mroz, 1975]

Ακόμη, η κύρια πηγή Zn μπορεί να είναι κάλλιστα ένας σταθμός παραγωγής, ένα ηφαίστειο, ακόμα και το λίπασμα για τα φυτά, ανάλογα με την απόσταση της τοποθεσίας απ' όπου έγινε η δειγματοληψία από την πηγή εκπομπής. Η ιδέα της γεωχημικής ανακύκλωσης (δηλ. της συνεχούς κίνησης των στοιχείων σε πολλαπλά

μέρη της γης, συμπεριλαμβανομένης και της ατμόσφαιρας) σχετίζεται άμεσα με την κατανόηση του ρόλου των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον. [Swaine, 1990]

Πρέπει να σημειωθεί ότι το οικολογικό σύστημα δεν είναι στατικό, αλλά δυναμικό, οπότε και η έννοια της βιογεωχημικής ανακύκλωσης πρέπει ν' αναγνωριστεί σαν παράγοντας που συμβάλλει στη συνολική αποτίμηση των ιχνοστοιχείων. [Trudinger, 1979]

2.1.2. Συγκεντρώσεις

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα γήινα εδάφη, αλλά και στα νερά και τον αέρα ποικίλουν πάρα πολύ. Ακόμα και μεταξύ γαιανθράκων από την ίδια πηγή οι τιμές διαφέρουν αρκετά. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός γαιάνθρακα μπορούν ν' αλλάξουν, ανάλογα με τις διαδικασίες εξόρυξης ή καθαρισμού τις οποίες θα υποστεί πριν την καύση ή την αεριοποίηση. Ανεξαρτήτως βέβαια αυτών των αποκλίσεων, είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε το σύνηθες εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων, προκειμένου να προκαθορίσουμε τη σπουδαιότητα ενός συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου σ' ένα συγκεκριμένο γαιάνθρακα σε σύγκριση με άλλους. Ο Πίνακας 2.1 περιέχει τυπικές συγκεντρώσεις των σπουδαιότερων ιχνοστοιχείων, για τους περισσότερους γαιάνθρακες, εκφρασμένες σε ppm. [Swaine, 1990]

Πίνακας 2.1 Τυπικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στους γαιάνθρακες σε ppm

Στοιχείο	Εύρος	Στοιχείο	Εύρος
As	0.5-80	Mo	0.1-10
B	5-400	Ni	0.5-50
Ba	20-1000	P	10-3000
Be	0.1-15	Pb	2-80
Cd	0.1-3	Sb	0.05-10
Cl	50-2000	Se	0.2-10
Co	0.5-30	Sn	1-10
Cr	0.5-60	Th	0.5-10
Cu	0.5-50	Tl	<0.2-1
F	20-500	U	0.5-10
Hg	0.02-1	V	2-100
Mn	5-300	Zn	5-300

Οι γαιάνθρακες συχνά παρουσιάζουν ποικιλία στα ιχνοστοιχεία τους, γεγονός που μπορεί να συσχετιστεί με το περιβάλλον εναπόθεσής τους, καθώς και με μια σειρά αλλαγών στις οποίες υπόκεινται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους. Έχουν έτσι κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με τα ιχνοστοιχεία που εμπεριέχουν. Υψηλές συγκεντρώσεις B, για παράδειγμα, ερμηνεύονται σαν ύπαρξη θαλάσσιων συνθηκών κατά το σχηματισμό τους. Μελέτες που έχουν γίνει και αφορούν την ποικιλία των ιχνοστοιχείων στους γαιάνθρακες, δείχνουν ότι το εύρος των συγκεντρώσεών τους είναι ακόμα μεγαλύτερο κι από αυτό του θείου ή της τέφρας που παρουσιάζεται σ' αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι τα στοιχεία κατανέμονται ετερογενώς.

Στατιστικά δεδομένα για μια ποικιλία αμερικάνικων γαιανθράκων δείχνουν ότι τα περισσότερα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν άμεση συσχέτιση με την τέφρα, δηλ. όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε τέφρα τόσο αυξάνουν και αυτά, ενώ υπάρχει μικρή σχέση σε σύγκριση με το θείο και το ποσοστό του σ' αυτούς. Επίσης, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε γαιάνθρακες από διαφορετικές περιοχές, φαίνεται να υπάρχει τεράστια ποικιλία. Ακόμα και σε γαιάνθρακες της Αμερικής, οι συγκεντρώσεις του As, για παράδειγμα, μπορεί να ποικίλουν αρκετά. Παρόλ' αυτά, καλό θα είναι να γνωρίζουμε τις τυπικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που παρουσιάζονται στους περισσότερους γαιάνθρακες, γιατί έτσι μπορούμε να εκτιμήσουμε τη σημασία του συγκεκριμένου στοιχείου στο ορυκτό και να το συγκρίνουμε με άλλα.

2.1.3. Μεταφορά και Απόθεση

Η μεταφορά και η απόθεση των ιχνοστοιχείων στα αιωρούμενα σωματίδια εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:

- η φάση στην οποία το στοιχείο ελευθερώνεται και η ατμοσφαιρική του χημεία
- το ύψος και η θέση στην οποία ελευθερώνεται, καθώς και η τοπική γεωγραφία του μέρους, και τέλος

- η ταχύτητα και η κατεύθυνση του ανέμου, αλλά και πολλές άλλες μετεωρολογικές συνθήκες.

Ορισμένα ιχνοστοιχεία ελευθερώνονται από τις καμινάδες καύσης των ΑΗΣ σαν σωματίδια και άλλα πάλι σαν ατμοί. Είναι πιθανόν, πολλά απ' αυτά που εκλύονται σαν ατμοί να συμπυκνωθούν σε σωματίδια, όπως τα As, Cd, Pb, Sb και Zn, γεγονός που εξηγείται από το μηχανισμό πτητικότητας-συμπύκνωσης. Μερικά σωματίδια μπορεί επίσης ν' αντιδράσουν με άλλες χημικές ουσίες στην ατμόσφαιρα. Κάθε μια βέβαια από τις παραπάνω μεταλλάξεις στ' αέρια σωματίδια (πήξη, ιζηματοποίηση, συμπύκνωση ή προσρόφηση) μπορεί ν' αλλάξει τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως αυτά ελευθερώνονται από τις καμινάδες, ή κατά τη μεταφορά τους από αέρια ρεύματα. [Ondov et al, 1989] Πολύ λίγα στοιχεία γνωρίζουμε για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ιχνοστοιχεία κατά τη μεταφορά τους στην τροπόσφαιρα. Ο Duce (1984) περιγράφει δύο κατηγορίες στοιχείων οι οποίες διαφέρουν όσον αφορά στη φάση που απαντώνται στην ατμόσφαιρα:

-Κατηγορία Α: στοιχεία τα οποία περνούν το μεγαλύτερο μέρος της ζωής τους στην τροπόσφαιρα, σαν αεροζόλς. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα λιθόφιλα στοιχεία, όπως Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Si, V και τις σπάνιες γαίες.

-Κατηγορία Β: στοιχεία για τα οποία υπάρχει μια φάση ατμού, αλλά μπορούν ν' απαντώνται και σε σωματίδια. Εδώ συγκαταλέγονται τα As, B, Cd, Hg, Pb, Sb, Se και πιθανώς ο P και ο Zn. [Clarke and Sloss, 1992]

Αν και η ατμοσφαιρική χημεία των ιχνοστοιχείων δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητή, ορισμένες μελέτες έχουν δημοσιευθεί και αφορούν στοιχεία άμεσα σχετιζόμενα με το περιβάλλον και την ποιότητά του. Ποικίλες μετρήσεις στις συγκεντρώσεις As έχουν γίνει, όταν αυτό είναι στην αέρια φάση, και έχουν συγκριθεί με αντίστοιχες σε σωματιδιακή ύλη. Το εύρος εκτίνεται από 1% εως 50% σ' ένα μόνο ΑΗΣ των Η.Π.Α.. Εξ' αιτίας του γεγονότος ότι το As στην αέρια φάση αντιδρά με την επιφάνεια σωματιδίων τέφρας, η συγκέντρωσή του εμφανίζεται να έχει άμεση εξάρτηση με παράγοντες όπως η ταχύτητα των αερίων εξόδου της καμινάδας και το φορτίο των σωματιδίων. Έχει επίσης υπολογισθεί ότι το 20-80% του B που βρίσκεται στους

γαιάνθρακες εξαερώνεται (αεριοποιείται) κατά τη διάρκεια της καύσης τους. Στην αέρια μορφή το B πιθανολογείται ότι βρίσκεται σαν $B(OH)_3$ ή πιθανώς σαν B_2O_3 , μετέχοντας σε αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών με άλλα οξείδια.

Στα συστήματα καύσης, το μεγαλύτερο ποσοστό Hg αναμένεται να φύγει από το λέβητα με τη μορφή Hg^0 . Οξείδωση μπορεί να επέλθει, καθώς τα αέρια από την καπνοδόχο «κρύνουν», επιτρέποντας έτσι το σχηματισμό HgO ($300-500\text{ }^\circ\text{C}$), αν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αντίδραση είναι αρκετά αργή, εκτός αν υπάρχει κάποιος καταλύτης. Παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων HCl ($\approx 150\text{ mg/m}^3$) στ' αέρια των καπνοδόχων, ο στοιχειακός Hg μπορεί ν' αντιδράσει προς σχηματισμό $HgCl_2$, ο οποίος απορροφάται από ιπτάμενα σωματίδια τέφρας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $140\text{ }^\circ\text{C}$. Οι περισσότερες μελέτες δείχνουν ότι πολύ μικρή ποσότητα Hg εκπέμπεται υπό τη μορφή οργανικών σωματιδίων του.

Είναι γενικά παραδεκτό, ότι τα στοιχεία που ελευθερώνονται στην αέρια μορφή τους, όπως ο Hg, μπορούν να κατανεμηθούν ισότιμα στην ατμόσφαιρα. Επειδή ο Hg έχει μακράς διάρκειας παραμονή στην ατμόσφαιρα (υπολογίζεται από δύο μήνες έως δύο χρόνια), μπορεί να διασπαρθεί ευρέως, αλλά και ν' αναμιχθεί καλά με άλλα στοιχεία της ατμόσφαιρας. Επίσης, μεταφέρεται μέσω της ατμόσφαιρας, αλλά η μεταφορά αυτή μεταξύ ημισφαιρικών αέριων μαζών γίνεται δύσκολα. Διάφορες υγρές αποθέσεις Hg στη Σκανδιναβία, ελαττούμενες από το νότο προς το βορρά, δείχνουν ότι η απόθεση κυριαρχεί κυρίως σε άλλες νοτιότερες ευρωπαϊκές χώρες.

Το Se είναι ένα από τα ιχνοστοιχεία που επίσης μπορεί να περάσει από τα συστήματα ελέγχου της σωματιδιακής ύλης στην αέρια φάση. Υπάρχει μια μικρή διχογνωμία, όσον αφορά τη μορφή στην οποία παρουσιάζεται το Se, αλλά το πιο πιθανό είναι να βρίσκεται σαν SeO_2 . Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό του Se ελευθερώνεται από την καπνοδόχο σε αέρια μορφή, ενώνεται γρήγορα με σωματίδια, με αποτέλεσμα να θεωρείται σωματιδιακής φύσης.

Άλλα ιχνοστοιχεία ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν σωματιδιακή ύλη, «δραπετεύοντας» από συσκευές ελέγχου ρύπανσης. Άλλα πτητικά στοιχεία εμπλουτίζονται στα λεπτόκοκκα κλάσματα σωματιδίων ή έρχονται σ' επαφή με τις επιφάνειες αυτών (όπως Cd, Pb και Zn). Η κατανομή των σωματιδίων εξαρτάται από

τα μεγέθη τους· τα ευμεγέθη σωματίδια εναποτίθενται σε μικρή απόσταση από την περιοχή εκπομπής (σε ακτίνα 10 Km), ενώ τα μικρότερου μεγέθους μπορεί να ταξιδέψουν ακόμα και εκατοντάδες χιλιόμετρα.

Είναι δύσκολο να συσχετιστεί η απόθεση των ιχνοστοιχείων με τις πηγές εκπομπής τους, αν και σε μερικές περιπτώσεις αυτό είναι εφικτό. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι οι απομακρυσμένες λίμνες στη Β. Αμερική και τη Σκανδιναβία, πολύ μακριά από βιομηχανικές μονάδες, έχουν μολυνθεί με Hg. Μεγάλο ποσοστό αυτού του Hg έχει εναποτεθεί στην ατμόσφαιρα, είτε απευθείας στην επιφάνεια των λιμνών ή στον περιβάλλοντα υδροβιότοπο. Επειδή η καύση γαιανθράκων, ειδικά για την παραγωγή ηλεκτρισμού, είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο μέρος των ατμοσφαιρικών εκπομπών Hg (υπολογίζεται μεταξύ 30-40% για τις Η.Π.Α.), αφήνεται να εννοηθεί ότι ανάλογο ποσοστό από αυτή την καύση φτάνει και τις μολυσμένες λίμνες.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την απόθεση ιχνοστοιχείων γύρω από εργοστασιακές μονάδες, αλλά υπάρχει ασυμφωνία για το εάν οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα και στα εδάφη γύρω από τις μονάδες αυξάνεται όντως. Η κύρια αιτία που τροφοδοτεί τέτοιες διχογνωμίες είναι οι τρόποι και οι τεχνικές μέτρησης που χρησιμοποιούνται. Μερικές μελέτες έχουν μετρήσει την ποικιλία συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στα γύρω εδάφη. Αλλά ούτως ή άλλως υπάρχει, εκ φύσεως, τεράστιο εύρος τιμών που είναι πολύ δύσκολο να πει κανείς αν οποιαδήποτε αλλαγή (αύξηση ή μείωση) οφείλεται στην απόθεση από τα εργοστάσια και όχι σε εναλλαγές εξ' αιτίας κλιματολογικών συνθηκών. Άλλοι μελετητές εφαρμόζουν τη μέτρηση συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων χρησιμοποιώντας δειγματοληψία σε φυτά, ή καταγράφοντας αυτές με δείγματα του αέρα. Η επιτυχία της προηγούμενης τεχνικής οφείλεται στην επιλογή ειδικών ειδών φυτών προς μελέτη.

Όλες σχεδόν, όμως, οι μελέτες συμφωνούν ότι μπορεί μεν οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων γύρω από μια εργοστασιακή μονάδα να εμφανίζονται αυξημένες, παρόλ' αυτά οι τιμές τους είναι μέσα στα όρια που δίνονται παγκοσμίως. Για παράδειγμα, αθροιστικές τιμές συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων, από τη λειτουργία 25 χρόνων ενός εργοστασίου καύσης γαιανθράκων στην Ιαπωνία, δεν έδειξαν τιμές που να προκαλούν ανησυχία [Sato and Sada, 1991]

2.1.4. Επιδράσεις ιχνοστοιχείων στη βιόσφαιρα

Σύμφωνα με προσωπικές εκτιμήσεις του Dr. Swaine, 26 ιχνοστοιχεία θεωρούνται ότι παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (Πίνακας 2.2). Η περιβαλλοντική τους σημασία και ο ρόλος που παίζουν ελαττώνεται, στον Πίνακα, από αριστερά προς τα δεξιά και η σπουδαιότητα οποιωνδήποτε επιδράσεών τους εξαρτάται από συγκεκριμένες καταστάσεις, λαμβάνοντας πάντα υπόψη ότι πολλά στοιχεία μπορεί να είναι σημαντικά ή επικίνδυνα. Για να δοθούν οι σωστές διαστάσεις που αφορούν την ποσότητα ενός στοιχείου, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι συγκεκριμένες κάθε φορά συνθήκες.

Συνεπώς δεν θα πρέπει να γίνονται γενικεύσεις. Ειδικά για τις συγκεντρώσεις τους, αξιοσημείωτη είναι η φράση του Παράκελσου τον 16^ο αιώνα, ο οποίος αναφέρει χαρακτηριστικά: « Όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια· δεν υπάρχει καμιά που να μην είναι. Η σωστή δόση όμως είναι εκείνη που διαφοροποιεί ένα δηλητήριο από ένα φάρμακο! » [Swaine, 2000]

Πίνακας 2.2. Ιχνοστοιχεία με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον

I	II	III
As	B	Ba
Cd	Cl	Co
Cr	F	I
Hg	Mn	Ra
Pb	Mo	Sb
Se	Ni	Sn
	Be	Tl
	Cu	
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Τα τοξικά υλικά έχουν δυσάρεστη επίδραση και στην υγεία (Πίνακας 2.3). Πολλά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως τοξικά, μα ορισμένα περισσότερο από άλλα. Σαφώς υπάρχει σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των στοιχείων και της τοξικότητάς τους, αφού πολλά στοιχεία που είναι σημαντικά, ή τουλάχιστον χρήσιμα για την ανθρώπινη υγεία, γίνονται τοξικά όταν λαμβάνονται σε περίσσεια.

Πίνακας 2. 3. Επιπτώσεις των ιχνοστοιχείων στον ανθρώπινο οργανισμό

Στοιχεία	Μέση ποσότητα στον άνθρωπο (70kg) (mg)	Ασθένεια από πλεόνασμα
As	18	Καρκίνος του δέρματος, Arsenosis
Cd	50	Καρκίνος του προστάτη υπέρταση, itai-itai
Cr ⁶⁺	1.5	Καρκίνος
Hg	13	Δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου
Pb	121	Δηλητηρίαση Pb, αναιμία πονοκέφαλος, ζαλάδες, δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου
Se	13	Καρκίνος, χάσιμο μαλλιών και νυχιών, εξασθένηση δοντιών, στένωση
U	0.09	Ασθένεια νεφρών
Mo	9	Αρθρίτιδα, molybdenosis στα ζώα

Η αντίσταση του ανθρώπινου οργανισμού στα τοξικά μέταλλα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα την ηλικία. Στις μεγάλης ηλικίας γυναίκες, τα κόκκαλα επηρεάζονται από την περίσσεια Cd και για τα παιδιά η περίσσεια Pb και τα οργανικά συστατικά του Hg, όπως CH₃Hg, επηρεάζουν το κεντρικό νευρικό σύστημά τους.

Αναλυτικά, οι επιδράσεις των κυριότερων ιχνοστοιχείων στη βιόσφαιρα, στον άνθρωπο και στα ζώα είναι:

Cd

Το Cd είναι ένα εξαιρετικά τοξικό στοιχείο. Συσσωρεύσή του προοδευτικά οδηγεί σε χρόνιες δηλητηριάσεις θηλαστικών και ψαριών. Η πιο δραματική τοξική δηλητηρίαση που οφείλεται στο Cd είναι η ασθένεια itai-itai, που αναφέρθηκε στην Toyama Bay στην Ιαπωνία [Yamagata and Shigamatsu, 1970]

Cr

Το Cr στην τρισθενή του μορφή είναι ουσιώδες στοιχείο στα θηλαστικά [Beliles, 1975] και είναι βιολογικά σημαντικό τόσο στην τρισθενή, όσο και στην εξασθενή του μορφή. Το Cr ακόμα και στην πιο ευδιάλυτη μορφή του δεν αφομοιώνεται από τα θηλαστικά. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Cr και να συνδέονται με τη χρήση γαιάνθρακα.

Cu

Ο Cu δεν έχει δυσάρεστες επιπτώσεις στον άνθρωπο, ακόμα και σε υπερβολικές συγκεντρώσεις [Beliles, 1975]. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις- ασθένειες που να οφείλονται στο Cu και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

Hg

Ο Hg έχει μια τοξική επίδραση στο νευρικό σύστημα και στη φυσιολογία του ανθρώπου [Fergusson, 1990]. Οι εκπομπές Hg από τους ενεργειακούς σταθμούς είναι χαμηλές, εκτός από τις ανεξέλεγκτες εκπομπές, οι οποίες είναι περίπου 225 kg/χρόνο [Chow and Nott, 1992]. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στον Hg και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

Mo

Η ανισορροπία στην αναλογία Cu και Mo σε εδάφη παρουσιάζει ενδιαφέρον σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές, ειδικά όταν η βλάστηση αποτελεί τροφή για μηρυκαστικά ζώα [Gough and Severson, 1995]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του Cu, του Mo και των θειϊκών και θειούχων αλάτων στον οργανισμό των μηρυκαστικών έχει σαν αποτέλεσμα τον μη μεταβολισμό του Cu (molybdenosis) [Neuman et al, 1987; Gough and Severson, 1995]. Η μολυβδένωση μπορεί να παρουσιάζεται κατά την επιφανειακή ανάκτηση C και δε συνδέεται με εκπομπές Mo από τους ενεργειακούς σταθμούς που χρησιμοποιούν γαιάνθρακες. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Mo και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

Ni

Το Ni έχει επιζήμια αποτελέσματα στην υγεία των θηλαστικών **[Graham, 1975]**. Το $[\text{Ni}(\text{CO}_4)_2]$, του οποίου ο σχηματισμός οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του Co και Ni, είναι η πιο τοξική μορφή του Ni **[Beliles, 1975]**. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Ni και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

Pb

Ο Pb έχει τοξική επίδραση στο νευρικό σύστημα και στη φυσιολογία του ανθρώπου **[Fergusson, 1990]**. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για το ότι ο Pb προκαλεί καρκινογένεση στους ανθρώπους **[RSNZ, 1986]** και επίσης δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Pb και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

Se

Το Se είναι ένα ουσιώδες στοιχείο για την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας και τα όρια μεταξύ του επιβλαβούς και του ωφέλιμου επιπέδου συγκεντρώσεων είναι πολύ στενά. Το στοιχείο αυτό παρουσιάζεται περισσότερο εμπλουτισμένο στον γαιάνθρακα απ' ότι στο φλοιό της γης **[Goodarzi, 1980a,b]**. Σύμφωνα με τον Nriagu (1990), οι ατμοηλεκτρικοί ενεργειακοί σταθμοί είναι η μεγαλύτερη πηγή Se ανθρωπογενούς προέλευσης στο περιβάλλον. Η χρόνια έκθεση στο Se προκαλεί σεληνίωση (selenosis) και παρατηρείται σε περιοχές με υψηλά ποσοστά Se και Fe. Η κατανάλωση Se σ' αυτές τις περιοχές κυμαίνεται μεταξύ 600-6340 g/ημέρα. **[EPA, 1973]**. Τα κύρια συμπτώματα της selenosis είναι το χάσιμο μαλλιών και νυχιών, καταστροφή των δοντιών, προβλήματα στο ήπαρ καθώς και γαστρικά προβλήματα. Η καύση των περισσότερων γαιανθράκων δεν προκαλεί προβλήματα selenosis.

Zn

Ο Zn είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τον άνθρωπο και επιπλέον «εναντιώνεται» στις τοξικές επιδράσεις του Cd.

V

Η τοξικότητα του V είναι πολύ χαμηλή στα θηλαστικά [Schroeder, 1971]. Η συγκέντρωση V στον αέρα δεν προκαλεί καρδιακά προβλήματα [Beliles, 1975]. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο V και να συνδέονται με τη χρήση του γαιάνθρακα.

B

Το B βρίσκεται στην τέφρα των γαιανθράκων ως βοροπυριτικά ορυκτά και ως οξείδια του B. Τα οξείδια του B είναι ευδιάλυτα στο νερό [Cox et al, 1958]. Το B σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητο για τα φυτά, αλλά είναι τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις [Holiday et al, 1958]. Σύμφωνα με τον Jones (1995), συχνά υπάρχει ένα μικρό περιθώριο μεταξύ των επιβλαβών και ωφέλιμων επιπέδων των συγκεντρώσεων B.

Be

Το Be δεν αφομοιώνεται καλά από τον άνθρωπο. Τα πνευμόνια είναι αυτά που κινδυνεύουν πιο πολύ από τις τοξικές επιδράσεις του Be.

Ba

Αδιάλυτες μορφές του Ba όπως BaSO_4 , δεν είναι τοξικές ενώ ευδιάλυτες μορφές του όπως BaCl_2 είναι τοξικές. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για ασθένειες που να οφείλονται στο Ba και να συνδέονται με τη χρήση γαιανθράκων.

Co

Το Co αποβάλλεται σχεδόν όλο από τον ανθρώπινο οργανισμό και συνεπώς δε διατηρεί σημαντικές ποσότητες.

Mn

Το Mn δεν είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τα θηλαστικά. Η χρόνια εισπνοή MnO_2 έχει τοξικές επιπτώσεις [Beliles, 1975].

F

Το F είναι ένα στοιχείο με υψηλό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να καταστεί τοξικό. Τα επιβλαβή αποτελέσματα όμως είναι

πολύ λιγότερα από τα βαρέα τοξικά μέταλλα. Τα προβλήματα στη βλάστηση και στα ζώα που οφείλονται στις υπερβολικές συγκεντρώσεις F είναι αναστρέψιμα [Valkovic, 1983]. Ο Swaine (1990) παρατήρησε τη φθορίωση στην Κίνα, ως αποτέλεσμα της καύσης του γαιάνθρακα σε εσωτερικούς ανοιχτούς φούρνους. Η συγκέντρωση F στον κινέζικο γαιάνθρακα ήταν 170-1026 mg/kg. Σύμφωνα με το Swaine (1990) η φθορίωση που οφείλεται στις εκπομπές των ενεργειακών σταθμών δεν αποτελεί πρόβλημα.

As

Το As θεωρείται καρκινογόνο στοιχείο. Όμως, μελέτες έδειξαν ότι ο συντελεστής επικινδυνότητας που σχετίζεται με τις εκπομπές As είναι πολύ χαμηλός. Το As βρίσκεται με την τρισθενή (As^{+3}) και πεντασθενή (As^{+5}) μορφή, αλλά και ως μέρος οργανικών και ανόργανων χημικών ειδών [Fergusson, 1990]. Ο Huggins (1993) ανέφερε ότι δεν είναι αρκετό να μετρηθεί απλώς η ποσότητα του As στο γαιάνθρακα, αλλά να καθοριστεί και το σθένος του.

2.1.5. Τοξικότητα και νομοθεσία

Αναφέρονται ορισμοί από διάφορες επιστημονικές ομάδες για την τοξικότητα.

1. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α., ως τοξικό χαρακτηρίζεται το απόβλητο στο οποίο η συγκέντρωση κάποιου από τα As, Cd, Cr, Hg, Pb, και 6 οργανοαλογομένες ενώσεις, υπερβαίνει το εκατονταπλάσιο του ορίου για το πόσιμο νερό [Κάτζικα, 1990]
2. Σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 72751/3054/85, «Τοξικά και επικίνδυνα Απόβλητα και εξάλειψη πολυχλωροδифαινυλίων και πολυχλωροτριφαινυλίων», ως τοξικό και επικίνδυνο απόβλητο ορίζεται κάθε απόβλητο που περιέχει ουσίες ή έχει ρυπανθεί από ουσίες και ύλες σε ποσότητες ή περιεκτικότητες τέτοιες, ώστε να αποτελούν κίνδυνο για την υγεία ή το περιβάλλον.

3. Σύμφωνα με τη νομοθεσία των Η.Π.Α., επικίνδυνα απόβλητα είναι τα στερεά απόβλητα ή μίγματα στερεών αποβλήτων, που λόγω της ποσότητας τους, των συγκεντρώσεων ή των φυσικών, χημικών ή μολυσματικών ιδιοτήτων τους μπορούν να:

- α) συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της θνησιμότητας ή σοβαρών μη αντιστρεπτών ασθενειών
- β) θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, αν δεν υποστούν αποτελεσματική επεξεργασία ή αν δε μεταφερθούν, αποθηκευτούν ή διατεθούν με κατάλληλο τρόπο.

Στην πράξη, βέβαια, ως επικίνδυνα απόβλητα θεωρούνται και απόβλητα στην υγρή ή την αέρια φάση.

4. Τοξικό θεωρείται ένα απόβλητο από το οποίο μπορούν να διαλυτοποιηθούν και να περάσουν στα υπόγεια νερά τοξικά συστατικά.

Τα τοξικά και επικίνδυνα στερεά βιομηχανικά απόβλητα μπορούν να καταταγούν ανάλογα με τις ομάδες ή κατηγορίες συστατικών.

A. Βαρέα μέταλλα, τοξικά ιχνοστοιχεία και ανόργανες ουσίες.

B. Οργανικές ουσίες [**Αρχιτεκτονίδου, 1991**]

Η εκτίμηση της τοξικότητας μιας τοξικής ουσίας, δηλαδή μιας ουσίας που θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, γίνεται με πειράματα τοξικότητας.

Στα πειράματα αυτά, οι φυσικοχημικές παράμετροι του μέσου (νερό, θαλασσίνο νερό, έδαφος) πρέπει να είναι γνωστές και σταθερές. Για το νερό π.χ. το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, η σκληρότητα ή η αλατότητα, η ένταση του φωτός και η θερμοκρασία πρέπει να ελέγχονται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε μικροοργανισμούς (υδρόβιους και θαλάσσιους), το περισσότερο τοξικό στοιχείο είναι ο υδράργυρος, με αμέσως επόμενο το κάδμιο. Στη συνέχεια, με επίσης σημαντική τοξικότητα ακολουθούν ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και το νικέλιο, το αρσενικό και το χρώμιο.

Η παγκόσμια οργάνωση υγείας και το πρόγραμμα περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών, έχουν κατατάξει τα στοιχεία σε τρεις κατηγορίες:

A) Στα στοιχεία που λόγω της πολύ μικρής τοξικότητας τους θεωρούνται ότι δεν είναι κρίσιμα

B) Στα πολύ τοξικά στοιχεία, και

Γ) Στα στοιχεία που είναι τοξικά αλλά είτε λόγω της μικρής τους διαλυτότητας, είτε λόγω της σπανιότητάς τους δεν παρουσιάζουν σημαντικό πρόβλημα.

[Αρχιτεκτονίδου, 1991]

Οι βασικές αρχές για τη διαχείριση και διάθεση των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων καθορίζονται στο νόμο 1650/86 «Για την προστασία του περιβάλλοντος».

Πρότυπα ποιότητας πόσιμου νερού:

Σε πολλές υπουργικές αποφάσεις, σχετικά με τους όρους διάθεσης των λυμάτων και αποβλήτων, καθορίζονται ανώτατα επιτρεπόμενα όρια το εκατονταπλάσιο ή το ογδοηκονταπλάσιο των ορίων για το πόσιμο νερό. Οι αποφάσεις αυτές είναι οι ακόλουθες:

- 1) Υγειονομική διάταξη Γ3Α/761/1968
- 2) Υγειονομική διάταξη Γ4/1722/1974
- 3) Υγειονομική διάταξη ΥΠΑΠ/46399/1352/1986
- 4) Υπουργική απόφαση Υ5/288/23-1-86

Η τελευταία απόφαση αφορά την ποιότητα του πόσιμου νερού, σε συμμόρφωση προς την 80/778 οδηγία του συμβουλίου των ευρωπαϊκών κοινοτήτων της 15-7-80.

Προστασία υπογείων νερών:

Η υπουργική απόφαση 26857/553/88 «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπογείων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών (80/68/ΕΟΚ)» απαγορεύει την απόρριψη επικίνδυνων ουσιών στα υπόγεια νερά και καθορίζει τη

διαδικασία για την έγκριση κάθε ενέργειας, διάθεσης ή απόθεσης, που μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη διέλευση των ουσιών αυτών από το έδαφος ή το υπέδαφος.

Η τοξικότητα ή η επικινδυνότητα των αποβλήτων εξαρτάται από την περιεκτικότητα και την τοξικότητα των επικίνδυνων συστατικών που περιέχουν, επομένως από τις χημικές ιδιότητες και από τη δυνατότητα συσσώρευσης σε βιολογικούς οργανισμούς των συστατικών αυτών. Η τοξικότητα προσδιορίζεται με εργαστηριακές δοκιμές και αναφέρεται ως η θανατηφόρα συγκέντρωση για το 50% των οργανισμών που εκτέθηκαν στη συγκεκριμένη ουσία και για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Με βάση την τοξικότητα, οι αρμόδιες ελληνικές αρχές και η ευρωπαϊκή κοινότητα θεσμοθέτησαν πρότυπα ποιότητας νερού και μέγιστα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης των διαφόρων ουσιών στα επιφανειακά, θαλάσσια και πόσιμα νερά. Τα πρότυπα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε εκτιμήσεις για την κατάλληλη μέθοδο επεξεργασίας ή διάθεσης των αποβλήτων.

Συνήθως, προσδιορίζεται η «ολική» συγκέντρωση των εκπλυόμενων μορφών των ουσιών αυτών, ως η πιο κατάλληλη για ν' αποδώσει τους πραγματικούς κινδύνους που εγκυμονούνται για το περιβάλλον, αφού μέσω των αποπλυμάτων οδηγούνται οι ουσίες αυτές προς τα υπόγεια νερά.

Οι δοκιμές έκπλυσης εμπεριέχουν μεταβλητούς παράγοντες, όπως τη σύνθεση των εκπλυστικών υγρών, το λόγο υγρού/στερεού, τον αριθμό των δοκιμών έκπλυσης, τη χρονική διάρκεια έκπλυσης, τη θερμοκρασία, τον έλεγχο στήλης και άλλα. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν κατά πολύ την αναγκαιότητα της επιλογής πρότυπης μεθόδου έκπλυσης. Η ΕΟΚ, σε πρόσφατη πρόταση οδηγίας για τη διάθεση των αποβλήτων στο έδαφος, προτείνει η μέθοδος έκπλυσης των αποβλήτων να είναι κοινή για τα κράτη-μέλη της.

2.2 Συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων στα συστήματα καύσης και αεριοποίησης

2.2.1. Κατανομή ιχνοστοιχείων-Ιχνοστοιχεία σε γαιάνθρακες

Οι χημικές και φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση του γαιάνθρακα είναι πολύπλοκες. Τα ιχνοστοιχεία εισάγονται αρχικά στο σύστημα, μέσω του γαιάνθρακα τροφοδοσίας, είτε σαν εγκλείσματα σε σωματίδιά του ή σαν διακριτά μέταλλα και τεμάχια. Κατά την καύση τα σωματίδια υπόκεινται πολύπλοκες αλλαγές που περιλαμβάνουν το σχηματισμό εξανθρακωμάτων, τη σύντηξη των λιωμένων εγκλεισμάτων καθώς και την εξάτμιση των πτητικών στοιχείων. Φυσικές διεργασίες, ακόμη, οι οποίες σχετίζονται με το σχεδιασμό της εργοστασιακής μονάδας, την ένταση της τύρβης που αυτή λειτουργεί, τις συσκευές ελέγχου ρύπανσης που χρησιμοποιεί, το προφίλ των θερμοκρασιών, αλλά και άλλες παραμέτρους, επηρεάζουν κατά πολύ την κατανομή των ιχνοστοιχείων.

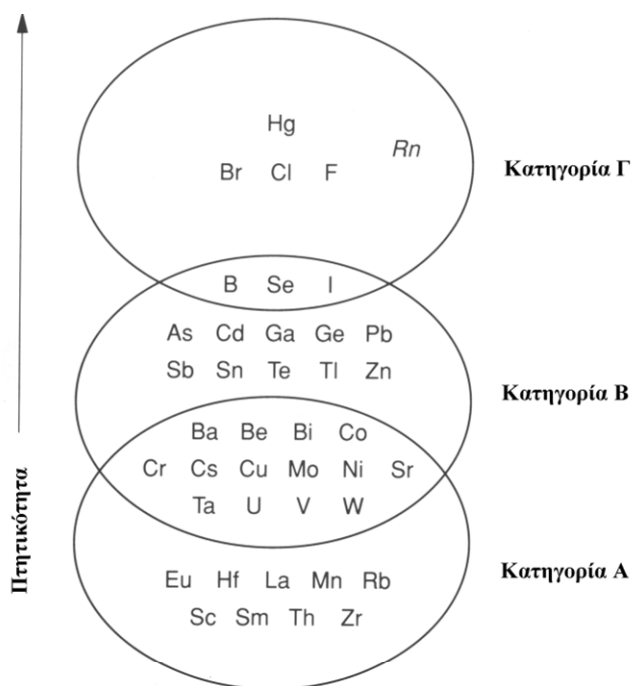
Μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς έχουν δείξει ότι τα ιχνοστοιχεία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, σύμφωνα με την κατανομή τους κατά τη διάρκεια καύσης άνθρακα. Οι κατηγορίες αυτές έγιναν από τον Smith (1987). Προσφάτως επιβεβαιώθηκαν και από μελέτες των (Germani and Zoller, 1988; Meij, 1989). Τα ιχνοστοιχεία δείχνουν επίσης παρόμοια συμπεριφορά και στα συστήματα αεριοποίησης [Clarke, 1991a]. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- **Κατηγορία 1^η:** Στοιχεία που συγκεντρώνονται στα χονδρόκοκκα στερεά υπολείμματα (π.χ. στον πάτο του καυστήρα ή στη σκωρία του αεριοποιητή), ή κατανέμονται ισότιμα μεταξύ στερεών υπολειμμάτων και σωματιδίων (όπως στην ιπτάμενη τέφρα ή στα σωματίδια του αεριοποιητή) και τα οποία δεσμεύονται κατά κύριο λόγο από συστήματα ελέγχου σωματιδιακής ύλης. Αυτά τα στοιχεία είναι κυρίως τα λιθοφιλικά (π.χ. Ba, Ce, Cs, Mg, Mn, Th).

- **Κατηγορία 2^η:** Στοιχεία που συγκεντρώνονται περισσότερο στη σωματιδιακή ύλη, παρά στη χονδρόκοκκη σκωρία (τέφρα). Αυτά είναι συνήθως και εμπλουτισμένα με σωματίδια τα οποία διαφεύγουν από τα συστήματα ελέγχου της μονάδος. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα χαλκοφιλικά στοιχεία (π.χ. As, Cd, Cu, Pb, Sb, Se, Zn).

- **Κατηγορία 3^η:** Εδώ ανήκουν τα πιο πτητικά στοιχεία. Συγκεντρώνονται κυρίως στην αέρια φάση ή σαν ατμοί και εκλείπουν από όλες τις στερεές φάσεις (π.χ. Br, Hg, I).

Υπάρχουν βέβαια και στοιχεία, όπως Cr, Ni, U και V, τα οποία δείχνουν ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης κατηγορίας, αλλά και άλλα πάλι που στην κατανομή τους συμπεριφέρονται μεταξύ δεύτερης και τρίτης κατηγορίας, όπως το Se. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 2.1 και μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη μεγάλη ποικιλία συνθηκών λειτουργίας και κυρίως στη θερμοκρασία η οποία ελέγχει την πτητικότητα των στοιχείων.



Σχήμα 2. 1. Κατηγοριοποίηση των ιχνοστοιχείων βάσει της συμπεριφοράς τους κατά την καύση και αεριοποίηση

Υπάρχουν διάφορες ονομασίες και ορισμοί για την καθεμιά από τις παραπάνω ομάδες στοιχείων που δίνονται κατά καιρούς από διάφορους συγγραφείς, που βασίζονται σε θεωρητικές συνθήκες, όπως θερμοδυναμικά δεδομένα ή θερμοκρασίες λειτουργίας των ΑΗΣ.

Τα περισσότερα όμως ιχνοστοιχεία έχουν άμεση σχέση με τη σωματιδιακή ύλη και τα σωματίδια εν γένει. Τα πιο πτητικά στοιχεία συμπυκνώνονται εκλεκτικά πάνω στην επιφάνεια μικρότερων σωματιδίων, που εξέρχονται μαζί με το αέριο ρεύμα της καπνοδόχου. Έτσι, τα μικρότερα σωματίδια εμπλουτίζονται με συγκεκριμένα στοιχεία που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία.

Η εκπομπή των ιχνοστοιχείων αναμένεται χαμηλότερη σε συστήματα ρευστοστερεάς κλίνης σε σύγκριση με εκείνη σε συμβατικά συστήματα καύσης κονιοποιημένου άνθρακα, διότι τα πρώτα λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, η μειωμένη εκπομπή στα συστήματα ρευστοστερεάς κλίνης μπορεί να αντισταθμιστεί μερικώς από τη μακρύτερη παραμονή στη ζώνη καύσης, επιτρέποντας έτσι μεγαλύτερου βαθμού εξαέρωση. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι ελαττώνοντας το βάθος της κλίνης μειώνονται οι εκπομπές συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων. Ο υψηλότερος ρυθμός εκπομπής ιχνοστοιχείων για μεγαλύτερα βάθη κλίνης μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι αυξάνεται η τριβή και η φθορά που προκαλεί η τέφρα, που μπορεί να διαπεράσει μέσα στα συστήματα καθαρισμού της σωματιδιακής ύλης. Επίσης, η προσθήκη ασβεστόλιθου ή δολομίτη για επί τόπου αποθείωση της κλίνης έχει την αρνητική συνέπεια της αύξησης μερικών ιχνοστοιχείων (π.χ. Pb, Cd και Mn). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο ασβεστόλιθος αποτελεί επιπρόσθετη πηγή εκπομπής ιχνοστοιχείων, αλλά και στο ότι αυξάνει το ύψος της κλίνης (και άρα προκαλείται φθορά στο υλικό της) για συστήματα που λειτουργούν με προσροφητές. Υπάρχουν όμως και θεωρίες οι οποίες αντιτίθενται σ' αυτήν τη δήλωση και υποστηρίζουν ότι η διαφορά στην εκπομπή ιχνοστοιχείων με την προσθήκη ή μη ασβεστόλιθου είναι πολύ μικρή. Ακόμα δοκιμές που έγιναν στη ρευστοστερεά κλίνη υποδεικνύουν ότι οι αλλαγές στην πίεση λειτουργίας έχουν επίσης μικρό αποτέλεσμα στην αλλαγή της κατανομής των ιχνοστοιχείων.

Η κατανομή των ιχνοστοιχείων στα συστήματα αεριοποίησης είναι γενικά παρόμοια με αυτή που παρουσιάστηκε στα συστήματα καύσης. Η χρήση ασβεστόλιθου, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του ιξώδους ή των προσροφητών που χρησιμοποιούνται για αποθείωση της ρευστοστερεάς κλίνης, μπορεί να «συνεισφέρει» μερικά ιχνοστοιχεία, όπως και στα συστήματα καύσης. Ιχνοστοιχεία που μπορεί να δώσουν υδρίδια (π.χ. B₂H₄, SeH₂ και AsH₃) και μεταβατικά μέταλλα που μπορεί να σχηματίσουν οργανομεταλλικές ενώσεις (όπως Fe- και Ni-

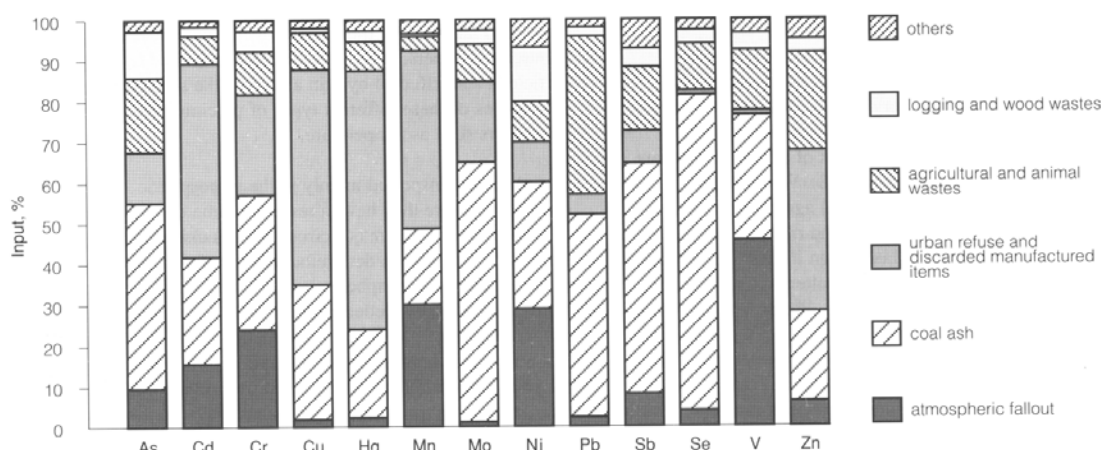
καρβονύλια) μπορεί να επιδείξουν πτητική συμπεριφορά. Η ανακύκλωση σωματιδίων έχει εφαρμοστεί σε μερικά συστήματα αεριοποίησης, προκειμένου να προκύψουν υπολείμματα υπό μορφή σκωρίας και αυτή η διαδικασία μπορεί να αλλάξει την κατανομή των ιχνοστοιχείων. Επίσης, αυτή η μέθοδος εμπλουτίζει τη σκωρία σε ορισμένα ιχνοστοιχεία (όπως Co, Cr, Cu και Ni). Άλλα πάλι προσκολλώνται στην επιφάνεια σωματιδίων (όπως Pb, Sn και Zn). Τέλος, αέρια της κλίνης μπορεί να περιέχουν αυξημένες ποσότητες σε πτητικά στοιχεία (π.χ. As, Cd, Hg και Sb).

Επειδή τα πιο πτητικά ιχνοστοιχεία βρίσκονται στις επιφάνειες λεπτόκοκκων σωματιδίων που μεταφέρονται στον καυστήρα ή τον αεριοποιητή, η εκπομπή τους οφείλεται περισσότερο στην ικανότητα-αποδοτικότητα του συστήματος καθαρισμού, παρά στη μέθοδο μετατροπής του γαιάνθρακα. Αυτά τα συστήματα καθαρισμού μπορούν να βοηθήσουν και στην ελάττωση πτητικών στοιχείων που παραμένουν και στην αέρια φάση.

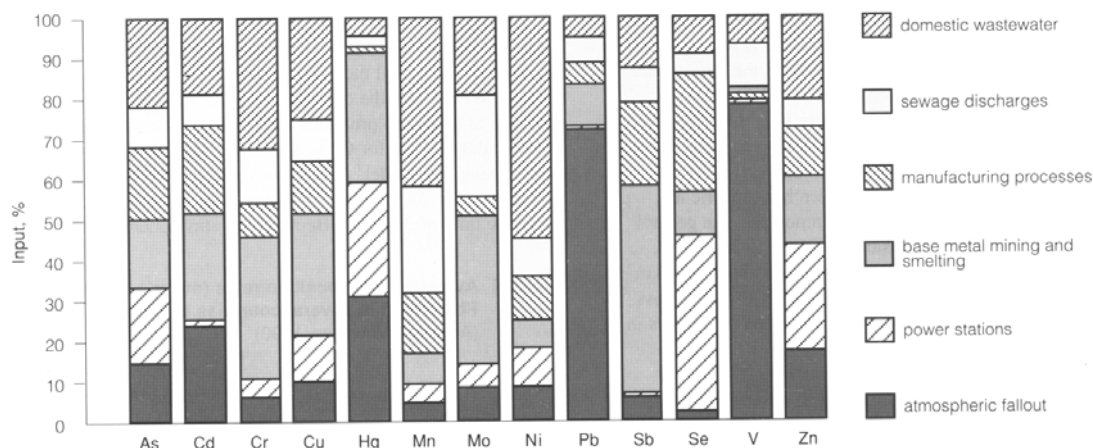
2.2.2. Απόθεση

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα, ως γνωστό, είναι αποτέλεσμα εκπομπών από μια πληθώρα πηγών. Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι οι «συνεισφορές» στην απόθεση ιχνοστοιχείων στα εδάφη και στα νερά, από ξεχωριστές πηγές, δεν μπορούν να εκτιμηθούν και να υπολογιστούν. Ο Nriagu (1990) υπολόγισε τις κατά μέσο όρο παγκόσμιες αποθέσεις διαφόρων ιχνοστοιχείων στα εδάφη, αλλά και τα υδροσυστήματα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 2.2. και 2.3. Για τις αποθέσεις ιχνοστοιχείων στα εδάφη, που προκαλούνται από την ατμόσφαιρα, φαίνεται ότι αποτελούν τη μικρότερη από τις πηγές σε σύγκριση με άλλες, όμως είναι υπεύθυνες για το 20% ως 50% των εκπομπών Cr, Mn, Ni και V. Για τις αποθέσεις στα υδροσυστήματα η ατμόσφαιρα είναι υπεύθυνη για το >50% του Pb και V, και για το 20% ως 50% του Cd και Hg. Λέγοντας βέβαια «εισφορά» από την ατμόσφαιρα, εννοούμε όλες εκείνες τις πηγές εκπομπών που οι ρύποι τους καταλήγουν στην ατμόσφαιρα. Έτσι, για παράδειγμα, τα συστήματα καύσης και αεριοποίησης θα είναι υπεύθυνα για ένα ποσοστό που χρεώνεται σαν «απόθεση από την ατμόσφαιρα». Είναι σημαντικό ακόμα να αναφέρουμε ότι τα σχήματα αυτά δείχνουν τιμές για την

παγκόσμια κατάσταση και είναι συνεπώς ευνόητο ότι οι πραγματικές τιμές απόθεσης σε τοπικά επίπεδα ποικίλλουν κατά πολύ, ειδικά αν λάβουμε υπόψη μας και την έκπλυση ορισμένων αποθέσεων. Μερικές μελέτες έχουν εξετάσει την απόθεση ιχνοστοιχείων σε αγροτικές, αλλά και βιομηχανικές περιοχές. Έχει ανακαλυφθεί ότι απομακρυσμένες λίμνες στη Β. Αμερική και τη Σκανδιναβία, πολύ μακριά από βιομηχανικές πηγές, έχουν μολυνθεί με υδράργυρο [Porcella, 1990; Neme, 1991; Lindqvist et al, 1991]



Σχήμα 2.2. Παγκόσμιες εναποθέσεις ιχνοστοιχείων στα εδάφη



Σχήμα 2.3. Παγκόσμιες εναποθέσεις ιχνοστοιχείων στα υδάτινα οικοσυστήματα

Στο παρελθόν, ο Hg εθεωρείτο μόνο για όσες βιομηχανίες απέβαλλαν στερεά ή υγρά απόβλητα. Όμως, η μόλυνση από Hg έχει αποδοθεί εν μέρει και σε εκπομπές από εργοστάσια χαρτιού, χαλυβουργία κ.α. [Glass et al, 1990]. Σημαντικό επίσης ποσοστό του Hg, που απαντάται στις απομακρυσμένες λίμνες των ΗΠΑ, μπορεί να

αποδοθεί σε απόθεση από την ατμόσφαιρα και μάλιστα η ατμοσφαιρική αυτή απόθεση είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο ποσοστό Hg που απαντάται στα ψάρια [Neme, 1991]. Ομοίως, απομακρυσμένες δασικές λίμνες στη Σουηδία και Φινλανδία, χωρίς άμεσες εργοστασιακές αποθέσεις, έχουν βρεθεί να περιέχουν αυξημένες ποσότητες και συγκεντρώσεις Hg [Lindqvist et al, 1991]. Η μόλυνση τέτοιων απομακρυσμένων λιμνών δεν μπορεί να συσχετιστεί με μεμονωμένες αποθέσεις Hg, αλλά περισσότερο με ευρεία μόλυνση του αέρα και μακρά μεταφορά ρύπων. Πρόσφατες μελέτες σε απομακρυσμένες λίμνες στο Οντάριο του Καναδά, έχουν δείξει μείωση της ποσότητας Hg ως προς το βάθος του ιζήματος, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει μια πρόσφατη απόθεση τις τελευταίες δεκαετίες [Lindqvist et al, 1991].

Σε στάσιμες λίμνες, στις οποίες γίνεται εισροή, η ατμοσφαιρική απόθεση αποτελεί την πιο σημαντική πηγή για την παρουσία Hg, ενώ σε λίμνες αποστράγγισης, η προσθήκη άλλων υγρών αποβλήτων μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή για την απόθεση Hg [Porcella, 1990]. Η μετρούμενη ετήσια εισροή από την ατμόσφαιρα σε μια λίμνη της πρώτης κατηγορίας στο Wisconsin, στις ΗΠΑ, ήταν περίπου $15 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (ισοδύναμη με ατμοσφαιρική απόθεση $1,5 \text{ g}/\text{year}$ σε όλη τη λίμνη). Άλλες μελέτες σε επιφάνειες των λιμνών στη Minnesota, στις ΗΠΑ, έχουν βρει ότι η ετήσια απόθεση Hg ήταν $10,4\text{-}15,4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ [Sorensen et al, 1990] και $18\text{-}26 \mu\text{g}/\text{m}^2$ [Neme, 1991] που είναι ισοδύναμες ποσότητες με περίπου $2 \text{ g}/\text{year}$ σε μια λίμνη με έκταση 10 ha . Οι Sorensen et al (1990) σημείωσαν ότι η απευθείας ατμοσφαιρική εισροή Hg σε λίμνες της δεύτερης κατηγορίας θα δώσει λάθος συνολική εκτίμηση, μιας και το νερό που πέφτει και απευθείας αλλά και εμμέσως καταλήγει στο νερό της λίμνης. Έχει επίσης υπολογιστεί ότι ένα ποσοστό της τάξης του 60% του Hg στα κατακάθια (πάτος μιας λίμνης) οφείλεται σε ατμοσφαιρικές αποθέσεις στην επιφάνεια αυτής και το υπόλοιπο σε βροχοπτώσεις.

Εφ' όσον τα υπολείματα καύσης γαιάνθρακα, κυρίως για παραγωγή ηλεκτρισμού, είναι υπεύθυνα για περίπου το 1/3 των εκπομπών Hg των ΗΠΑ, αυτό σημαίνει ότι και οι χρήσεις του είναι υπεύθυνες για ένα ανάλογο ποσοστό Hg που φτάνει και μολύνει τις λίμνες. Μελέτες που έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '80 στο Wisconsin και στο Michigan (αποτελέσματα από τον Neme, 1991) υπολόγισαν ότι η καύση γαιάνθρακα ήταν υπεύθυνη για περίπου 32% των εκπομπών Hg στο Wisconsin

(συνολικό ποσό 5.6 τόννων) και περίπου 42% των εκπομπών Hg στο Michigan (συνολικό ποσό 6.1 τόννων)

Μια μελέτη που έγινε από τους Valenta et al (1986) συνέκρινε μέσες ημερήσιες αποθέσεις ιχνοστοιχείων σε πολλές περιοχές στη Γερμανία για τα έτη 1980-1984. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι υπάρχει μια γενική τάση για χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων, σε σχετικά αγροτικές, μη μολυσμένες περιοχές, σε σχέση με πιο αυξημένες τιμές για περισσότερο βιομηχανικές περιοχές, κυρίως για τα στοιχεία Cd, Pb και Zn. Αυτού του είδους η τάση δε φαίνεται τόσο έντονη και στο Cu γι' αυτό και οι συγγραφείς δεν έδωσαν κάποια εξήγηση.

Οι Alcano et al (1990) χρησιμοποίησαν ένα κλιματικό μοντέλο, προκειμένου να φτιάξουν «χάρτες απόθεσης» για το As, Cd, Pb, και τον Zn ανά την Ευρώπη. Για το As η μέγιστη απόθεση σημειώθηκε στη Γερμανία και την Πολωνία (πάνω από $4\text{mg/m}^2\text{y}$). Το ίδιο πρότυπο απόθεσης ίσχυσε και για τον Zn. Η απόθεση του Zn ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του As, φτάνοντας τα $57\text{ mg/m}^2\text{y}$ στη Γερμανία. Ο «χάρτης απόθεσης» για το Cd έδειξε μέγιστη τιμή απόθεσης $1.4\text{ mg/m}^2\text{y}$ στο Donetsk στην Ουκρανία, Β. Ισπανία και Τσεχοσλοβακία, καθώς και στις Κάτω Χώρες. Το πρότυπο για τον Pb είχε κατά κανόνα χαμηλότερες συγκεντρώσεις, από τ' άλλα ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν. Αυτό συνέβη εξ' αιτίας του γεγονότος ότι η πλειοψηφία των αποθέσεων Pb οφείλεται σε ευρεία κατανομή ρύπων που προέρχονται από κινητές πηγές (αυτοκίνητα κ.α.)

Κυρίως χρησιμοποιούνται δύο τρόποι (μέθοδοι) εκτίμησης της απόθεσης ρύπων γύρω από μια πηγή. Οι «έμμεσες μέθοδοι» και οι «άμεσες μέθοδοι».

- **Έμμεσες μέθοδοι:** Αυτές περιλαμβάνουν τη μελέτη απορρόφησης των ρύπων, μέσα σ' ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, από τα εδάφη ή άλλα φυτά που διακρίνονται από μακροζωία.
- **Άμεσες μέθοδοι:** Εδώ έχουμε μετρήσεις ρύπων στον αέρα ή σε κάποιες επιφάνειες ή σε μονάδες συλλογής ρύπων ή ακόμα και σε φυτά όπου απορροφούνται και εκτίθενται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, όπως τις βρύες.

Μέθοδοι απόθεσης.

Οι περισσότεροι σταθμοί ενέργειας χρησιμοποιούν μεθόδους απόρριψης υγρής τέφρας. Στους χώρους αυτούς εμφανίζεται τάση για μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από ιχνοστοιχεία τα οποία εκχυλίζονται από την τέφρα [Carlson and Adriano, 1993]. Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούν πολύ υψηλές αναλογίες υγρών προς στερεά από 10:1 έως 20:1 [Chu et al., 1978]. Συνεπώς, παράγονται μεγάλες ποσότητες νερού, που περιέχουν διαλυμένα στοιχεία που προέρχονται από την τέφρα. Η σύσταση του νερού στον χώρο απόθεσης της τέφρας εξαρτάται από την τέφρα, από την ποιότητα του νερού που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση και από την σχέση μεταξύ του χώρου απόθεσης και των συστατικών του κυκλώματος του νερού του ενεργειακού σταθμού.

Το υπερκείμενο νερό στους χώρους απόθεσης μπορεί να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για την μεταφορά της τέφρας. Οι κλειστού κύκλου λειτουργίες δεν αποβάλλουν το υπερκείμενο νερό σε επιφανειακά ρέματα, εκτός εάν η αποθηκευτική τους ικανότητα αυξάνεται κατά την διάρκεια περιόδων έντονων βροχοπτώσεων. Αντίθετα, στις μη ανακυκλώσιμες μεθόδους (μιας εκχύλισης) το υπερκείμενο νερό αποβάλλεται προς έναν υδάτινο αποδέκτη και μια καινούρια ποσότητα νερού χρησιμοποιείται για την εκχύλιση. Έτσι, δεν υπάρχει η δυνατότητα να αυξηθούν με τον χρόνο οι συγκεντρώσεις των στοιχείων, όπως συμβαίνει στα ανακυκλώσιμα συστήματα. Η τοποθέτηση των ενεργειακών σταθμών, οι οποίοι χρησιμοποιούν μη ανακυκλώσιμα συστήματα, πρέπει να γίνεται κοντά στις ακτές της θάλασσας ή ποταμών, ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορα η διάλυση του εκχυλιζόμενου νερού. Αντίθετα, οι ενεργειακοί σταθμοί που χρησιμοποιούν ανακυκλώσιμα συστήματα βρίσκονται σε ηπειρωτικές περιοχές κοντά σε ποτάμια, έτσι ώστε να αντλούν φρέσκο νερό π.χ. Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας. Τις περασμένες δεκαετίες, υπήρχε η τάση απόθεσης της ξηρής τέφρας σε εγκαταλελειμμένα ορύγματα ορυχείων, που δημιουργούνται μετά το πέρας της εκμετάλλευσης (open pit mining). Ένας σωστά δομημένος χώρος απόθεσης ξηρής τέφρας δεν επιτρέπει την διήθηση των υδάτων. Επιπρόσθετα, λόγω της ύπαρξης άμορφου πυριτίου και υδροξειδίου του ασβεστίου, ιδιότητες που πολλές τέφρες μπορούν να έχουν, δημιουργείται μια τσιμεντοποιημένη ζώνη με πάρα πολύ

μικρή περατότητα. Έτσι, η διήθηση του βρόχινου νερού και το δυναμικό μόλυνσης των υπογείων νερών μειώνεται.

Τόσο τα ξηρά, όσο και τα υγρά συστήματα απόθεσης επιδρούν στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά. Τα επιφανειακά νερά είναι πιο πιθανό να επηρεαστούν από το αποβαλλόμενο νερό ενός συστήματος απόθεσης υγρής τέφρας. Η διαφυγή μέσω των τοιχωμάτων των καναλιών μεταφοράς, των τεχνητών λιμνών ή η προς τα κάτω κίνηση του μολυσμένου νερού από το σημείο εκκίνησης προκαλούν μόλυνση των επιφανειακών νερών. Η υποβάθμιση της ποιότητας του υπογείου υδροφόρου ορίζοντα με την διήθηση του νερού μπορεί να συμβεί τόσο στις περιοχές απόθεσης των υγρών, όσο και σε αυτές των ξηρών συστημάτων. Η επίδραση αυτή είναι διαφορετική για κάθε περίπτωση. Η επιπλέον εναπόθεση της τέφρας σε ένα υγρό σύστημα απόθεσης, του οποίου το νερό είναι ήδη κορεσμένο από τα διαλελυμένα συστατικά που προήλθαν από τα σωματίδια της τέφρας, αυξάνει την πιθανότητα για ρύπανση των υπογείων νερών λόγω της διήθησης του νερού, εάν το υπόστρωμα είναι υδατοπερατό.

2.2.3. Έκπλυση

Το κύριο πρόβλημα με τη διάθεση της τέφρας- όπως αναφέρθηκε και παραπάνω- είναι η ελαχιστοποίηση του κινδύνου για τη ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Γι' αυτό, ο έλεγχος για την ανάλυση των τοξικών χαρακτηριστικών της τέφρας θα πρέπει να σχετίζεται όχι μόνο με την απ'ευθείας ανάλυση των τοξικών ομάδων, αλλά και με την ικανότητά τους να περνούν στην υδατική φάση. Μια τοξική ομάδα που είναι ακινητοποιημένη (immobilized) πάνω στη μάζα της τέφρας δημιουργεί πολύ λιγότερο κίνδυνο (environmental risk) από μια λιγότερο τοξική, που όμως μπορεί να εκπλυθεί εύκολα (να περάσει εύκολα στην υδατική φάση).

Ο «έλεγχος έκπλυσης» (leaching test) είναι ο απαιτούμενος πειραματικός έλεγχος για να διευρυνθεί η ικανότητα μιας τοξικής ομάδας ή ουσίας να εκπλυθεί στην υδάτινη φάση. Με τον έλεγχο αυτό γίνεται μια προσπάθεια να προσομοιαστούν οι συνθήκες

που επικρατούν στο χώρο απόθεσης της τέφρας (και γενικότερα των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων), ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επικινδυνότητά της.

Δημιουργία εκπλυμάτων

Ως έκπλυμα (leachate) ορίζεται το υγρό (νερό) που κινείται μέσα στο στερεό απόβλητο διαλύοντας τα ευδιάλυτα συστατικά ή παρασύροντας αιωρούμενα στερεά υλικά από αυτό.

Οι πηγές του νερού για το σχηματισμό εκπλυμάτων είναι κατά κύριο λόγο οι βροχοπτώσεις, η εισροή του νερού μέσα από το τελικό επικάλυμα και τα υπόγεια νερά που ενδεχομένως ρέουν πλευρικά στους γεωλογικούς σχηματισμούς που περιβάλλουν τη χωματερή. Στο σχηματισμό εκπλυμάτων συντελούν τα φυσικά αποθέματα υγρασίας του στερεού αποβλήτου και το νερό που παράγεται από την αποσύνθεσή του.

Τα εκπλύματα αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, από τη στιγμή που συσσωρεύονται σταθερά για μεγάλη χρονική περίοδο. Τότε, η δυνατότητά τους να προκαλέσουν την καταστροφή γίνεται δύσκολα αντιληπτή.

Δημιουργείται, λοιπόν, σημαντικός κίνδυνος από τη διείσδυση των εκπλυμάτων στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, επιβραδύνοντας έτσι τα αποθέματα του πόσιμου νερού.

Ποσότητα και σύσταση των εκπλυμάτων

Η ποσότητα των εκπλυμάτων που δημιουργείται στο χώρο απόθεσης των αποβλήτων, και ειδικότερα της τέφρας, είναι μια συνάρτηση της ποσότητας του νερού που διατίθεται. Συνοψίζοντας τις πηγές νερού αναφέρονται:

1. Τα νερά των βροχοπτώσεων που πέφτουν κατευθείαν στην τέφρα κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

2. Τα νερά που εισρέουν στο χώρο απόθεσης από εξωτερικές περιοχές
3. Τα νερά που τυχόν περιέχονται στην ίδια την τέφρα
4. Το νερό που ενδεχομένως εισβάλλει διαμέσου των πλευρικών τοιχωμάτων του χώρου απόθεσης.
5. Τα υπόγεια νερά που βρίσκονται σε σχετικά υψηλούς υδροφόρους ορίζοντες και ρέουν στη βάση του χώρου απόθεσης της τέφρας, έτσι ώστε να μπορούν να διεισδύσουν σ' αυτήν.

Η ποιότητα και η σύσταση των εκπλυμάτων που παράγονται εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες του αποβλήτου, από τη γεωλογική διαμόρφωση της περιοχής απόθεσης, την ηλικία της απόθεσης και από τη μικροβιολογική δράση. Είναι φανερό, ότι η τέφρα δεν μπορεί ν' αξιολογηθεί άμεσα όσον αφορά στην ποιότητα των εκπλυμάτων της, αφού η ίδια η τέφρα ποικίλει όσον αφορά στα παραπάνω πέντε χαρακτηριστικά.

Μετακίνηση των εκπλυμάτων

Το νερό που πέφτει στην επιφάνεια του χώρου απόθεσης είναι δυνατόν να κατεισδύσει ως εξής:

- α) διαρρέοντας από την επιφάνεια να βρεθεί μέσα στ' αποχετευτικά συστήματα που περιβάλλουν το χώρο απόθεσης
- β) εισχωρώντας μέσα στο υλικό που καλύπτει το χώρο απόθεσης και παραμένοντας εκεί να εξατμιστεί με αργό ρυθμό και να επιστρέψει στην ατμόσφαιρα
- γ) εισχωρώντας μέσα στο υλικό επικάλυψης και διαποτίζοντας αυτό, να μετακινηθεί βαθιά, εκεί που βρίσκονται τα στερεά απόβλητα.

Κατά το σχεδιασμό του χώρου απόθεσης, συχνά υποτίθεται ότι η ποσότητα του νερού που κινείται μέσα στο χώρο αυτό, διεισδύοντας σε βάθος, είναι ίση με την ποσότητα των εκπλυμάτων που δημιουργούνται στη βάση. Κατά συνέπεια, τα πρωταρχικά μέτρα που πρέπει να ληφθούν για τον περιορισμό των εκπλυμάτων θα πρέπει να είναι τέτοια που να παρεμποδίζουν την εισροή νερού στο χώρο απόθεσης.

Με την εισροή του νερού διευκολύνονται κάποιες βιολογικές δράσεις, οι οποίες είναι αερόβιες ή αναερόβιες και εξαρτώνται από το στάδιο αποσύνθεσης που βρίσκεται το απόβλητο (οργανικά απόβλητα) και το διαθέσιμο οξυγόνο.

Όταν τα εκπλύματα πλησιάσουν το κάτω μέρος του χώρου απόθεσης, τότε θα κινηθούν μέσα από τη βάση του και θα οδηγηθούν στους υπόγειους υδάτινους σχηματισμούς. Αν συναντήσουν ένα αδιαπέρατο στρώμα ενδιάμεσα στο χώρο απόθεσης, τότε θα προχωρήσουν πλευρικά μέχρι να συναντήσουν διαπερατό έδαφος, για να συνεχίσουν την πορεία τους προς τα κάτω. Ανάλογα με τους υπάρχοντες γεωλογικούς σχηματισμούς, τα εκπλύματα αυτά μπορεί να γίνουν πηγή ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα που βρίσκεται κάτω από το χώρο απόθεσης. Η πορεία που ακολουθείται εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα των υλικών που υπάρχουν. Αν ο χώρος απόθεσης είναι επίπεδος και το σύστημα συλλογής των εκπλυμάτων βρίσκεται στη βάση του, τότε το επιβαρυμένο νερό που κινείται προς τα κάτω μπορεί ν' ανακτηθεί. Αν δεν υπάρχει σύστημα συλλογής ή τα εκπλύματα έχουν διαρεύσει έξω, τότε αυτά θα κινηθούν κάτω από το απόβλητο και πιθανόν θα εισχωρήσουν στο σύστημα ροής των υπογείων νερών [Κάτζικα, 1990].

2.3 Μελέτες έκπλυσης ιχνοστοιχείων από τέφρες γαιανθράκων και βιομάζας

2.3.1. Μέθοδοι εκτίμησης της εκπλυσιμότητας της τέφρας

Υπάρχει μια πληθώρα αιτιών για τις οποίες γίνεται έκπλυση της τέφρας και μερικές από αυτές είναι οι παρακάτω:

- 1) για να εκτιμηθούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν σε σχέση με ήδη υπάρχοντα κριτήρια, όσον αφορά στην απόθεση στερεών υπολειμμάτων.
- 2) για ν' αποφανθούμε για τη μέγιστη ποσότητα ευδιάλυτων αλάτων που μπορούν να εκπλυθούν από την τέφρα (μέγιστο δυνατό φράγμα έκπλυσης)
- 3) για να υπολογιστεί η πιθανή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο υπερκείμενο υγρό, σ' ένα σύστημα απόθεσης
- 4) για να γίνει το «προφίλ» συγκεντρώσεων-χρόνου, διαλυμένης ουσίας που προέρχεται από την τέφρα
- 5) για να εκτιμηθούν οι πιθανές αλλαγές στη χημική κατάσταση των στοιχείων της τέφρας που υπόκεινται σε έκπλυση (pH, κ.α.)
- 6) τέλος, για την εξαγωγή κάποιων θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων προκειμένου να εισαχθούν σε μοντέλα για προσομοιακές προβλέψεις.

Υπάρχουν ποικίλοι τρόποι και μέθοδοι εκτίμησης της εκπλυσιμότητας της τέφρας, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως στην πολυπλοκότητα και το κόστος τους. Οι διαδικασίες έκπλυσης «Batch» είναι οι φθηνότερες και οι πιο γρήγορες, ενώ τα «λυσίμετρα εδάφους» (μεγάλες στήλες γεμάτες με στάχτη) είναι πολύ πιο σημαίνουσες, αλλά και πιο ακριβές για να στηθούν και να διατηρηθούν. Τα εν γένει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δύο προαναφερθέντων μεθόδων είναι αντικείμενο ολόκληρης μελέτης, που έχει γίνει κατά καιρούς από διάφορους επιστήμονες και αν μη τι άλλο δεν είναι της παρούσης εργασίας. Εν περιλήψει όμως, μπορούμε να πούμε ότι η σωστή «εκμετάλλευση» του λόγου στερεού προς υγρό, του pH, της συμπλεκτικής ικανότητας, αλλά και άλλων εξεταζόμενων συνθηκών που λαμβάνουν χώρα σ' ένα αντιδραστήρα «Batch», μπορούν να καθορίσουν τις γεωχημικές αντιδράσεις που ελέγχουν τη διαδικασία έκπλυσης και να προσδιορίσουν θερμοδυναμικές και κινητικές σταθερές των κυρίαρχων διαδικασιών που πρόκειται

να συμβούν [Van der Sloot, 1991; Zachara and Streile, 1991; Dusing et al, 1992]. Τα συστήματα των στηλών, έρχονται να πάρουν τ'αποτελέσματα από τα τέστ των αντιδραστήρων «Batch» προσφέροντας πληροφορίες στο κατά πόσο επιδρούν οι συγκεντρώσεις ροής στη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την έκπλυση στερεών υπολλειμάτων συχνά αμφισβητούνται είτε για την αξιοπιστία των εδαφών απ' όπου προήλθαν τ' αποτελέσματα, είτε για την εξαγωγή των όποιων αποτελεσμάτων από περιβαλλοντικές αποθέσεις. Παρά ταύτα, η έλλειψη συμφωνίας των αποτελεσμάτων και των μετρήσεων μεταξύ των μεθόδων έκπλυσης είναι τις περισσότερες φορές αποτέλεσμα ακατάλληλων και ανακριβών εξιδικεύσεων των φυσικών και χημικών συνθηκών που χρησιμοποιούνται στην εκάστοτε μέθοδο, παρά αδυναμίες της ίδιας της μεθόδου. Είναι βασικό οι λόγοι για τους οποίους γίνεται κάθε φορά η έκπλυση να ξεκαθαρίζονται από την αρχή, ούτως ώστε να επιστρατεύεται η σωστή κάθε φορά μέθοδος, να ορίζονται οι παράμετροι λειτουργίας και να μπορούν να προβλέπονται και να εκτιμούνται όσο το δυνατό καλύτερα πιθανές επιδράσεις μοναδικών χαρακτηριστικών (όπως η σύνθεση του νερού του εδάφους, η συμλεκτική ικανότητα κ.α.)

Η φύση της διαδικασίας απόθεσης της τέφρας που χρησιμοποιείται ή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί είναι τεράστιας σημασίας, αν σκεφτεί κανείς τα πλεονεκτήματα που έχουν διαφορετικοί τρόποι έκπλυσης. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις διαλυμένων ουσιών σ' ένα μονόδρομο (απ' ευθείας) υγρό σύστημα επεξεργασίας τέφρας αναμένεται να είναι μάλλον μικρής χρονικής διάρκειας, σε σχέση με τις μετρήσεις τους από ένα σύστημα «Batch» που χρησιμοποιεί λόγο υγρού προς στερεό 10:1 ή 20:1. Αυτό συμβαίνει, διότι το έντονο ανακάτεμα της τέφρας με νερό για μικρό χρονικό διάστημα, που ακολουθείται και από μια περίοδο «καταλαγιάσματος» της τέφρας, όπως συμβαίνει σε μια λίμνη, αναπαριστάται καλύτερα από ένα αντιδραστήρα ανάδευσης «Batch», απ' ότι μια διαδικασία με στήλες. Σε αντίθεση, η σύνθεση του εκπλύματος που παράγεται σε συνάρτηση με το χρόνο, από την αργή διείσδυση νερού μέσα από μια μάζα τέφρας, μπορεί να προβλεφθεί καλύτερα από μια μακράς διάρκειας δοκιμή με στήλες.

Η επίδραση φυσικών και χημικών παραμέτρων στη διάλυση ιχνοστοιχείων από τέφρες και η εφαρμογή διαφορετικών τύπων και μεθόδων έκπλυσης, προκειμένου να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα θ' αναλυθούν παρακάτω.

2.3.2. Φύση και διαλυτότητα ιχνοστοιχείων στην τέφρα

Είναι σημαντικό να εξετάσουμε τη φύση των κυρίως φάσεων στην τέφρα αφού οι ιδιότητές τους θα καθορίσουν, σε μεγάλο βαθμό, την εκπλυσιμότητα σημαντικών περιβαλλοντικά ιχνοστοιχείων, όταν αυτή έρθει σ'επαφή με το νερό. Τα ιχνοστοιχεία απαντώνται είτε μέσα στη μήτρα της τέφρας, είτε μέσα στην επιφάνεια σωματιδίων μαζί με τις κύριες επιφανειακές φάσεις. Στην πρώτη περίπτωση, ο ρυθμός απελευθέρωσης των ιχνοστοιχείων ελέγχεται από το ρυθμό διάλυσης της κύριας φάσης. Παρά ταύτα, στη δεύτερη περίπτωση, η ταυτότητα των πρωταρχικών αλλά και δευτερευόντων φάσεων στις επιφάνειες των σωματιδίων θα καθορίσει την εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων. Οι πρωταρχικές (πρωτεύοντες) φάσεις είναι αυτές που προκύπτουν από την καύση, ενώ οι δευτερεύουσες αυτές που προκύπτουν από την ανάμιξη της τέφρας με το νερό.

Η ορυκτολογική ανάλυση των σωματιδίων της τέφρας με χρήση X-ray, SEM-EDX(scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis), δείχνει ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων είναι υαλώδεις σφαίρες που αποτελούνται (στο υπόλοιπό τους) από χαλαζία, μολύβδη και μη-μαγνητικά σιδηροξείδια [Adriano et al, 1980; Hulett et al, 1980; Hulett and Weinberger, 1980; Furuya et al, 1987]. Αυτές οι κύριες φάσεις χρήζουν μεγάλης προσοχής, αν και θεωρούνται ασήμαντες από περιβαλλοντικής άποψης, και μόνο πολύ μικρές ποσότητες μπορεί να εκπλυθούν από τη μήτρα της τέφρας. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι οι κύριες φάσεις εκείνες που θα παρουσιάσουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της διαλυτότητας των ιχνοστοιχείων.

Αυτό όμως που θα καθορίσει το pH και τη βασική ιοντική σύνθεση του αρχικού εκπλύματος που παράγεται όταν η τέφρα έρχεται σ' επαφή με το νερό, είναι τα

συστατικά της τέφρας που βρίσκονται στην ευδιάλυτη επιφάνειά της. Μικρής αλλά και μακράς χρονικής διάρκειας εκπλύσεις, καθώς και φασματοσκοπικές τεχνικές για την επιφάνεια της τέφρας έχουν χρησιμοποιηθεί, ούτως ώστε να εξαχθούν πληροφορίες για τα κύρια στοιχεία της επιφάνειας των σωματιδίων που απαρτίζουν την τέφρα.

Η ύπαρξη μιας οξικής επιφάνειας που προσροφά π.χ. SO_2 υποδεικνύεται από μελέτες έκπλυσης, οι οποίες δείχνουν αρχικά μια πτώση στο pH του εκπλύματος, ακολουθούμενες όμως από μια αύξηση, καθώς η οξύτητα εξουδετερώνεται με περαιτέρω αντίδραση των βαθύτερων στρωμάτων των σωματιδίων της τέφρας [Turner et al, 1982; Roy and Griffin, 1984]. Αυτή η αρχική πτώση παρατηρείται ακόμα και σε τέφρες που τελικά παράγουν ένα πλήρως αλκαλικό έκπλυμα. Θα πρέπει επίσης να επισημάνουμε ότι οι σχετικές ποσότητες αλκαλικών γαιών και μεταλλικών σουλφιδίων στον αρχικό γαιάνθρακα καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό το pH της τέφρας.

Η φύση των φάσεων, που ελέγχει τις διαλυτότητες των κυρίων στοιχείων των εκπλυμάτων της τέφρας, έχει να κάνει με τις συγκεντρώσεις τους που εκτιμήθηκαν με τις προαναφερθείσες μεθόδους «Batch» και στηλών. Αυτές οι πληροφορίες συγκρίνονται με θερμοδυναμικές σχέσεις που προκύπτουν από γνωστές μεταλλικές φάσεις. Αν η προβλεπόμενη συμπεριφορά συμπίπτει με την παρατηρούμενη (από τις δοκιμές διαλυτότητας για ένα εύρος συγκεντρώσεων και τιμών pH), είναι πολύ πιθανό, οι διαλυτότητες των στοιχείων να ελέγχονται από τη συγκεκριμένη φάση που εξετάζεται. Σε μερικές μάλιστα περιπτώσεις, η ύπαρξη αυτών των φάσεων έχει επιβεβαιωθεί με ταυτοποίησή τους από XRD ή SEM τεχνικές.

Λεπτομερείς μελέτες του pH και των συγκεντρώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο έκπλυσης των στοιχείων από την τέφρα έχουν δείξει ότι η διαλυτότητα των διακριτών μεταλλικών φάσεων ευθύνεται για τη διαλυτική συμπεριφορά των Al, Ca, Fe, S, και Si από pH 5 – 11 [Chuand Ruane, 1978; Roy and Griffin, 1984; Ainsworth and Rai, 1987; Mattigod et al, 1990; Fruchter et al, 1990]. Οι πιθανές φάσεις ελέγχου της διαλυτότητας για τα παραπάνω στοιχεία είναι: άμορφο $\text{Al}(\text{OH})_3$ για $\text{pH} < 11$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για $\text{pH} < 12$, άμορφος $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για $\text{pH} < 10$. Τα λιγότερα στοιχεία (πληροφορίες) για τις παραπάνω υποθέσεις

διαλυτότητας τα έχουμε για τον $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και τον ουρακίτη. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτή την ανάλυση δεν περιλάμβαναν εκπλύματα με τιμές pH πάνω από 11. Ένα μεγάλο ποσοστό όμως τεφρών παράγουν ένα αρχικό έκπλυμα με pH πάνω απ' αυτή την τιμή. Η θερμοδυναμική επίσης ανάλυση υποθέτει ότι οι κινητικές διάλυσης είναι γρήγορες, σε σχέση με το χρόνο που χρησιμοποιούν οι μέθοδοι για να εξάγουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Κι ενώ αυτό μπορεί να αληθεύει για θειϊκά και υδροξειδικά συστατικά, μπορεί να μην ισχύει όμως για τις καρβονικές φάσεις, αφού οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων θα εξαρτώνται από το ρυθμό διάλυσης του διοξειδίου του άνθρακα στην υγρή τέφρα.

Είναι γνωστό ότι η διαλυτότητα του Fe και του S μπορεί να επηρεαστεί από αλλαγές στη συμπλεκτική ικανότητα. Η αναγωγή του Fe^{+3} σε Fe^{+2} , κάτω από ήπιες αναγωγικές συνθήκες, μπορεί να οδηγήσει σε εμπλουτισμένη διαλυτότητα αυτού του στοιχείου με pH μεταξύ 3 και 8. Κάτω από ισχυρές αναγωγικές συνθήκες, το SO_4^{-2} θα αναχθεί σε S^{-2} και θα πάρει τη μορφή μεταλλικών σουλφιδίων (όπως π.χ. πυροτίτης). Ωστόσο, δεδομένων των χαμηλών συγκεντρώσεων διαθέσιμου οργανικού άνθρακα, είναι μάλλον απίθανο να προκύψουν τόσο αναγωγικές συνθήκες, ώστε να συμβεί αυτό. [Adriano et al, 1980]. Μετρήσεις του Eh που έχουν αναφερθεί σε «λίμνες» τέφρας στηρίζουν αυτόν τον ισχυρισμό. [Turner et al., 1982]

Για να χρησιμοποιήσουμε τα παραπάνω, προκειμένου να προβλέψουμε, εκ των προτέρων, τις συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων στο έκπλυμα μιας συγκεκριμένης τέφρας, θα ήταν πρώτα απαραίτητο να καθορίσουμε τις εκπλύσιμες αναλογίες Al, Ca, Fe, S και Si στην τέφρα. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να παρθούν με τη χρήση ενός συνδυασμού μεθόδων «Batch» και χημικών διεργασιών, παρόμοιες μ' εκείνες που χρησιμοποίησαν οι Turner et al, 1982. Τα αποτελέσματα μπορούν στη συνέχεια να εισαχθούν σ' ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας (υπολογιστικό) όπως το MINTEQ [Allison et al, 1991] και να εκτιμηθεί η έκπλυση των κύριων στοιχείων από την τέφρα, κάτω από διαφορετικά «πακέτα» φυσικοχημικών συνθηκών.

Οι φάσεις που περιέχουν τα κύρια στοιχεία δίνουν την υποδομή (υπόστρωμα) για τα πιο σημαίνοντα, από περιβαλλοντικής άποψης, ιχνοστοιχεία. Οι γενικοί παράγοντες

που ελέγχουν την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων θα συζητηθούν παρακάτω, μαζί και μ' αυτούς που ελέγχουν την έκπλυσή τους.

2.3.3. Παράγοντες ελέγχου της έκπλυσής ιχνοστοιχείων από την τέφρα

Όταν ο γαιάνθρακας καίγεται, παραπάνω από το 80% της μάζας του χάνεται. Συνεπώς, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι οι τέφρες περιέχουν τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τόσο των κυρίων στοιχείων όσο και των ιχνοστοιχείων, απ' ότι ο μητρικός γαιάνθρακας. [Adriano et al., 1980; Eary et al., 1990]. Εξαιρέση απ' αυτή τη γενικότητα αποτελούν τα στοιχεία N, S, Br, Cl, Hg, τα οποία χάνονται κατά τις εκπομπές των ενεργειακών σταθμών. Το ίδιο ισχύει και για το B και το Se. Τα οξείδια του S και οι πτητικές μορφές των Br, Cl, Hg, Se, τα οποία περνούν από τα συμβατικά συστήματα συλλογής τέφρας που λειτουργούν σε αυξανόμενες θερμοκρασίες, παγιδεύονται σε συστήματα αποθείωσης.

Η καύση του γαιάνθρακα μας οδηγεί σε αναδιανομή των ιχνοστοιχείων. Διαδικασίες πτητικοποίησης και επανασυμπύκνωσης οδηγούν σε αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων ιχνοστοιχείων. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων στην προσιτή επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες απ' ότι στο μητρικό γαιάνθρακα. Η μικρή συγκέντρωση κάποιου ιχνοστοιχείου σ' ένα δείγμα γαιάνθρακα ή τέφρας μπορεί να ερμηνευθεί λανθασμένα και να υποθέσουμε ότι η επίδρασή του στην ποιότητα του νερού είναι μικρή.

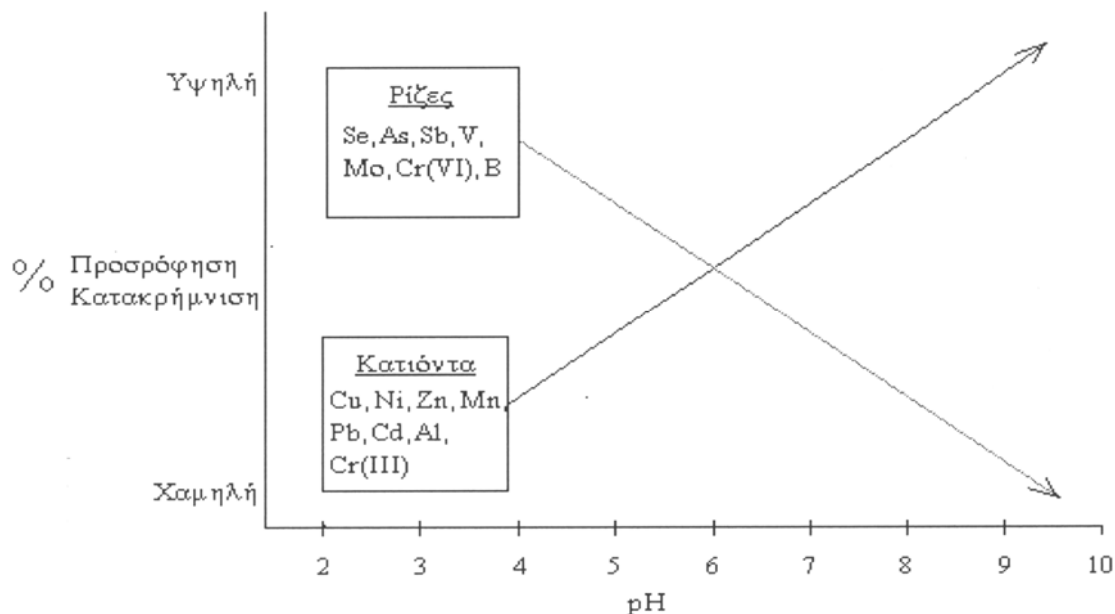
Τα περισσότερα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na) της τέφρας δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα περισσότερα πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd, Cr, Co, Se, As), τα οποία συμπυκνώνονται στις επιφάνειες των σωματιδίων δεν είναι μόνο ικανά να εκπλυθούν απ' το νερό, αλλά είναι και περισσότερο τοξικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων απ' ότι τα κύρια στοιχεία. Επομένως, για να καθορίσουμε και να σχεδιάσουμε με το μικρότερο δυνατό κόστος και με τη μικρότερη δυνατή επίδραση στο περιβάλλον ένα σύστημα απόθεσης τέφρας, θα πρέπει να γνωρίζουμε τη σύσταση του εκπλύματος που θα παραχθεί.

Σύμφωνα με τους Hansen και Fisher (1980), Hansen et al., (1984) και Eary et al., (1990), τα ιχνοστοιχεία τα οποία εμπλουτίζονται στις επιφάνειες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι τα As, B, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, Se, V και Zn, Ba, Co, Cr, Mn, Ni και Pb, τα οποία έχουν την τάση να διανεμηθούν εξίσου στην επιφάνεια και στο υποκείμενο στρώμα. Η ακριβής διανομή της παραπάνω ενδιάμεσης ομάδας στοιχείων σε μια τέφρα είναι πιθανότατα μια σύνθετη συνάρτηση της διανομής και της φύσης των ορυκτολογικών φάσεων στο μητρικό γαιάνθρακα, της διαμόρφωσης των ενεργειακών σταθμών και της θερμοκρασίας λειτουργίας των τμημάτων συλλογής της τέφρας.

Οι βασικές αρχές των χημικών διαδικασιών, που ελέγχουν την έκπλυση των ιχνοστοιχείων από την τέφρα, είναι παρόμοιες μ' αυτές που απευθύνονται σε εδάφη, ιζήματα και άλλους τύπους στερεών αποβλήτων [Anderson and Rubin, 1981; Stumm and Morgan, 1981; Davis and Hayes, 1986; Eary et al., 1990, Jones, 1990]. Έτσι, η αρχική συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου κατά τη διήθηση του νερού διαμέσου της τέφρας εξαρτάται από τη συγκέντρωση και από τον τύπο του στοιχείου στην εκτιθέμενη επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας, τη φύση του χημικού δεσμού των κύριων φάσεων στην τέφρα, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του περιβάλλοντος έκπλυσης [Van der Sloot, 1991; Dusing et al., 1992]. Οι τελικές συγκεντρώσεις, με τέφρα σε μεγαλύτερες ποσότητες στην αναλογία υγρού-στερεού, καθορίζονται από το ρυθμό διάλυσης του κυρίου όγκου και/ή τη διάχυση των ιόντων του πλέγματος στην επιφάνεια των σωματιδίων. Οι παραπάνω μελέτες επιβεβαίωσαν ότι η τελική συγκέντρωση ενός στοιχείου στην τέφρα δεν αποτελεί μια αξιόπιστη ένδειξη της τάσης του για διάλυση στο νερό.

Γενικά, οι διαλυτότητες των ιχνοστοιχείων Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, τα οποία αναπτύχθηκαν σε pH μικρότερο του 9, αποκλίνουν (μειώνονται), καθώς το pH αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση αυτών των ιόντων από τις κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις και από τα οξείδια του σιδήρου, αλλά και από την κατακρήμνυση των υδροξειδίων και των ανθρακικών συστατικών. Από την άλλη πλευρά, τα στοιχεία As, B, Mo, Sb, Se, V, τα οποία βρίσκονται με τη μορφή ριζών στο επιφανειακό νερό, τείνουν να γίνουν περισσότερο κινητικά σε pH ουδέτερο ως μέτρια αλκαλικό. Αυτές οι τάσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν τόσο κατιονική, όσο και ανιονική συμπεριφορά, ανάλογα με το

δυναμικό οξειδοαναγωγής. Παράδειγμα αποτελεί το Cr που τόσο το Cr^{+3} , όσο και τα (CrO_4^{-2} , Cr^{+6}) χρειάζεται να εξεταστούν σε επιφανειακό και υπόγειο υδατικό περιβάλλον [Bartlett and James, 1988].



Σχήμα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του pH στη διαλυτότητα των ιχνοστοιχείων που βρίσκονται με μορφή ριζών

Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να μεταβληθεί από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων κύριων κατιόντων και ανιόντων. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες, η διαλυτότητα των κατιονικών στοιχείων μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη και η διαλυτότητα των ριζών πολύ χαμηλότερη απ' ό,τι προβλέπεται, με βάση τα δεδομένα που λαμβάνονται από τη διάλυση σ' ένα υδάτινο σύστημα ενός περιορισμένου αριθμού συστατικών. Τέτοιες ανωμαλίες συνήθως εκδηλώνονται σε εκπλύματα που παράγονται από χαμηλές αναλογίες υγρού-στερεού από τέφρες γαιανθράκων.

Η οξειδωτική κατάσταση ενός στοιχείου (καθορίζεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής) μπορεί να επηρεάσει τη συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου. Το Se^{+6} π.χ. προσροφάται λίγο από το υδροξείδιο του σιδήρου, ενώ το Se^{+4} απλώνεται σ' ένα ευρύ πεδίο τιμών pH. Οι διαλυτότητες πολλών συμπλόκων του Se είναι τόσο χαμηλές, ώστε να μας κάνουν να υποθέσουμε ότι αυτά τα συστατικά ελέγχουν αρχικά τη διαλυτότητα του Se^{+4} στο μολυσμένο περιβάλλον. Τα μεταλλικά άλατα του Se είναι πολύ ευδιάλυτα. Σε αντίθεση με το Se, το As^{+5} και το As^{+3} έχουν υψηλού βαθμού συγγένεια με το υδροξείδιο του σιδήρου [Merill at al., 1987]. Οι

περισσότερες τέφρες αρχικά διατέθηκαν κάτω από αερόβιες συνθήκες τόσο στις τεχνητές λίμνες ιπτάμενης τέφρας, όσο και στις ξερές λεκάνες απόθεσης. Συνεπώς, οι αρχικές μεταβλητές που καθορίζουν την έκταση της διάλυσης ενός στοιχείου είναι το pH και η αναλογία υγρού-στερού του αρχικού μέσου έκπλυσης.

Στην περίπτωση ενός υγρού συστήματος απόθεσης τέφρας, υπάρχει μια μικρής διάρκειας περίοδος κατά την οποία η τέφρα έντονα αναμιγνύεται με μεγάλες ποσότητες νερού. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η σύσταση της υγρής φάσης εξαρτάται από διαδικασίες με αντιδράσεις μεγάλης ταχύτητας. Για τα συστήματα μιας έκπλυσης, είναι πιθανό αυτή η διαδικασία διάλυσης να κυριαρχεί. Κάτω από αυτές τις περιστάσεις, είναι απίθανο οι δευτερογενείς ορυκτολογικές φάσεις να κατακρημνιστούν στις επιφάνειες των σωματιδίων της τέφρας και να δεσμεύσουν τα ευδιάλυτα ιχνοστοιχεία. Η κατακρήμνιση των δευτερογενών ορυκτολογικών φάσεων μπορεί να συμβεί στις επιφάνειες των σωματιδίων της τέφρας, εάν εκπλύονται με ανακυκλωμένο νερό, το οποίο είναι ήδη κορεσμένο με ασβεστίτη ή δολομίτη.

Σε αντίθεση με ένα υγρό σύστημα απόθεσης, η αργή διήθηση του βρόχινου νερού διαμέσου μιας στερεάς κλίνης ξηρής τέφρας παράγει ένα μέτωπο που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων ιόντων. Κάτω από αυτές τις περιστάσεις, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να παραχθούν δευτερογενείς φάσεις (CaCO_3 ή ετρινκίτης $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ στην περίπτωση αλκαλικών τεφρών). Αυτές οι κατακρημνίσεις συγκολλούν τα σωματίδια της τέφρας μεταξύ τους κι έτσι μειώνεται η διαπερατότητα της τέφρας. Τόσο στις τεχνητές λεκάνες, όσο και στις ξηρές λεκάνες απόθεσης τέφρας υπάρχει η πιθανότητα να μειωθεί το δυναμικό οξειδοαναγωγής με το χρόνο, ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης του οξυγόνου λόγω μικροβιακής δράσης.

Τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία στα στερεά απόβλητα της καύσης του γαιάνθρακα είναι τα: As, B, Cd, Cu, Ni, Hg, Mo, Pb, Se και Zn [Adriano et al, 1980; White et al, 1984]. Από τα παραπάνω στοιχεία τα As, Cd, Pb, Se εμφανίζονται πιο συχνά στα εκπλύματα των τεφρών, σε συγκεντρώσεις που αυξάνονται σχετικά με τα κριτήρια ποιότητας νερού [White et al, 1984]. Επίσης, τα υπόλοιπα στοιχεία μπορούν να είναι παρόντα με σημαντικές συγκεντρώσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το pH του συστήματος απόθεσης και από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στην τέφρα. Το B παρουσιάζει ενδιαφέρον για τους ενεργειακούς σταθμούς, όταν η αποβολή γίνεται σε

νερά. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτού του στοιχείου στο θαλασσινό νερό (4,5 mg/l) σημαίνει ότι δεν παρουσιάζει περιβαλλοντικό ενδιαφέρον για τους παράκτιους ενεργειακούς σταθμούς.

2.3.3. Υδρογεωχημεία των στοιχείων

Se

Το Se είναι ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο. Τα όρια μεταξύ του ωφέλιμου και του επιβλαβούς επιπέδου συγκεντρώσεων είναι πολύ κοντά. Από την στιγμή που οι γαιάνθρακες είναι εμπλουτισμένοι σε Se, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στο στερεό φλοιό της γης, το Se ανήκει σε εκείνα τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν στα εκχυλίσματα που προκύπτουν από τα υπολείμματα της καύσης. Οι Α.Η.Σ. χαρακτηρίζονται ως η μεγαλύτερη πηγή ανθρωπογενούς προέλευσης Se στο έδαφος και στο νερό [Nriagu, 1990].

Η γεωχημεία του Se έχει ομοιότητες με αυτήν του S και του As [McNeal and Balistrieri, 1989; Herring, 1990; Weres et al., 1989]. Το Se, όπως και το As, έχει πλούσια οργανική χημεία. Συναντάται στα αμινοξέα (αντικαθιστώντας το S) των βακτηρίων [Doran, 1982], στο φυτοπλαγκτόν και στα αγγειόσπερμα φυτά (vascular plants) και επομένως μετατρέπεται σε μια μορφή που μπορεί άμεσα να καταναλωθεί από μεγαλύτερους οργανισμούς στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο υπάρχουν σημαντικές διαφορές του Se από το S και το As, ιδιαίτερα στην συμπεριφορά του στο υδατικό περιβάλλον.

Η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση του σεληνίου, Se, είναι η πιο διαλυτή μορφή [Brown, 1990]. Οι ιδιότητες του Se^{6+} , (SeO_4^{2-} , selenate anion), είναι παρόμοιες με αυτές τηςθεικής ρίζας και είναι ευδιάλυτα. Επίσης, το SeO_4^{2-} δεν προσροφάται ισχυρά από οξείδια και υδροξείδια μετάλλων.

Το SeO_4^{2-} σε μέτριες αναγωγικές συνθήκες ανάγεται γρήγορα σε SeO_3^{2-} (selenite), Se^{4+} [Howard, 1977]. Το SeO_3^{2-} , σχηματίζει άλατα μικρής διαλυτότητας με τα μεταβατικά (transition) μέταλλα και προσροφάται ισχυρά από οξείδια και υδροξείδια

μετάλλων σε $\text{pH} < 9$ [Howard, 1977]. Το SeO_3^{2-} είναι πιο τοξικό από το SeO_4^{2-} . Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η κατακρήμνιση του SeO_3^{2-} με το CaCO_3 μπορεί να ελέγξει την συγκέντρωση του στο διάλυμα όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε μέτριες αλκαλικές συνθήκες. Επομένως, η κατακρήμνιση του SeO_3^{2-} με το CaCO_3 , είναι ένας σημαντικός μηχανισμός περιορισμού του Se. Το SeO_3^{2-} ανάγεται σε μεταλλικό Se (Se^0) και σε Se^{2-} (selenide) κάτω από αναγωγικές συνθήκες [Howard, 1977; Brown, 1990]. Το Se^{2-} μπορεί να σχηματίσει FeSe_2 , εάν υπάρχει αρκετό Fe^{2+} στο διάλυμα.

Η αναγωγή του SeO_4^{2-} (προς την χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση) συμβαίνει γρήγορα με μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, η επανα-οξείδωση του Se^0 και FeSe_2 σε SeO_3^{2-} συμβαίνει με αργούς ρυθμούς [Howard, 1977]. Ο ρυθμός οξείδωσης του SeO_3^{2-} σε SeO_4^{2-} είναι επίσης πολύ αργός.

Όλα τα διαθέσιμα δεδομένα δείχνουν ότι το SeO_3^{2-} είναι η κυρίαρχη μορφή του Se στα εκχυλίσματα τέφρας, ανεξάρτητα με το pH των μιγμάτων τέφρας-νερού [Wadge and Hutton, 1987; Cutter, 1991]. Το SeO_4^{2-} , σύμφωνα με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς είναι η πιο σταθερή μορφή σε αλκαλικό pH. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο ρυθμός οξείδωσης του SeO_3^{2-} σε SeO_4^{2-} είναι πολύ αργός.

Περισσότερη προσπάθεια και έρευνα χρειάζεται για να προσδιοριστεί η συμπεριφορά του σεληνίου κατά την εκχύλιση του από την τέφρα στα συστήματα απόθεσης της.

Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr

Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και για τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 7, οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων στα διαλύματα σε επίπεδα ιχνών είναι πιθανόν να περιοριστούν από την προσρόφησή τους σε αργιλοπυριτικές φάσεις ή σε οξείδια και υδροξείδια μετάλλων [Jenne, 1977; Vucceta and Morgan, 1978; Kinniburgh and Jackson, 1981, 1982; Evans, 1989]. Η προσρόφηση εκδηλώνεται με μια μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση του διαλύματος από ένα αρχικά υψηλό πεδίο τιμών σε χαμηλότερο πεδίο τιμών pH, με το πλάτος του εύρους των τιμών να είναι 1 με 2 μονάδες pH.

Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7, οι διαλυτότητες των κατιόντων αυτών, που βρίσκονται σε επίπεδα ιχνών, μπορούν επίσης να περιοριστούν από την καθίζηση υδροξειδίων/οξειδίων και ανθρακικών συστατικών [Evans, 1989]. Τα Cd^{+2} και Zn^{+2} σχηματίζουν ισχυρά χλωριούχα σύμπλοκα κι έτσι για δεδομένη τιμή pH οι διαλυτότητες αυτών των ιόντων μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες από ότι αν απουσίαζαν τα χλωριούχα ιόντα. Οι διαλυτότητες των επαμφοτεριζόντων μετάλλων, όπως Zn και Pb, αποκλίνουν στο ελάχιστο όταν αυξάνεται το pH, αλλά αυξάνονται ξανά σε υψηλότερες τιμές pH σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερο ευδιάλυτων ανιονικών υδροξυ-συνπλόκων.

Κάτω από αναγωγικές συνθήκες και υπό την παρουσία θειούχων ιόντων, οι διαλυτότητες των Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} και Cd^{+2} είναι πιθανό να περιοριστούν από την κατακρήμνιση αδιάλυτων θειούχων συστατικών [Hermann and Neumann-Mahlkau, 1985; Evans, 1989].

Ορισμένα στοιχεία παρουσιάζουν τόσο κατιονική, όσο και ανιονική συμπεριφορά, ανάλογα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Ένα τέτοιο στοιχείο είναι το Cr, που τόσο το Cr^{+3} όσο και το (CrO_4^{-2} , Cr^{+6}) χρειάζεται να εξεταστούν στο επιφανειακό και στο υπόγειο υδάτινο περιβάλλον.

2.3.5. Μέθοδοι ανάλυσης

Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται κατά τη μελέτη δειγμάτων καύσιμης βιομάζας, αλλά και λιγνιτών, περιλαμβάνουν αναλύσεις προσδιορισμού των βασικών ποιοτικών χαρακτηριστικών αυτών. Οι αναλύσεις προσδιορισμού των βασικών ποιοτικών χαρακτηριστικών περιλαμβάνουν την προσεγγιστική (proximate) και τη στοιχειακή (ultimate) ανάλυση. Με τον όρο προσεγγιστική ανάλυση δηλώνεται ο προσδιορισμός της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του “μόνιμου” άνθρακα. Αντίστοιχα, η στοιχειακή ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ποσοστών σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο και θείο του καυσίμου.

Ο τρόπος διεξαγωγής των αναλύσεων αυτών προσδιορίζεται μέσω συγκεκριμένων προτύπων, τα οποία διασφαλίζουν την εγκυρότητα και τη συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων. Τέτοιου είδους πρότυπα παρατίθενται στον Πίνακα 2.4.

Για τις ορυκτολογικές αναλύσεις της τέφρας χρησιμοποιείται η μέθοδος της διαθλασιμετρίας ακτινών X (XRD), με την οποία προσδιορίζονται οι κρυσταλλικές φάσεις της τέφρας. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.2.3.

Για τις χημικές αναλύσεις της τέφρας χρησιμοποιούνται κυρίως οι μέθοδοι της ατομικής απορρόφησης (AAS), της φασματοσκοπίας των ακτινών X φθορισμού (XRF) και του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP). Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του εξοπλισμού, την επιθυμητή ακρίβεια μέτρησης, το διαθέσιμο ποσό δείγματος, το κόστος και το είδος του καυσίμου. Έτσι, με χρήση της μεθόδου ICP επιτυγχάνεται πλήρη ατομοποίηση του προς ανάλυση δείγματος, οπότε ελαχιστοποιούνται προβλήματα παρεμβολών που παρατηρούνται ελλείψει προτύπων στις άλλες μεθόδους. Από την άλλη πλευρά, τόσο το λειτουργικό, όσο και το κόστος κεφαλαίου της μεθόδου ICP είναι μεγαλύτερο. Οι μέθοδοι ICP και XRF πλεονεκτούν επίσης λόγω μικρότερου χρόνου ανάλυσης, αφού είναι δυνατή η ταυτόχρονη μέτρηση πολλών στοιχείων. Οι μέθοδοι AAS και XRF απαιτούν λιγότερο εξειδικευμένο προσωπικό από τη μέθοδο ICP. Για τα περισσότερα δείγματα δεν

υπάρχουν διαφορές στα όρια ανίχνευσης μεταξύ των παραπάνω μεθόδων. Αναλόγως του προς ανίχνευση στοιχείου υπερτερεί η μία ή η άλλη μέθοδος.

Πίνακας 2.4 Πρότυπα μεθόδων αναλύσεων καύσιμης βιομάζας (Jenkins, 1998)

Ιδιότητα	Πρότυπο μεθόδου ανάλυσης
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	ASTM E828
Υγρασία	ASTM E871
Τέφρα	ASTM E830, ASTM D1102
Πτητικά	ASTM E872/E897
Μόνιμος άνθρακας	Από διαφορά
C	ASTM E777
S	ASTM E775
Στοιχειακή ανάλυση τέφρας	ASTM D2795, ASTM D4278, AOAK 14.7
Προσδιορισμός μετάλλων	ASTM E885

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μεθοδολογία Εκτέλεσης των Δοκιμών

Οι φάσεις της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν οι ακόλουθες:

Αρχικά έγινε συλλογή και προετοιμασία των δειγμάτων της βιομάζας και του λιγνίτη. Τα δείγματα αυτά επιλέχθηκαν με βάση την τοπική τους αφθονία και ήταν τα ακόλουθα: πυρηνόξυλο, ξύλο πορτοκαλιάς, βαμβάκι και δασικά υπολλείματα, όσον αφορά τη βιομάζα, δύο είδη λιγνιτών από τις περιοχές Κανδάνου και Πτολεμαΐδας, καθώς και τα μίγματα τους με τη βιομάζα σε αναλογία 90 : 10. Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν στην κοκκομετρία των $-425\ \mu\text{m}$ και $-250\ \mu\text{m}$ για τη βιομάζα και τους λιγνίτες αντίστοιχα, κατά τα πρότυπα ASTM.

Ακολούθησε ο χημικός χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων, ο οποίος περιλάμβανε την προσεγγιστική και τη στοιχειακή ανάλυση.

Στις τέφρες που παρήχθησαν μετά την καύση, πραγματοποιήθηκαν χημικές (XRF) και ορυκτολογικές (XRD) αναλύσεις καθώς και ολική διαλυτοποίηση για τον προσδιορισμό των βαρέων και τοξικών μετάλλων.

Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Mn, Se στις ολικές διαλυτοποιήσεις των τεφρών με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 της Perkin Elmer, συνδεδεμένο με φούρνο γραφίτη HGA 800. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο δείγμα υπτάμενης τέφρας 1633b του National Institute of Standards and Technology των Η.Π.Α., για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων. Οι τροποποιητές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ήταν: το $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ για Co, Cr, Zn, Ni, Mn και το $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ για Pb. Για τα Cu και Se δεν χρησιμοποιήθηκε τροποποιητής.

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση ήταν από την περιοχή της Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελιές) και υποβλήθηκε κι αυτό σε μια σειρά από αναλύσεις, όπως κοκκομετρική ανάλυση, υπολογισμό ανόργανου-οργανικού άνθρακα και θείου, προσδιορισμό pH και ενναλακτικής ικανότητας, καθώς και περιθλασιμετρία ακτίνων Χ αρχικού υλικού (εδάφους) και αργιλικού κλάσματος.

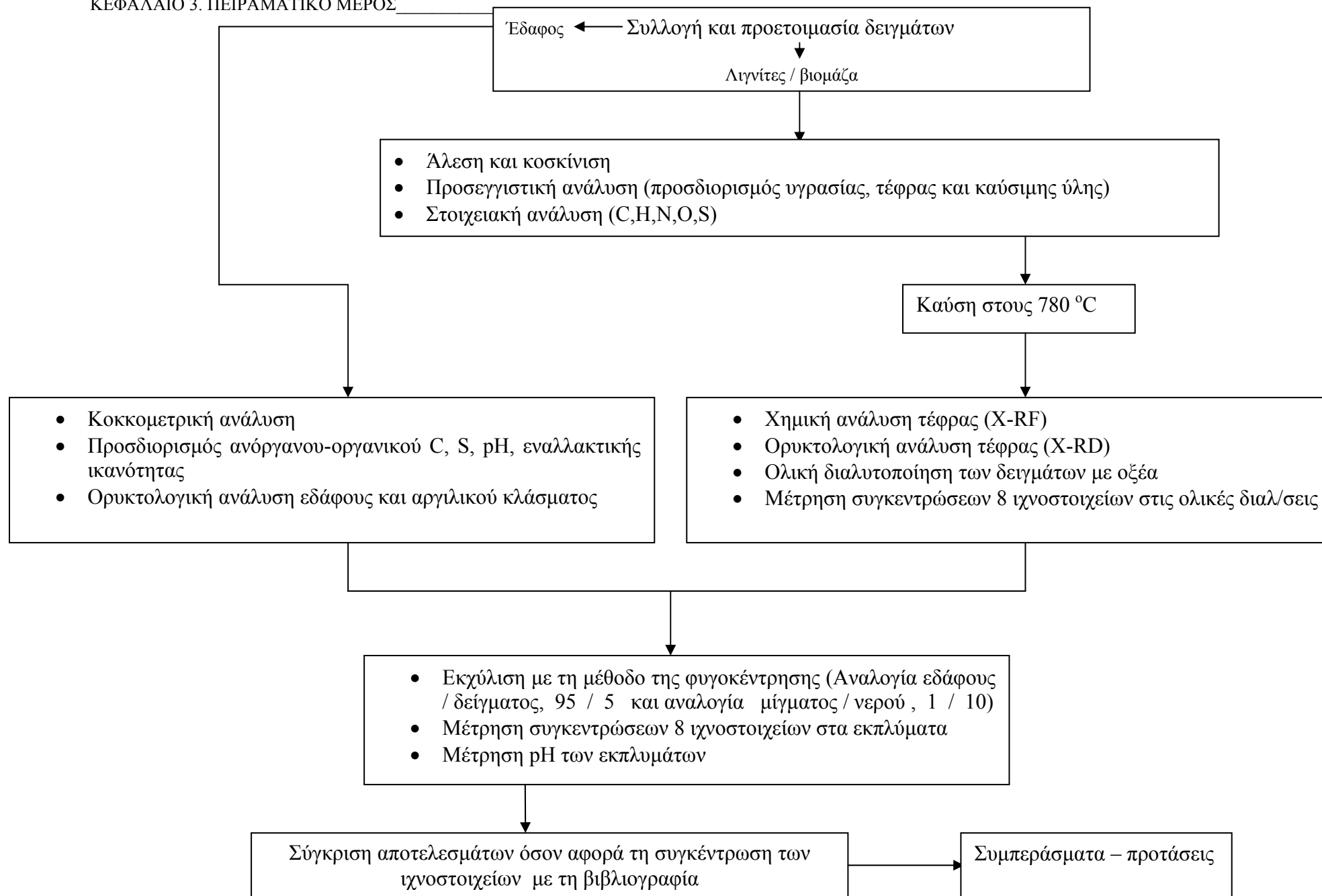
Η εκχύλιση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης και η αναλογία χώμα / δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 95 / 5, ενώ η αναλογία μίγματος(χώμα + δείγμα) / νερό ήταν 1 / 10. Το κάθε δείγμα εκπλύθηκε πέντε φορές, οπότε και προέκυψαν πέντε διαφορετικά εκπλύματα από το καθένα.

Τέλος, σε όλα τα υδατικά εκπλύματα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις όλων των προαναφερθέντων ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο AAS, καθώς και το pH.

Όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις προαναφερθείσες αναλύσεις περιγράφονται στο πειραματικό μέρος.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραματικών διεργασιών μελετήθηκαν με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν στην επίδραση, κατά την απόθεση, της τέφρας λιγνιτών και βιομάζας στα καλλιεργούμενα εδάφη.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίδονται σχηματικά τα πειραματικά στάδια, τα οποία ακολουθήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.



3.2 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

3.2.1 Προέλευση και Προετοιμασία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα παρακάτω δείγματα:

1. Ξηρός Λιγνίτης (Λιγνίτης Πτολεμαΐδας)
2. Λιγνίτης Κανδάνου
3. Βαμβάκι
4. Πυρηνόξυλο
5. Δασικά υπολλείματα
6. Ξύλο Πορτοκαλιάς
7. Ξηρός Λιγνίτης / Βαμβάκι (σε αναλογία 90 : 10)
8. Ξηρός Λιγνίτης / Πυρηνόξυλο (σε αναλογία 90 : 10)
9. Ξηρός Λιγνίτης / Δασικά υπολλείματα (σε αναλογία 90 : 10)
10. Λιγνίτης Κανδάνου / Πυρηνόξυλο (σε αναλογία 90 : 10)
11. Λιγνίτης Κανδάνου / Ξύλο πορτοκαλιάς (σε αναλογία 90 : 10)

Τα δείγματα της βιομάζας προήλθαν από περιοχές της Β. Ελλάδας και πιο συγκεκριμένα της Θεσσαλίας και της Ηπείρου, ενώ οι λιγνίτες από τις περιοχές Πτολεμαΐδας-Φλώρινας και Κανδάνου-Κρήτης.

Για το χημικό χαρακτηρισμό της βιομάζας που μελετήθηκε, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM, απαιτήθηκε η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλα τα υλικά, κοκκομετρίας $-425\mu\text{m}$, ενώ για τους λιγνίτες η απαιτούμενη κοκκομετρία ήταν $-250\mu\text{m}$.

Προκειμένου τα δείγματα ν' αποκτήσουν το επιθυμητό μέγεθος, χρησιμοποιήθηκαν λειοτριβείς των εταιρειών BICO (Disc Pulveriser) και FRITSCH (Pulverisette V – Planetary Mill), καθώς και ένας σπαστήρας κι ένας μαχαιρόμυλος, μοντέλα Pulverisette 1 και Pulverisette 15, αντίστοιχα, της εταιρείας FRITSCH.

Η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια διαχωριστή Jones (riffler), καθώς και με τη μέθοδο του κώνου και της τεταρτοτόμησης.

3.2.2 Προσεγγιστική ανάλυση

Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g. ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμαίνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά στους 100 °C - 105 °C. Στη συνέχεια φυλάσσεται για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου 2 διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1 mg. Η υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση (3.1).

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{(W - B)}{W} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Όπου, W = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g.

B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά ξήρανση σε g.

Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας (για τη βιομάζα) πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D 1102-84 σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600 °C με ρυθμό θέρμανσης 12 °C/min, ενώ για τους λιγνίτες κατά τα πρότυπα ASTM D 3174-93 σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται στους 780 °C. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών μεταξύ του χωνευτηρίου και της ατμόσφαιρας. Κατόπιν ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την σχέση (3.2).

$$\text{Τέφρα \%} = \left[\frac{(F - G)}{W} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Όπου, F = βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g.

G = βάρος χωνευτηρίου σε g.

W = αρχικό βάρος δείγματος σε g.

Προσδιορισμός καύσιμης ύλης

Η καύσιμη ύλη, που αποτελεί το άθροισμα των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα, υπολογίζεται από τη σχέση (3.3).

$$\text{Καύσιμη Ύλη επί Ξηρού(\%)} = 100 - \text{Τέφρα επί Ξηρού(\%)} \quad (3.3)$$

Προσδιορισμός πτητικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών, έγιναν πειράματα σε θερμοζυγό τύπου TGA-6 της Perkin Elmer, σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 850 °C, με γραμμικό ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min. Τα πειράματα διεξήχθησαν παρουσία N₂, ροής 45 ml/min. Η πειραματική διαδικασία ήταν η ακόλουθη:

Μετά τη τοποθέτηση του δείγματος στον υποδοχέα του θερμοβαρυτομετρικού αναλυτή, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110 °C και παρέμεινε σε αυτή τη τιμή μέχρι σταθερής απώλειας βάρους του δείγματος. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνεται η υγρασία του δείγματος. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850 °C όπου παρέμεινε, για 15 λεπτά, μέχρι σταθερής απώλειας βάρους του δείγματος.

Τα πτητικά προσδιορίζονται από τη σχέση (3.4).

$$\text{Πτητικά \%} = \left[\frac{(W_{\xi\eta\rho\upsilon} - W_{\tau\epsilon\lambda\iota\kappa\omicron}(850^{\circ}\text{C}))}{W_{\xi\eta\rho\upsilon}} \right] \times 100, \quad (3.4)$$

όπου w = αρχικό βάρος δείγματος σε g

Μόνιμος Άνθρακας

Τέλος για τον προσδιορισμό του μόνιμου άνθρακα χρησιμοποιείται η σχέση (3.5).

$$\text{Μόνιμος Άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\%)} - \text{Πτητικά (\%)}$$

3.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών της τέφρας. Στη παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X τύπου D-500 της εταιρείας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X, που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής: μικρή ποσότητα τέφρας λειοτριβήθηκε σε αχάτη και τοποθετήθηκε στη κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$, και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min . Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση απαριθμητή και δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτινών X της λυχνίας. Έτσι, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της

δέσμης των ακτίνων – X που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από τη σχέση (3.8).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n, προκύπτει κατά την ανάκλαση των ακτίνων X θετική συμβολή αυτών. Έτσι, όταν το μήκος κύματος των ακτινών αυτών είναι σταθερό, (μονοχρωματική ακτινοβολία) η γωνία θ εξαρτάται μόνο από την απόσταση d, πράγμα που επιτρέπει, μετρώντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή, να προσδιορισθεί η απόσταση που χαρακτηρίζει τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιείται η ανάκλαση.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις της τέφρας. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις στις τέφρες όλων των προαναφερθέντων δειγμάτων (1-11). Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα τα οποία μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασίμετρου ήταν :

- Τάση 35kv
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτίνων X Cu ($K\alpha_{1+2}$)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου 1°/sec

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων των τεφρών παρατίθενται στο Παράρτημα της παρούσης διατριβής.

3.2.4 Χημική ανάλυση τέφρας

Για τη χημική ανάλυση της τέφρας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας των ακτίνων X φθορισμού (XRF).

Αρχή Μεθόδου XRF

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης, στηρίζεται δηλαδή στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης [Χατζηϊωάννου, 1980]. Το μέγεθος που μετράται είναι η δευτερογενής ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X, που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων, καθώς αυτά επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση και οφείλεται σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων. Η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με την επίδραση πάνω τους ακτίνων X υψηλής ενέργειας και οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων ακολουθούν τους νόμους της κβαντομηχανικής. Τα στοιχεία, που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο, βρίσκονται στο περιοδικό σύστημα μεταξύ του βορίου και του ουρανίου [Willard, 1988].

Οι βασικές μονάδες ενός συστήματος φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού είναι:

- λυχνία παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας ή ραδιενεργός πηγή
- φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- ευθυγραμμιστής
- αναλυτής κρύσταλλος
- ανιχνευτής
- ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης και καταγραφής

Η δέσμη των ακτίνων X φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετράται από τον ανιχνευτή, που είναι τοποθετημένος σε κατάλληλη γωνία 2θ και καταγράφει την ένταση της συγκεκριμένης ακτινοβολίας.

Με την φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στις τέφρες όλων των δειγμάτων από 1 – 11. Τα λειοτριβμένα σε μέγεθος κόκκου κάτω από $60\mu\text{m}$ δείγματα πυρώθηκαν στους 1050°C και στη συνέχεια

παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια μέσα σε ειδική μήτρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού της Siemens, μοντέλο SRS303.

3.2.5 Ανάλυση ιχνοστοιχείων τέφρας

Για την ανάλυση των 8 ιχνοστοιχείων της τέφρας που επιλέχτηκαν (Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Mn, Se) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS). Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στις ολικές διαλυτοποιήσεις των τεφρών.

Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τα οξέα HF – HNO₃. Το τελικό προϊόν συγκεκριμένου όγκου, μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.

Αρχή Μεθόδου AAS

Η AAS χρησιμοποιεί την απορρόφηση του φωτός προκειμένου να μετρήσει συγκεντρώσεις ατόμων στην αέρια φάση. Το προς ανάλυση δείγμα (συνήθως υγρό ή στερεό) πρέπει να εξατμιστεί (εξαχνωθεί) είτε σε φλόγα, είτε σ' ένα φούρνο από γραφίτη, σε θερμοκρασίες 1000-2000 ° K. Τα άτομα απορροφούν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία και μεταπηδούν σε στοιβάδες υψηλότερης ενεργειακής στάθμης. Η συγκέντρωση του δείγματος καθορίζεται από την ποσότητα της απορρόφησης.

Το φάσμα των ατόμων στην αέρια φάση αποτελείται από πολύ λεπτές γραμμές, με αποτέλεσμα η τεχνική αυτή να έχει υψηλή ευαισθησία και να είναι εύκολη η ταυτόχρονη εξέταση πολλών δειγμάτων. Η AAS σε φούρνο, είναι χρήσιμη όταν η ποσότητα του δείγματος είναι πολύ μικρή, άρα απαιτούνται πολύ χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης.

Το μηχάνημα της AAS βαθμονομείται κάθε φορά για το συγκεκριμένο προς ανάλυση στοιχείο, από διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης του αυτού στοιχείου και κατόπιν καταγράφονται τα αποτελέσματα της απορρόφησης. Έτσι σχεδιάζεται σε διάγραμμα η απορρόφηση ως προς τη συγκέντρωση.

Διαλυτοποίηση με επίδραση HF-HNO₃

Ποσότητα 250 mg λειοτριβιμένου δείγματος μεταφέρονται σε ποτήρι από τεφλόν, χωρητικότητας 200 ml. Προστίθενται 20 ml πυκνού HNO₃ οξέος και 60 ml πυκνού HF οξέος. Το ποτήρι μεταφέρεται σε υδατόλουτρο και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στο υπόλειμμα προστίθενται 5 ml πυκνού HCl οξέος και 5 ml πυκνού HNO₃ οξέος και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια, προστίθενται άλλα 5 ml HCl οξέος και 5 ml HNO₃ οξέος και ακολουθεί αραίωση μέχρι περίπου 50 ml. Το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι να φτάσει τα 35 ml περίπου, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, αραιώνεται μέχρι τη χαραγή και μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη, όπου και φυλάσσεται για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.

3.3 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Εδάφους

3.3.1 Προέλευση και προετοιμασία

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση ήταν από την περιοχή της Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελιές) με όξινο pH=5.09 και υποβλήθηκε σε μια σειρά από αναλύσεις.

Αρχικά έγινε κοσκίνιση του εδάφους για να πάρουμε κλάσμα μικρότερο των 2mm. Όλες οι αναλύσεις έγιναν στο κλάσμα <2mm.

Ο προσδιορισμός της τάξης μεγέθους των πρωτογενών τεμαχιδίων των εδαφικών δειγμάτων και της σχετικής κατανομής τους σε αυτό ονομάζεται μηχανική ή κοκκομετρική ανάλυση. Με την ανάλυση αυτή προσδιορίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα των εδαφικών δειγμάτων σε άμμο, ιλύ και άργιλο. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για τον προσδιορισμό της τάξης μεγέθους των τεμαχιδίων των εδαφών. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος καθίζησης, η οποία στηρίζεται στον νόμο του Stokes και για τον προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε το αραιόμετρο (πυκνόμετρο) Βουγιούκου.

Το εδαφικό δείγμα, γνωστού ξηρού βάρους, διασπείρεται σε μια στήλη νερού και μετριέται η πυκνότητα του αιωρήματος μετά από προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επειδή τα χονδρόκοκκα υλικά καθιζάνουν γρηγορότερα από τα λεπτόκοκκα (νόμος Stokes), μετρώντας την πυκνότητα, σε ορισμένα χρονικά διαστήματα, προσδιορίζεται η εκατοστιαία αναλογία σε άμμο, ιλύ και άργιλο στο δείγμα.

3.3.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση του χώματος έγινε στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και περιέλαβε τις εξής διεργασίες:

- Προσδιορισμό ανόργανου και οργανικού άνθρακα (C)
- Προσδιορισμό θείου (S)

Προσδιορισμός ανόργανου και οργανικού άνθρακα (C)

Η μέθοδος προσδιορισμού του οργανικού ή ανόργανου άνθρακα σε ανθρακικά άλατα και σχιστόλιθους, που περιγράφεται με αυτή τη μέθοδο, είναι ακριβής και ταχύτερη από άλλες μεθόδους. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι επαναλήψιμα και βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρέχονται από άλλες μεθόδους.

Για τον προσδιορισμό του άνθρακα, χρησιμοποιείται ο επαγωγικός φούρνος της Leco, συνδεδεμένος με αναλυτή άνθρακα. Πρώτα προσδιορίζεται ο συνολικός άνθρακας και κατόπιν ο οργανικός. Από τη διαφορά των δύο υπολογίζεται τελικά ο ανόργανος άνθρακας.

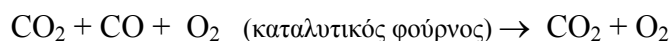
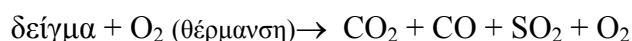
Για το σκοπό αυτό, ζυγίζονται δύο ίσες ποσότητες δείγματος. Στην πρώτη ποσότητα δε γίνεται καμμία κατεργασία του δείγματος, ενώ στην άλλη γίνεται επίδραση με υδροχλωρικό οξύ, με παράλληλη θέρμανση για την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα. Έτσι προσδιορίζεται κατευθείαν και στα δυο δείγματα ο συνολικός άνθρακας. Στο μεν πρώτο δείγμα ο ολικός άνθρακας (ανόργανος και οργανικός άνθρακας) και στο δεύτερο δείγμα ο οργανικός άνθρακας. Η διαφορά του ολικού άνθρακα από τον οργανικό άνθρακα προσδιορίζει το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα.

Το δείγμα τοποθετείται σε χωνευτήριο καύσης (ελεύθερο θείου και άνθρακα) και καίγεται με ρεύμα οξυγόνου σε επαγωγικό φούρνο. Στα δείγματα προστίθεται σαν επιταχυντής καύσης 1g περίπου σιδήρου (ελεύθερο C/S) που παρέχει αγωγή και επιταχύνει την καύση και 1g περίπου κασσίτερου (ελεύθερο άνθρακα / θείου), που λειτουργεί σαν συλλίπασμα. Στις υψηλές θερμοκρασίες που φτάνει το δείγμα, ο

άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο ή μονοξείδιο του άνθρακα, το θείο σε διοξείδιο του θείου, ενώ ο σίδηρος και τα κραματικά στοιχεία μετατρέπονται σε στερεά οξείδια. Τα περισσότερα στερεά οξείδια παραμένουν στο χωνευτήριο, αλλά μερικά οξείδια του σιδήρου και του κασσίτερου, που σχηματίζονται με την μορφή μικρών σωματιδίων, παρασύρονται από το ρεύμα οξυγόνου. Αυτά κατακρατούνται σε μία παγίδα σωματιδίων και έτσι απαλλάσσεται το ρεύμα οξυγόνου από αυτά. Στη συνέχεια, το διοξείδιο του θείου απορροφάται σε μία ειδική παγίδα, και τέλος τα αέρια της καύσης περνούν από ένα καταλυτικό φούρνο όπου το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα.

Ετσι, τα μόνα αέρια που φτάνουν στην προχοΐδα είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο, όπου εκτοπίζουν ένα ειδικό κόκκινο διάλυμα (θειϊκό οξύ-πορτοκαλί του μεθυλίου). Το διάλυμα αυτό είναι ισχυρά όξινο και δεν απορροφά ούτε το διοξείδιο του άνθρακα, ούτε το οξυγόνο. Σε αυτό το στάδιο, τα αέρια βρίσκονται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Στη συνέχεια, οδηγούνται σε ένα δοχείο που περιέχει ΚΟΗ. Εκεί απορροφάται όλο το διοξείδιο του άνθρακα και έτσι από το αέριο μείγμα παραμένει μόνο το οξυγόνο, το οποίο μεταφέρεται στην προχοΐδα. Το κόκκινο υγρό ρυθμίζεται, ώστε να έχουμε ξανά ατμοσφαιρική πίεση στη προχοΐδα (ίδια στάθμη υγρού στην προχοΐδα και τον παράπλευρο σωλήνα). Το ύψος της στήλης του υγρού, πάνω από το μηδέν, είναι ισοδύναμο με τον όγκο του προσροφηθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Επειδή τα αέρια αλλάζουν όγκο με τη θερμοκρασία και την πίεση, η ένδειξη της προχοΐδας πολλαπλασιάζεται κάθε φορά με ένα συντελεστή, που εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση. Για να διατηρηθεί η θερμοκρασία των αερίων σταθερή, καθ'όλη τη διάρκεια του προσδιορισμού, η προχοΐδα της συσκευής περιβάλλεται από μανδύα νερού, μέσα στον οποίο το νερό, που έχει υψηλή ειδική θερμότητα, ανακυκλοφορεί.

Οι αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού είναι:



Η περιεκτικότητα επί τοις εκατό σε άνθρακα βρίσκεται κατευθείαν από την ένδειξη της προχοίδας, που είναι βαθμονομημένη στην αριστερή πλευρά από 0,00% - 1,50% (για δείγματα 1.000g) και στην δεξιά από 0,00% - 6,00% (για δείγματα 0,250g). Για δείγματα πλούσια σε άνθρακα χρησιμοποιείται κατάλληλο κλάσμα των 250mg (125 mg ή 62,5 mg).

Αντιδραστήρια και όργανα

α) κόκκινο διάλυμα

Σε 200ml απεσταγμένου νερού προστίθενται 0,01 g πορτοκαλί του μεθυλίου, βράζονται και ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου. Αν χρειαστεί, ακολουθεί διήθηση. Στο διανυγές διάλυμα (ή στο διήθημα) προστίθενται 800ml απεσταγμένου νερού, στη συνέχεια 40ml πυκνού H_2SO_4 , και τέλος 1/2 ml Leconal (μέσον για αύξηση της διαβροχής). Αφού αναδευτεί, το διάλυμα είναι έτοιμο για χρήση και σταθερό για απεριόριστο χρόνο.

β) Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου

900g υδροξειδίου του καλίου διαλύονται σε 1800ml απεσταγμένου νερού. Το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

γ) Φούρνος LEGO (Eduction Furnace HF 10)

Ενας επαγωγικός φούρνος Leco, με κατάλληλο σύστημα παγίδων για τον καθαρισμό του οξυγόνου από διοξείδιο του άνθρακα, ενώσεις του θείου και υγρασία. Στον φούρνο είναι προσαρμοσμένη, επίσης, παγίδα θείου (διοξείδιο του μαγγανίου), καταλυτικός φούρνος για τη μετατροπή του μονοξειδίου σε διοξείδιο του άνθρακα και παγίδα κατακράτησης σωματιδίων.

δ) Αναλυτής άνθρακα (Gasometric Carbon analyzer 572-100)

ε) Βαρόμετρο

Το βαρόμετρο χρησιμοποιείται, γιατί η ανάλυση στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του CO_2 , που εξαρτάται από τις αλλαγές στην ατμοσφαιρική πίεση. Η ένδειξη του βαρομέτρου πρέπει να διορθώνεται ως προς τη θερμοκρασία.

Προσδιορισμός Θείου (S)

Ο υπολογισμός του στοιχειακού θείου έγινε με χρήση του επαγωγικού φούρνου HF-10 και του αυτόματου αναλυτή θείου της LECO 532-500. Ποσότητα δείγματος της τάξεως των mgs τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο καύσης και αφού σκεπάστηκε με ειδικό κάλυμμα, κήκε στους 2000 °C στον επαγωγικό φούρνο παρουσία οξυγόνου. Σε κάθε δείγμα προστέθηκε σαν επιταχυντής της καύσης 1 g σιδήρου (ελευθέρου θείου) που παρέχει αγωγή και επιταχύνει την καύση και 1g κασσιτέρου, (ελευθέρου θείου) που λειτουργεί σαν συλλήπασμα.

Κατά την καύση του δείγματος, το θείο οποιασδήποτε μορφής μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου, το οποίο αυτόματα ογκομετρείται παρουσία αμύλου με διάλυμα KI-KIO₃. Στον υποδοχέα τιτλοδότησης περιέχεται HCl, KI και αρκετό KIO₃, το οποίο παρουσία αμύλου δίδει ένα έντονο μπλε χρώμα. Όταν το SO₂ εισέρχεται στον υποδοχέα, αντιδρά και διαυγάζει την διάλυση, λόγω αντίδρασης με το ιώδιο. Τότε, αυτόματα, μέσω ενός φωτοκύτταρου, απελευθερώνεται KIO₃ από την προχοΐδα και η διαυγάζουσα διάλυση επανέρχεται στο αρχικό της μπλε χρώμα. Το καταναλωθέν KIO₃ προσδιορίζεται από την προχοΐδα, η οποία είναι ήδη βαθμονομημένη σε αντίστοιχα ποσοστά θείου.

Το συνολικό θείο των δειγμάτων υπολογίζεται με τη βοήθεια προτύπων και διορθώνεται ως προς τη μάζα του ως εξής:

Στην πραγματική τιμή 0,135% S (περιεκτικότητα σε θείο των προτύπων) μετράται μια μέση τιμή β προτύπων % S, οπότε στην μέση τιμή α % S των δειγμάτων αντιστοιχεί πραγματική τιμή 0,135*α/β.

Το % S διορθωμένο ως προς τη μάζα υπολογίζεται από τον τύπο
$$S\% = \frac{0,135 * \alpha}{\beta} \cdot m$$
 ,

όπου m η μέση τιμή μάζας σε g των ως προς μελέτη δειγμάτων.

3.3.3 Προσδιορισμός pH και εναλλακτικής ικανότητας

pH

Ο προσδιορισμός του pH του εδάφους έγινε σε πάστα 1:1. Σε ποτήρι ζέσεως αναμίχθηκαν ποσότητες ίσου όγκου εδάφους και νερού, αναδεύθηκαν και στην συνέχεια υπολογίστηκε το pH με την βοήθεια του pH-μέτρου CRISON.

Ο προσδιορισμός της εναλλακτικής ικανότητας έγινε με κορεσμό των δειγμάτων με οξικό αμμώνιο.

Εναλλακτική ικανότητα

1 g δείγματος που έχει ξηρανθεί στους 110°C για 2 ώρες, τοποθετείται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται στη συνέχεια 10 ml οξικού αμμωνίου (pH=7) και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 10 ml οξικού αμμωνίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια το υλικό παραμένει σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 ώρες (συνήθως όλη τη νύχτα).

Το αιώρημα μεταφέρεται με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και στη συνέχεια πλένεται 5 φορές με 10 ml ισοπροπυλικής, ή αιθυλικής, ή μεθυλικής αλκοόλης, για ν' απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε έκπλυση ακολουθείται από φυγοκέντρωση. Το ίζημα μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα, ή μικρό ποτήρι ζέσεως, όπου και φυλάσσεται.

Το υλικό μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl. Ακολουθεί θέρμανση του αιωρήματος και πρόσθεση περίσσειας NaOH 5N (συνήθως 30-35 ml είναι αρκετά).

Το προϊόν της απόσταξης (δηλαδή αμμωνία) μεταφέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα 25 ml βορικού οξέος, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα

του διαλύματος είναι βυσσινί. Η πρόσθεση της αμμωνίας μεταβάλλει αμέσως το χρώμα του διαλύματος σε κυανούν-πράσινο.

Η αντίδραση συνεχίζεται για 20 λεπτά, μετά την αλλαγή χρώματος, έτσι ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα τιτλοδοτείται μεθειϊκό οξύ 0.05N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται από την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Καταγράφεται ο όγκος σε ml του χρησιμοποιημένου μεθειϊκού οξέος.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC=(A \times V)/W$$

όπου:

CEC= ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A= ισχύς του μεθειϊκού οξέος, σε N

V= όγκος του μεθειϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση, σε ml

W= βάρος ξηρού δείγματος, σε g

3.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση εδάφους

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση του εδάφους, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του εδάφους. Στη παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X τύπου D-500 της εταιρείας Siemens.

Τα περισσότερα ορυκτά είναι κρυσταλλικά σώματα, τα οποία έχουν κανονική εσωτερική ατομική δομή και συγκεκριμένη χημική σύσταση. Τα μήκη κύματος του φάσματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας σειράς μεγέθους, όπως οι αποστάσεις μεταξύ των διαφόρων επιπέδων των ατόμων στα κρυσταλλικά ορυκτά. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων-X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό αυτών των εσωτερικών αποστάσεων στους κρυστάλλους και επομένως να προσδιορίσουμε την δομή των κρυσταλλικών ουσιών.

Όταν κάθε υλικό (συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών) βομβαρδίζεται από υψηλής ενέργειας δέσμη φωτονίων (που περιλαμβάνει και τις ακτίνες-X), αυτό εκπέμπει την δική του χαρακτηριστική ακτινοβολία-X. Τα μήκη κύματος, που χαρακτηρίζουν αυτήν την ακτινοβολία, μας δείχνουν τα στοιχεία που υπάρχουν στο υλικό και οι εντάσεις αυτών των ακτινοβολιών μας δείχνουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων.

Έτσι, είναι δυνατόν, χρησιμοποιώντας τις ακτίνες-X να προσδιορίσουμε και την δομή και τη χημική σύσταση ενός ορυκτού.

3.4 Εκχύλιση Τεφρών μέσω του Εδάφους

3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Για τη διεξαγωγή των εκχυλίσεων των τεφρών μέσω του εδάφους, χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί σωλήνες, κατάλληλοι για την μετέπειτα τοποθέτηση τους στη φυγόκεντρο, διαμέτρου 3cm και μήκους 12cm. Η φυγόκεντρος ήταν της εταιρείας HERAEUS SEPATECH και το μοντέλο Biofuge 22 R. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν σιφώνια, χωνία, ογκομετρικές φιάλες των 50ml καθώς και ηθμοί για την κατακράτηση των ανεπιθύμητων συστατικών. Ειδικά για την απομάκρυνσή των από τα εκπλύματα, προκειμένου να καταστούν αρκετά διαυγή για τη μετέπειτα επεξεργασία τους στην ατομική απορρόφηση κρίθηκε αναγκαία η χρησιμοποίηση κροκιδωτικού διαλύματος AgCl_2 0,5M. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Τα εκπλύματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια (vials) των 50ml.

3.4.2 Διαδικασία εκτέλεσης των δοκιμών

Ποσότητα 5g υλικού μαζί με 50ml απιονισμένου νερού και 2 ml κροκιδωτικής ουσίας τοποθετήθηκαν σε πλαστικό σωλήνα, ο οποίος στη συνέχεια τέθηκε σε φυγόκεντρο κίνηση στις 9000 στρ/λεπτό, σε θερμοκρασία 23 °C και για 15 λεπτά. Από τα 5g του υλικού που προοριζόταν για φυγοκέντρωση τα 4,75g (δηλ. το 95%) ήταν έδαφος Κανδάνου και τα υπόλοιπα 0,25g (δηλ. το 5%) ήταν η τέφρα του καθενός από τα προς εκχύλιση δείγματα (1-11).

Στη συνέχεια, το υπερκείμενο υγρό (έκπλυμα) αφαιρέθηκε προσεκτικά με τη βοήθεια σιφωνίων και αφού διηθήθηκε τοποθετήθηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια (vials) των 50ml.

Κάθε ένα από τα δείγματα (1-11) φυγοκεντρήθηκε 5 φορές και τα 250ml που τελικά ελήφθησαν ήταν υπό τη μορφή 5 vials των 50ml, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μετρηθούν τα τοξικά στοιχεία με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ****4.1 Χημικές Αναλύσεις Δειγμάτων και Εδάφους****4.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση**

- Λιγνίτες και βιομάζα**

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης για τους λιγνίτες και τη βιομάζα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1. ενώ τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στον Πίνακα 4.1.2.

Πίνακας 4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων λιγνιτών και βιομάζας

Δείγμα	Υγρασία (%) (ως έχει)	Υγρασία (%) (αερ/έντος)	Πτητικά (%) (επί ξηρού)	Μόνιμος Ανθρακας (%) (επί ξηρού)	Τέφρα (%) (επί ξηρού)
Λιγνίτης Πτολεμαϊδας	18.80	14.94	47.71	39.28	13.01
Πυρηνόξυλο	7.53	7.53	72.64	24.78	2.58
Δασικά Υπολείμματα	7.32	7.32	79.80	20.0	0.20
Βαμβάκι	9.99	9.99	72.80	20.59	6.61
Λιγνίτης Κανδάνου	15.27	10.37	47.49	27.03	25.48
Ξύλο Πορτοκαλιάς	7.19	7.19	76.12	18.00	5.88

Στον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται το αυξημένο ποσοστό υγρασίας στους λιγνίτες σε σχέση με τη βιομάζα, γεγονός απόλυτα λογικό, αν αναλογιστεί κανείς την προέλευση των λιγνιτών (εξόρυξη από το υπέδαφος), ενώ στα αντίστοιχα ποσοστά των πτητικών οι ρόλοι αντιστρέφονται, με τη βιομάζα να υπερτερεί, αφού οι λιγνίτες έχοντας βρεθεί σε συνθήκες υψηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας έχουν χάσει ένα

μεγάλο μέρος των ενώσεων αυτών. Όσο για τα ποσοστά των τεφρών οι λιγνίτες, λόγω της προέλευσής τους, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τη βιομάζα. Συγκρίνοντας, τέλος, τους δύο λιγνίτες, είναι προφανής η υπεροχή αυτού της Πτολεμαΐδας σε ποσοστά υγρασίας και μόνιμου άνθρακα, ενώ όσον αφορά στην τέφρα, ο λιγνίτης Κανδάνου έχει σχεδόν διπλάσιο ποσοστό.

Πίνακας 4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων λιγνιτών και βιομάζας σε ξηρή βάση (συνολικό ποσοστό οργανικών και ανόργανων στοιχείων)

Δείγμα	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Λιγνίτης Πτολεμαΐδας	13.01	55.02	5.30	1.92	24.10	0.65
Πυρηνόξυλο	2.58	51.19	6.06	0.76	39.32	0.09
Δασικά Υπολείμματα	0.20	53.16	6.25	0.30	40.0	0.09
Βαμβάκι	6.61	47.03	5.96	1.79	38.42	0.19
Λιγνίτης Κανδάνου	25.48	48.32	3.12	1.02	21.35	0.71
Ξύλο Πορτοκαλιάς	5.88	46.00	5.89	1.00	41.2	0.03

Από τον Πίνακα 4.1.2. της στοιχειακής ανάλυσης, είναι προφανές ότι το μεγαλύτερο ποσοστό, σε όλα τα δείγματα, καταλαμβάνει ο άνθρακας, με τιμές περίπου στο 50% και ακολουθεί το οξυγόνο με τιμές που κυμαίνονται από 21.35% (στο λιγνίτη της Κανδάνου) έως και 40.00% (στα δασικά υπολείμματα). Οι τιμές των υπολοίπων στοιχείων είναι παρόμοιες για όλα τα δείγματα, με την τιμή του H να κυμαίνεται γύρω στο 5%, του N στο 1.5% και του S στο 0.1%.

- **Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας**

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης για τα μίγματα των λιγνιτών με τη βιομάζα (σε αναλογία 90 / 10 αντίστοιχα) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.3., ενώ τα αποτελέσματα για τη στοιχειακή ανάλυση των μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.4.

Πίνακας 4.1.3. Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων λιγνιτών / βιομάζας (90 / 10)

Δείγμα	Υγρασία (%) (αερ/έντος)	Πτητικά (%) (επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (%) (επί ξηρού)	Τέφρα (%) (επί ξηρού)
Λιγν. Πτολ. Πυρηνόξυλο	14.31	49.12	39.48	11.40
Λιγν. Πτολ. Δασικά Υπ.	14.01	49.22	39.47	11.31
Λιγν. Πτολ. Βαμβάκι	14.09	48.53	39.56	11.91
Λιγν. Κανδ. Πυρηνόξυλο	10	49.82	27.74	22.44
Λιγν. Κανδ. Ξύλο Πορτοκ.	10.63	49.87	26.44	23.69

Τα ποσοστά όλων των μιγμάτων λιγνιτών / βιομάζας είναι παραπλήσια μεταξύ τους όσον αφορά τα πτητικά και κυμαίνονται στο 50%. Τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα στα μίγματα του λιγνίτη Πτολεμαΐδας με τη βιομάζα είναι μεγαλύτερα από αυτά του λιγνίτη της Κανδάνου περίπου 10 ποσοστιαίες μονάδες, ενώ στα ποσοστά των τεφρών παρατηρείται το ακριβώς αντίθετο. Τα μίγματα, εν γένει, ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά με τους λιγνίτες, ακόμα και στα ποσοστά υγρασίας. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι τιμές των ποσοστών που αφορούν στην προσεγγιστική ανάλυση των μιγμάτων λιγνιτών / βιομάζας, ακολουθούν με πολύ καλή προσέγγιση τη μαθηματική αναλογία ανάμιξης των δύο συστατικών.

Πίνακας 4.1.4. Στοιχειακή ανάλυση μιγμάτων λιγνιτών / βιομάζας (90 / 10) σε ξηρή βάση

Δείγμα	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Λιγν. Πτολ. Πυρηνόξυλο	11.40	54.95	5.38	1.63	26.20	0.44
Λιγν. Πτολ. Δασικά Υπ.	11.31	54.98	5.45	1.49	26.33	0.44
Λιγν. Πτολ. Βαμβάκι	11.91	54.10	5.37	1.83	26.34	0.45
Λιγν. Κανδ. Πυρηνόξυλο	23.44	48.49	3.24	0.98	23.16	0.69
Λιγν. Κανδ. Ξύλ. Πορτοκαλ	23.22	48.69	3.18	0.91	23.45	0.55

Παρόμοια με τον Πίνακα 4.1.2., όλα τα στοιχεία παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά, με τον άνθρακα να κυριαρχεί, το οξυγόνο να ακολουθεί, και τέλος τα H, N, S. Ομοίως και οι τιμές των ποσοστών που αφορούν στη στοιχειακή ανάλυση των μιγμάτων ακολουθούν τη μαθηματική αναλογία ανάμιξης των δύο συστατικών.

- **Έδαφος**

Η στοιχειακή ανάλυση του εδάφους περιελάμβανε τις εξής διεργασίες:

- Προσδιορισμό ανόργανου και οργανικού άνθρακα (C)
- Προσδιορισμό θείου (S)

Τα αποτελέσματα των παραπάνω διεργασιών φαίνονται στον Πίνακα 4.1.5.

Πίνακας 4.1.5. Ποσοστά άνθρακα και θείου στο έδαφος (σε ξηρή βάση)

Έδαφος	Ολικός C (%)	Οργανικός C (%)	Ανόργανος C (%)	Ολικό S (%)
Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελιές)	2.24	1.84	0.40	0.08

4.1.2. Ορυκτολογική ανάλυση

- **Λιγνίτες και βιομάζα**

Η ορυκτολογία των αμιγών δειγμάτων των τεφρών των λιγνιτών και της βιομάζας παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.6..

Πίνακας 4.1.6. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών των λιγνιτών και της βιομάζας

Δείγμα Ορυκτό	Λιγνίτης Πτολ/δας	Λιγνίτης Κανδάνου	Πυρ/ξύλο	Δασικά Υπολ/ματα	Βαμβάκι	Ξύλο Πορτ/λίας
Χαλαζίας	**	***	*	*	*	
Ανυδρίτης	**		*	*		
Αστριοι				*	*	
Γκελενίτης	**	*		*		
Αιματίτης	*	**				
Άσβεστος	**	*				*
Ασβεστίτης	*		**	****	**	**
Σιδερίτης				*	*	
Περίκλαστο	*				**	*
Εδενμπεργκίτης			**		**	
Δολομίτης			*			
Φερχλδίτης			***			
Υδροξυλαπατίτης			*			
Γκαιτίτης			*			
Πορτλαντίτης						***
Αρκανίτης						**
Συλβίνης					**	

(****) και (***) άφθονα

(**) αρκετά

(*) ελάχιστα – ίχνη

Όλα τα αμιγή δείγματα, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.1.6., είναι πλούσια σε ασβεστούχα ορυκτά τα οποία παρουσιάζονται με τη μορφή του ανυδρίτη και του ασβεστίτη. Ο λιγνίτης Πτολεμαΐδας περιέχει και σημαντικές ποσότητες από άσβεστο. Ακόμη σχεδόν όλα τα δείγματα περιέχουν χαλαζία, καθώς και σιδηρούχες ενώσεις, όπως αιματίτη. Το πυρηνόξυλο και το βαμβάκι, μπορεί ν' αποτελούν εξαίρεση στον παραπάνω κανόνα, είναι όμως πλούσια σε φερριλδίτη και συλβίνη αντίστοιχα. Το δείγμα του λιγνίτη Πτολεμαΐδας, εκτός από τις ορυκτολογικές φάσεις που αναφέρονται, εμπεριέχει επίσης και σε μικρό ποσοστό άστριους, ενώ το πυρηνόξυλο περικόλαστο. Το δείγμα βαμβακιού εμπεριέχει επίσης μικροκλινή και υδροξυλαπατίτη. Τέλος, τα δασικά υπολείμματα και το ξύλο πορτοκαλιάς περιέχουν σημαντικές ποσότητες ασβεστίτη και πορτλαντίτη, αντίστοιχα.

- **Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας**

Η ορυκτολογία των τεφρών των μιγμάτων λιγνιτών με τη βιομάζα παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.7..

Πίνακας 4.1.7. Ημιοποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών των μιγμάτων λιγνιτών με βιομάζα

Δείγμα Ορυκτό	Λιγνίτης Πτολεμαϊδας	Λιγνίτης Πτολεμαϊδας	Λιγνίτης Πτολεμαϊδας	Λιγνίτης Κανδάνου	Λιγνίτης Κανδάνου
	Πυρηνόξυλο	Βαμβάκι	Δασικά υπολ.	Πυρηνόξυλο	Ξύλο Πορτ.
Χαλαζίας	**	**	**	***	***
Ανυδρίτης	**	**	**		
Γκελενίτης				*	*
Αιματίτης	*	*	*	***	**
Μοντικελλίτης	*	*	*		
Άσβεστος	*	*	*	*	*
Ασβεσίτης	***	***	***		
Περίκλαστο	*	*	*		

(****) και (***) άφθονα

(**) αρκετά

(*) ελάχιστα – ίχνη

Τα δείγματα των μιγμάτων του λιγνίτη Κανδάνου έχουν και γκελενίτη καθώς και κάποια ίχνη αστρίων, ενώ αξίζει να σημειωθεί η παρουσία του αιματίτη σε σημαντικό βαθμό, όπως άλλωστε είχε επισημανθεί και στον αμιγή λιγνίτη της Κανδάνου.

Τα μίγματα, στην πλειοψηφία τους, συμπεριφέρονται ορυκτολογικά όπως και τα αμιγή, διατηρώντας τις ορυκτολογικές φάσεις που είχαν πριν την ανάμιξή τους. Κάποια δείγματα βιομάζας (βλ. πυρηνόξυλο, βαμβάκι), στα μίγματα με τους λιγνίτες, φαίνεται να «χάνουν» κάποιες ορυκτολογικές φάσεις που είχαν στα αμιγή (π.χ. φερχλδίτης, δολομίτης, υδροξυλαπατίτης, εδενμπεργκίτης) ή να εμφανίζουν νέες που

αποτελούν συνδυασμό των παλαιών (π.χ. μοντικελλίτης→ περίκλαστο + χαλαζίας). Αυτό βέβαια είναι, εν μέρει, λογικό αν αναλογιστεί κανείς το μικρό ποσοστό στο οποίο μετέχει η βιομάζα στα μίγματα με το λιγνίτη (μόλις 5%), οπότε ακόμα και αν διατηρούνται οι ορυκτολογικές φάσεις των αμιγών δειγμάτων στα μίγματά της με τους λιγνίτες, είναι σε ίχνη και δεν διακρίνονται οι κορυφές.

Στο Παράρτημα της παρούσης διατριβής παρουσιάζονται αναλυτικά τα διαγράμματα που προέκυψαν από την ακτινοσκοπική εξέταση όλων των παραπάνω τεφρών (αμιγών δειγμάτων λιγνιτών, βιομάζας και μιγμάτων τους).

• Έδαφος

Στο έδαφος έγιναν κι άλλες αναλύσεις, όπως αναφέρθηκαν στο τρίτο κεφάλαιο της παρούσης διατριβής, που περιελάμβαναν την κοκκομετρία αυτού, τον προσδιορισμό του pH, και της εναλλακτικής ικανότητάς του.

- Κοκκομετρία

Τα αποτελέσματα που αφορούν την κοκκομετρική ανάλυση του εδάφους και άρα το χαρακτηρισμό του, φαίνονται στον Πίνακα 4.1.8.

Πίνακας 4.1.8. Κοκκομετρική ανάλυση εδάφους

Έδαφος	Άμμος (%)	Ιλός (%)	Αργίλος (%)	Χαρακτηρισμός
Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελιές)	42.51	41.37	16.12	Πηλώδες (L)

Το pH και η εναλλακτική ικανότητα του εδάφους θα αναφερθούν χωριστά στο Υποκεφάλαιο 4.1.4. αυτού του κεφαλαίου.

Η ορυκτολογία του εδάφους της Κανδάνου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.9., όπου φαίνεται και η ορυκτολογία του αργιλικού κλάσματος.

Πίνακας 4.1.9. Ημιοποσοτική ορυκτολογική ανάλυση εδάφους και αργιλικού κλάσματος

Δείγμα Ορυκτό	Έδαφος Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελαιόδεντρα)	Αργιλικό κλάσμα (Του εδάφους της Κανδάνου)
Χαλαζίας	***	**
Άστριοι	*	**
Αιματίτης	*	*
Μοσχοβίτης	*	*
Κλινόχλωρος	*	*
Φερικοπιαπίτης		*
Σκορτζαλίτης		*
Κλινοενστατίτης		*
Μπαουκονίτης		*

(****) και (***) άφθονα

(**) αρκετά

(*) ελάχιστα – ίχνη

Το έδαφος χαρακτηρίζεται κυρίως από την παρουσία χαλαζία , αστρίων, φυλλιτών, χαλαζιτών, αλλά και από την ύπαρξη φωσφορικών ενώσεων, όπως ο σκορτζαλίτης. Το αργιλικό κλάσμα δε, παρουσιάζει και κάποια ίχνη από άλλα ορυκτά, όπως φερικοπιαπίτη, κλινοενστατίτη, μπαουκονίτη και μοσχοβίτη.

Η ορυκτολογική σύσταση αντανakλά πλήρως την προέλευση του μητρικού πετρώματος γένεσης του εδάφους, που για την περιοχή της Κανδάνου είναι οι φυλλίτες και οι χαλαζίτες. Επίσης, το γεγονός ότι το χώμα είναι δειγματοληφθέν κάτω από ελαιόδεντρα και μάλιστα κατά τη διάρκεια της περιόδου λίπανσης, εξηγεί και την ύπαρξη των φωσφορικών ενώσεων.

Στο Παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά τα διαγράμματα που προέκυψαν από την ακτινοσκοπική εξέταση του εδάφους και του αργιλικού κλάσματός του.

4.1.3. Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

• Λιγνίτες και βιομάζα

Στη συνέχεια, έγινε ολική διαλυτοποίηση των τεφρών των καθαρών λιγνιτών και της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των βαρέων και τοξικών μετάλλων, καθώς και χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των ποσοστών των κύριων οξειδίων στις τέφρες αυτών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1.10. και 4.1.11.. Στον Πίνακα 4.1.10. φαίνονται τα ποσοστά των κύριων οξειδίων των τεφρών των λιγνιτών και της βιομάζας, που προέκυψαν μετά από καύση των δειγμάτων στους 780 °C, καθώς και το ποσοστό της απώλειας πύρωσης από τους 780 °C στους 1050 °C. Στον Πίνακα 4.1.11. φαίνονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, των ίδιων δειγμάτων, μετρημένες στις ολικές διαλυτοποιήσεις των τεφρών τους, εκφρασμένες σε ppm.

Πίνακας 4.1.10. Χημική ανάλυση τεφρών αμιγών δειγμάτων σε κύρια στοιχεία

Κύρια Οξείδια %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Απώλεια βάρους από τους 780 °C στους 1050 °C
Λιγν. Πτολ.	20.91	9.45	5.96	0.03	0.40	47.29	0.20	3.34	0.19	0.17	10.04	1.88
Πυρηνόξυλο	29.09	5.39	1.84	0.05	0.11	37.23	10.48	2.26	3.46	1.69	3.82	4.4
Βαμβάκι	28.07	5.43	1.06	0.04	0.09	18.50	13.38	11.39	7.09	4.88	8.83	1.90
Δασικά Υπολείματα	17.25	5.56	8.44	-	-	32.66	16.32	7.89	-	2.02	16.0	-
Ξύλο Πορτοκαλιάς	6.0	1.7	1.3	0.08	0.2	53.2	5.1	4.8	6.8	2.2	2.4	15.9
Λιγνίτης Κανδάνου	40.1	18.7	22.1	0.06	1.64	0.707	3.37	2.53	0.169	3.21	5.49	1.91

Όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε πυρίτιο και ασβέστιο. Το ποσοστό του SiO_2 φτάνει μέχρι και 40.1% (στην τέφρα του δείγματος του λιγνίτη Κανδάνου), ενώ το αντίστοιχο του CaO ποικίλλει από 18.5% (στην τέφρα του δείγματος του βαμβακιού) έως και 47.3% (στην τέφρα του λιγνίτη Πτολεμαίδας)

Οι τέφρες των δειγμάτων βαμβακιού, δασικών υπολειμμάτων και πυρηνόξυλου είναι επίσης πλούσιες σε περιεκτικότητα ποτάσας. Το δείγμα δασικών υπολειμμάτων έχει το υψηλότερο ποσοστό, 16.3%

Όλες οι τέφρες της βιομάζας περιέχουν περισσότερο νάτριο και φώσφορο απ' ότι οι αντίστοιχες του λιγνίτη, εξ' αιτίας της ύπαρξης λιπασμάτων σ' αυτές.

Πίνακας 4.1.11. Χημική ανάλυση τεφρών αμιγών δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία (Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων εκφρασμένες σε ppm)

ΔΕΙΓΜΑ	Co	Zn	Cr	Cu	Ni	Mn	Se*	Pb*
Λιγνίτης Πτολεμαΐδας	42.91	58.57	318.96	50.16	356.59	244.71	0.00	24.49
Βαμβάκι	15.70	283.59	112.88	943.70	121.82	38.81	21.77	83.40
Δασικά Υπολείμματα	41.12	268.71	866.16	1390.47	619.86	2122.74	0.00	18.97
Πυρηνόξυλο	11.79	179.57	316.11	224.16	134.38	363.65	62.48	9.25
Ξύλο Πορτοκαλιάς	26.80	223.60	168.60	213.80	124.20	167.80	15.28	17.59
Λιγνίτης Κανδάνου	27.38	86.11	679.96	67.14	627.18	130.16	0.00	68.20

* Στα στοιχεία αυτά οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε ppb

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που μελετήθηκαν στις τέφρες των παραπάνω δειγμάτων είναι στην πλειοψηφία τους υψηλές. Εξαίρεση στον κανόνα αυτόν αποτελούν ο Pb και το Se, των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης μερικών δεκάδων ppb.

Το δείγμα που, εν γένει, παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία είναι αυτό των δασικών υπολειμμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις της τέφρας αυτού του δείγματος σε Mn και Cu είναι κατά πολύ υψηλότερες απ' ότι στις τέφρες των άλλων δειγμάτων. Τα υπόλοιπα δείγματα τεφρών βιομάζας έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία.

Όσον αφορά στους λιγνίτες, αυτό που παρατηρείται απευθείας είναι η υπεροχή του λιγνίτη Κανδάνου έναντι αυτού της Πτολεμαΐδας σε Cr και Ni (σχεδόν διπλάσιες ποσότητες), ενώ για το Mn οι ρόλοι αντιστρέφονται.

- **Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας**

Ομοίως για τα μίγματα των λιγνιτών με τις βιομάζες τους τα αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 4.1.12. και 4.1.13. Η αναλογία της βιομάζας στα μίγματά της με τους λιγνίτες είναι σταθερή και πάντα 10%.

Πίνακας 4.1.12. Χημική ανάλυση τεφρών μιγμάτων λιγνιτών-βιομάζας σε κύρια οξείδια

Κύρια Οξείδια %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Απώλεια βάρους από τους 780 °C στους 1050 °C
Λιγν. Πτολ. Πυρ/λο	22.81	10.16	5.51	0.03	0.29	39.39	1.12	3.20	0.26	0.01	9.42	8.00
Λιγν.Κανδ. Πυρ/λο	40.6	18.6	22.3	0.032	1.63	1.17	3.55	2.59	0.31	3.01	4.32	1.87
Λιγν.Κανδ. Πορτοκ.	40.4	18.9	22.5	0.02	1.65	1.28	3.16	2.68	0.27	3.12	3.74	2.18
Λιγν. Πτολ. Δασικά Υπ.	22.42	10.21	5.63	0.03	0.30	39.15	0.46	3.71	0.19	0.01	10.40	8.00
Λιγν. Πτολ. Βαμβάκι	23.03	9.76	4.88	0.03	0.28	36.95	1.31	3.73	0.38	0.13	9.83	11.30

Η προσθήκη βιομάζας επιδρά, ως φαίνεται, μόνο στις ποσότητες των CaO και SiO₂ στα μίγματα. Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό του CaO παρουσιάζεται μειωμένο αισθητά στα μίγματα του λιγνίτη Πτολεμαϊδας με τη βιομάζα, σε σχέση με το ποσοστό του αμιγούς λιγνίτη, ενώ το ποσοστό του SiO₂ ελαφρώς αυξημένο. Αντίθετα, η προσθήκη βιομάζας στο λιγνίτη Κανδάνου αυξάνει ελαφρώς το ποσοστό του CaO, ενώ το αυτό του SiO₂ κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα. Οι ποσότητες των υπολοίπων οξειδίων στα μίγματα λιγνίτη Πτολεμαϊδας / βιομάζας είναι κοντά στις τιμές του δείγματος λιγνίτη Πτολεμαϊδας, πράγμα που συμβαίνει αντίστοιχα και για τα μίγματα του λιγνίτη Κανδάνου με τη βιομάζα.

Πίνακας 4.1.13. Χημική ανάλυση τεφρών μιγμάτων λιγνιτών-βιομάζας, (90 / 10) σε ιχνοστοιχεία (Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων εκφρασμένες σε ppm)

ΔΕΙΓΜΑ	Co	Zn	Cr	Cu	Ni	Mn	Se*	Pb*
Λιγν. Πτολεμαΐδας. Βαμβάκι	35.83	70.86	311.75	137.37	327.19	248.57	0.00	25.25
Λιγν.Πτολεμαΐδας Δασικά υπολείμματα	34.83	61.44	359.09	164.19	369.57	420.78	0.00	20.21
Λιγν.Πτολεμαΐδας Πυρηνόξυλο	34.45	67.64	316.50	65.27	346.70	247.24	0.00	18.41
Λιγν. Κανδάνου Ξύλο Πορτοκαλιάς	24.43	104.46	547.70	86.65	563.51	142.18	0.00	60.12
Λιγν. Κανδάνου Πυρηνόξυλο	24.35	97.45	597.73	85.10	567.14	159.31	0.00	59.96

* Στα στοιχεία αυτά οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε ppm

Μια προσεκτική ματιά στον πίνακα αυτόν αρκεί για να κατανοήσουμε τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η βιομάζα στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα μίγματα της με τους λιγνίτες. Πιο συγκεκριμένα, ο γνώμονας κάτω από τον οποίο φαίνεται να λειτουργούν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι η μαθηματική αναλογία σύμφωνα με την οποία λαμβάνουν χώρα τα δείγματα, δηλαδή 90% λιγνίτης – 10% βιομάζα. Ας πάρουμε, για παράδειγμα, την τέφρα του δείγματος **Λιγνίτης Πτολεμαΐδας (90%) + Δασικά υπολείμματα (10%)**, η οποία έχει συγκέντρωση **Ni** περίπου **369 ppm**. Αν κοιτάξουμε στον Πίνακα 4.1.11, θα δούμε ότι ο **Λιγνίτης Πτολεμαΐδας** έχει συγκέντρωση **Ni** περίπου **356 ppm**, ενώ τα **Δασικά υπολείμματα** **619 ppm**. Αν τώρα υπολογίσουμε: $90\% \text{ του } 356 + 10\% \text{ του } 619 = 382.3$, τιμή πολύ κοντά σ' αυτήν του 369.

Ας δούμε ένα ακόμη παράδειγμα: Η τέφρα του δείγματος **Λιγνίτης Κανδάνου (90%) + Ξύλο Πορτοκαλιάς (10%)** έχει συγκέντρωση **Zn** περίπου **104 ppm**. Κοιτώντας πάλι στον Πίνακα 4.1.11, θα δούμε ότι ο **Λιγνίτης Κανδάνου** έχει συγκέντρωση **Zn** περίπου **86 ppm**, ενώ το **Ξύλο Πορτοκαλιάς** **223 ppm**. Αν πάλι υπολογίσουμε $90\% \text{ του } 86 + 10\% \text{ του } 223 = 99.7$, τιμή αρκετά κοντά σ' αυτήν του 104.

Παρατηρώντας και συγκρίνοντας όλες τις άλλες τιμές των Πινάκων 4.1.11 και 4.1.13, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ακολουθούν τις αναλογίες λιγνίτη – βιομάζας στο μίγμα τους.

- **Έδαφος**

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του εδάφους της Κανδάνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.14.

Πίνακας 4.1.14. Χημική Ανάλυση Εδάφους Κανδάνου σε κύρια οξείδια

Κύρια Οξείδια (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Απώλεια βάρους από τους 780 °C στους 1050 °C
Έδαφος Κανδάνου	60.4	19.7	7.03	0.09	1.31	0.38	2.50	1.63	0.12	2.01	2.8	1.88

Αξίζει εδώ να σημειωθεί το υψηλό ποσοστό του Fe₂O₃, αφού πολλά ιχνοστοιχεία δεσμεύονται σε οξείδια ή άλλες ενώσεις του Fe με αποτέλεσμα όπως θα δούμε στη συνέχεια να μην εκπλύονται. Σ' αυτό, βέβαια, συντελεί και η ύπαρξη του αιματίτη στο έδαφος. Τα ποσοστά των οξειδίων του πυριτίου (SiO₂) και του αργιλίου (Al₂O₃) παρουσιάζονται αυξημένα όπως αναμενόταν.

4.1.4. pH και ενναλακτική ικανότητα

Πριν τη διαδικασία των εκπλύσεων, κρίθηκε σκόπιμο να μετρηθεί το pH των κυριότερων δειγμάτων, με βάση το ποσοστό που έλαβαν μέρος στις εκπλύσεις. Έτσι μετρήσαμε το pH του εδάφους της Κανδάνου, το οποίο προέκυψε όξινο, $pH_{\text{εδάφους}} = 5.09$ και τα pH των δύο λιγνιτών που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία προέκυψαν αλκαλικά. Πιο συγκεκριμένα, αυτό του λιγνίτη της Πτολεμαΐδας αρκετά αλκαλικό με $pH_{\text{λιγν. Πτολ.}} = 11.08$, ενώ αυτό του λιγνίτη της Κανδάνου ελαφρώς αλκαλικό με $pH_{\text{λιγν. Κανδ.}} = 7.09$

Ακόμη μετρήθηκε η ιοντοενναλακτική ικανότητα του εδάφους η οποία βρέθηκε $7.9 \text{ meq} / 100\text{gr}$. Η τιμή της είναι μικρή, ως αναμενόταν, εξ' αιτίας του μικρού ποσοστού αργίλου στο έδαφος (16.12 %). Συνεπώς το έδαφος αυτό δεν έχει καλή προσροφητική ικανότητα, η παραγωγικότητά του είναι μειωμένη και δεν προσροφά οργανικές τοξικές ουσίες και μικρόβια.

Παρ' όλα αυτά, εξ' αιτίας της ύπαρξης φυλλιτών και χαλαζιτών στο έδαφος, πολλά ιχνοστοιχεία π.χ. Cr, Ni, δεσμεύονται, με αποτέλεσμα, όπως θα φανεί και στη συνέχεια, να μην εμφανίζονται στα εκπλύματα. Άλλα πάλι, κυρίως δισθενή στοιχεία, όπως π.χ. ο Pb, κατακρημνίζονται με τη μορφή θειϊκών αλάτων εξ' αιτίας μικρών γινομένων διαλυτότητας (K_{sp}), οπότε ούτε και αυτά εκπλύονται με αποτέλεσμα, εν τέλει, το έδαφος να μη δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα (μόλυνση στον υδροφόρο ορίζοντα, στις καλλιέργειες των φυτών κ.τ.λ.) παρά το χαμηλό ποσοστό αργίλου που διαθέτει. Οι θειϊκές ρίζες, SO_4^{-2} , προέρχονται από τη λίπανση με $(NH_4)_2SO_4$. Ενώ όμως η NH_4^+ μετατρέπεται σε NO_3^- και απορροφάται ως N από τα φυτά, η SO_4^{-2} αντιδρά με τα δισθενή κατιόντα τα οποία και κατακρημνίζει. Τόσο η μετατροπή του ιόντος NH_4^+ σε μορφή NO_3^- όσο και η ύπαρξη των SO_4^{-2} προσδίδουν όξινο χαρακτήρα στο έδαφος.

4.2. Χημικές Αναλύσεις Εκπλυμάτων

4.2.1. Υπολογισμός της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων

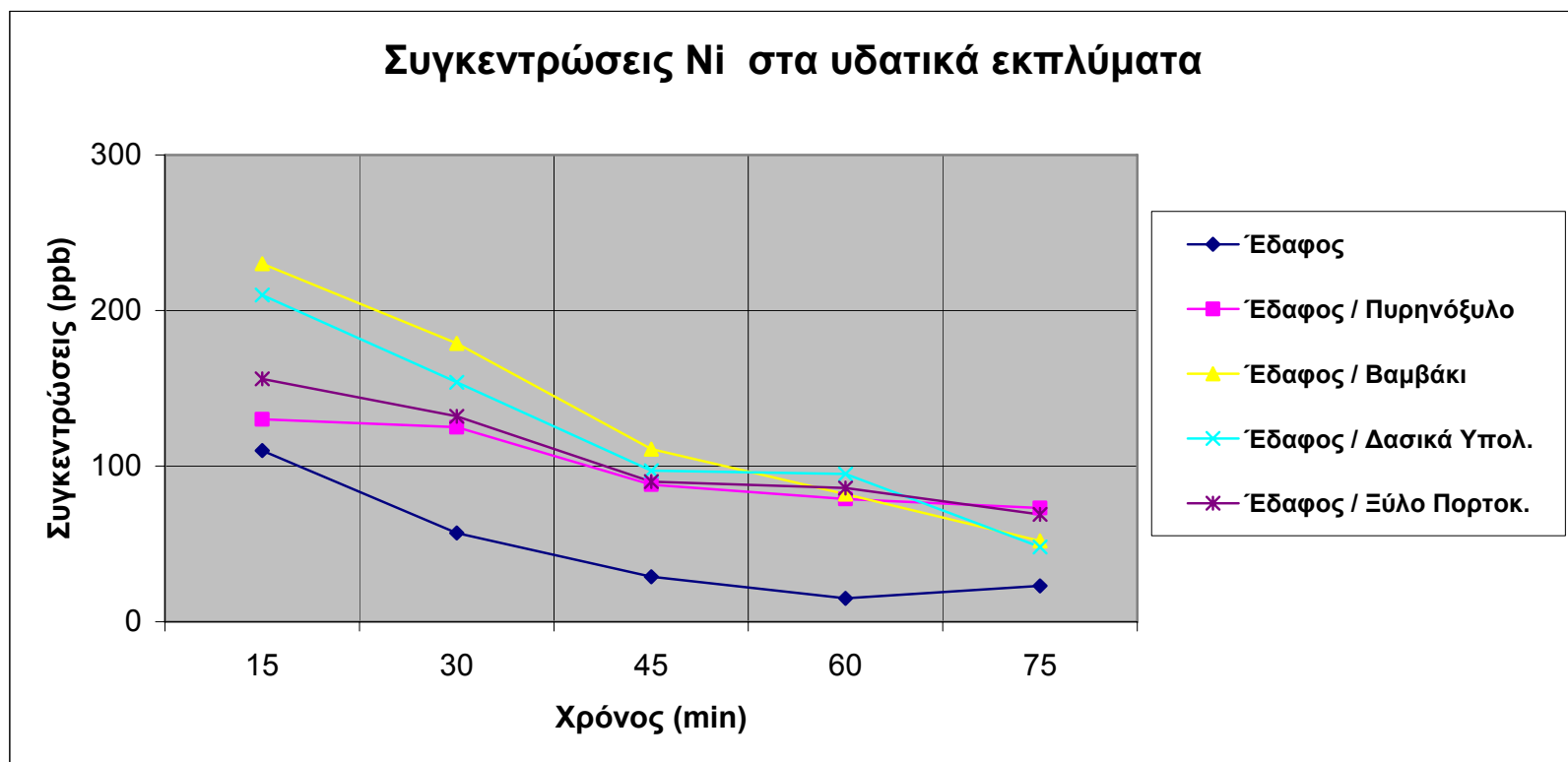
- **Βιομάζα**

Η εκχύλιση των δειγμάτων των τεφρών έγινε με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης, όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος της παρούσης διατριβής, και η αναλογία έδαφος / δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 95 / 5, ενώ η αναλογία μίγματος(έδαφος + δείγμα) / νερό ήταν 1 / 10. Το κάθε δείγμα εκπλύθηκε πέντε φορές, με 50 ml νερού την κάθε φορά, οπότε και προέκυψαν πέντε διαφορετικά εκπλύματα από το καθένα χωριστά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.2.1 – 4.2.6 που ακολουθούν.

Στα διαγράμματα και στους προσαρτημένους πίνακες που τα συνοδεύουν, φαίνονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Ni, Cu, Cr, Co, Zn, Mn, Pb, Se, με τη σειρά που παρατίθενται εδώ, σε καθένα από τα πέντε εκπλύματα της βιομάζας που χρησιμοποιήσαμε, υπολογισμένες σε ppb. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αριθμητικά και γραφικά. Σε κάθε πίνακα αναγράφεται επίσης η συνολική συγκέντρωση του εκάστοτε ιχνοστοιχείου και από τα πέντε εκπλύματα του κάθε δείγματος (αποτέλεσμα μετά από 250 ml έκπλυσης), καθώς και η συνολική συγκέντρωση και από τα πέντε εκπλύματα του καθαρού εδάφους. Η χρονική διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών εκπλυμάτων ήταν 15 λεπτά.

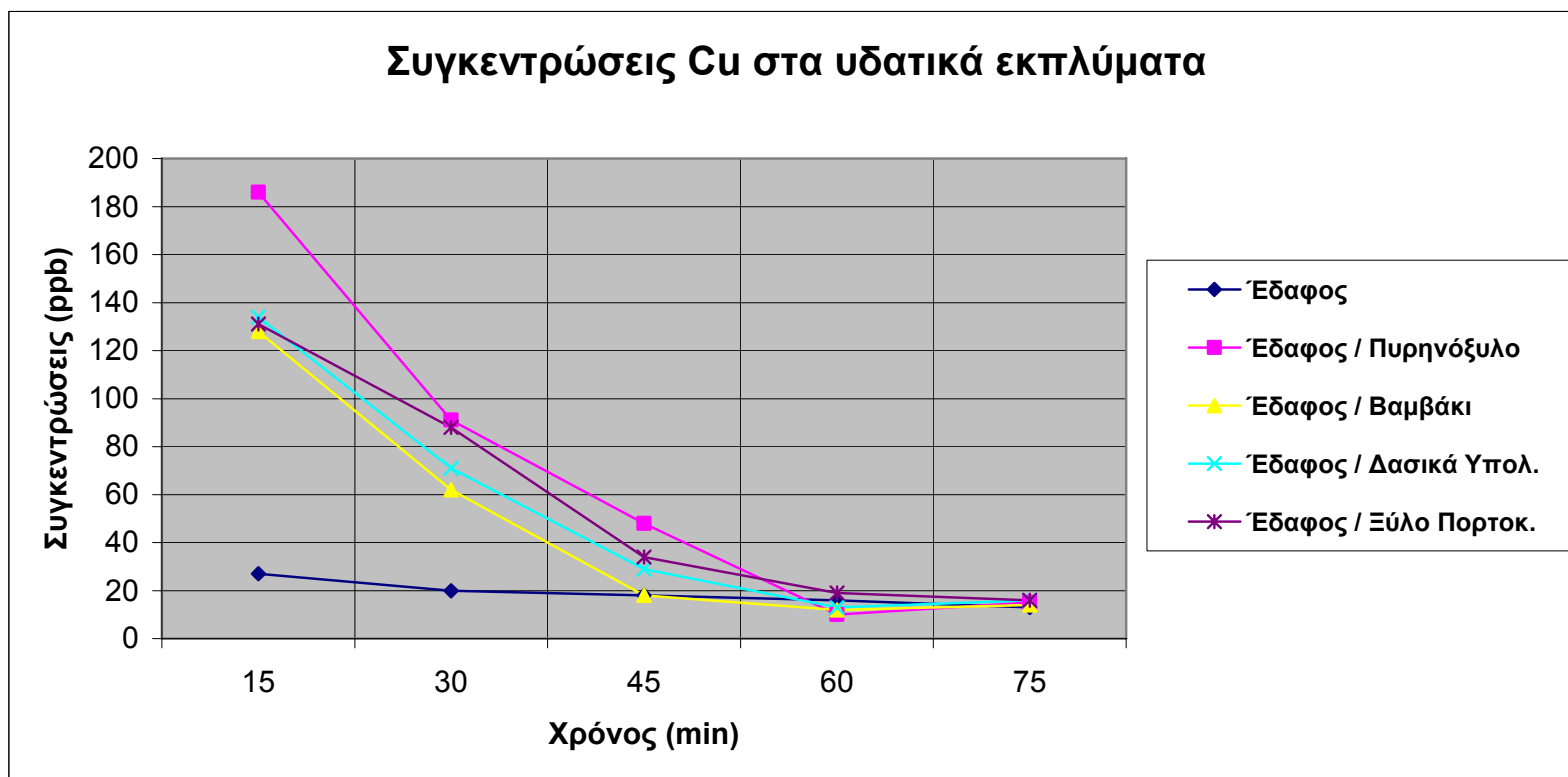
Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των Pb και Se, δεν παρατίθενται ανάλογα διαγράμματα διότι οι τιμές τους ήταν πάρα πολύ χαμηλές (< 2,5 ppb), κοντά ή και κάτω δηλαδή από το όριο ανίχνευσης της συσκευής της ατομικής απορρόφησης. Παρόλα αυτά, στην επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου, που παρουσιάζονται παρόμοιοι πίνακες για τα μίγματα των λιγνιτών με τη βιομάζα, δίνονται και δύο ενδεικτικοί συγκεντρωτικοί πίνακες για τα αποτελέσματα των δύο αυτών ιχνοστοιχείων (βλ. Διαγράμματα 4.2.19, 4.2.20.).

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά Υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	110	130	230	210	156
30	57	125	179	154	132
45	29	88	111	97	90
60	15	79	82	95	86
75	23	73	52	48	69
Σύνολο (ppb):	234	495	654	604	533



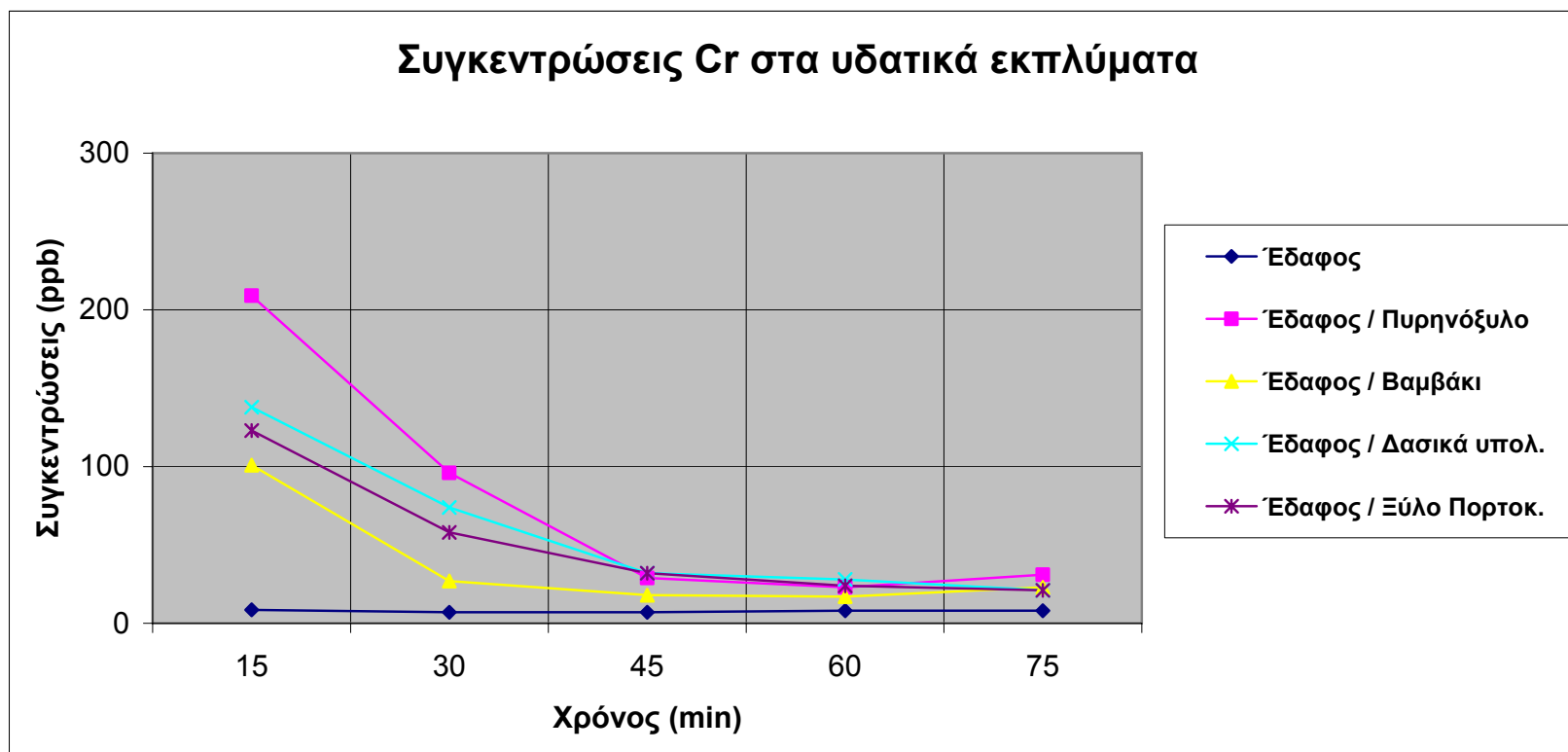
Διάγραμμα 4.2.1. Συγκεντρώσεις Ni στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά Υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	27	186	128	134	131
30	20	91	62	71	88
45	18	48	18	29	34
60	16	10	12	13	19
75	13	15	14	16	16
Σύνολο (ppb):	94	350	234	263	288



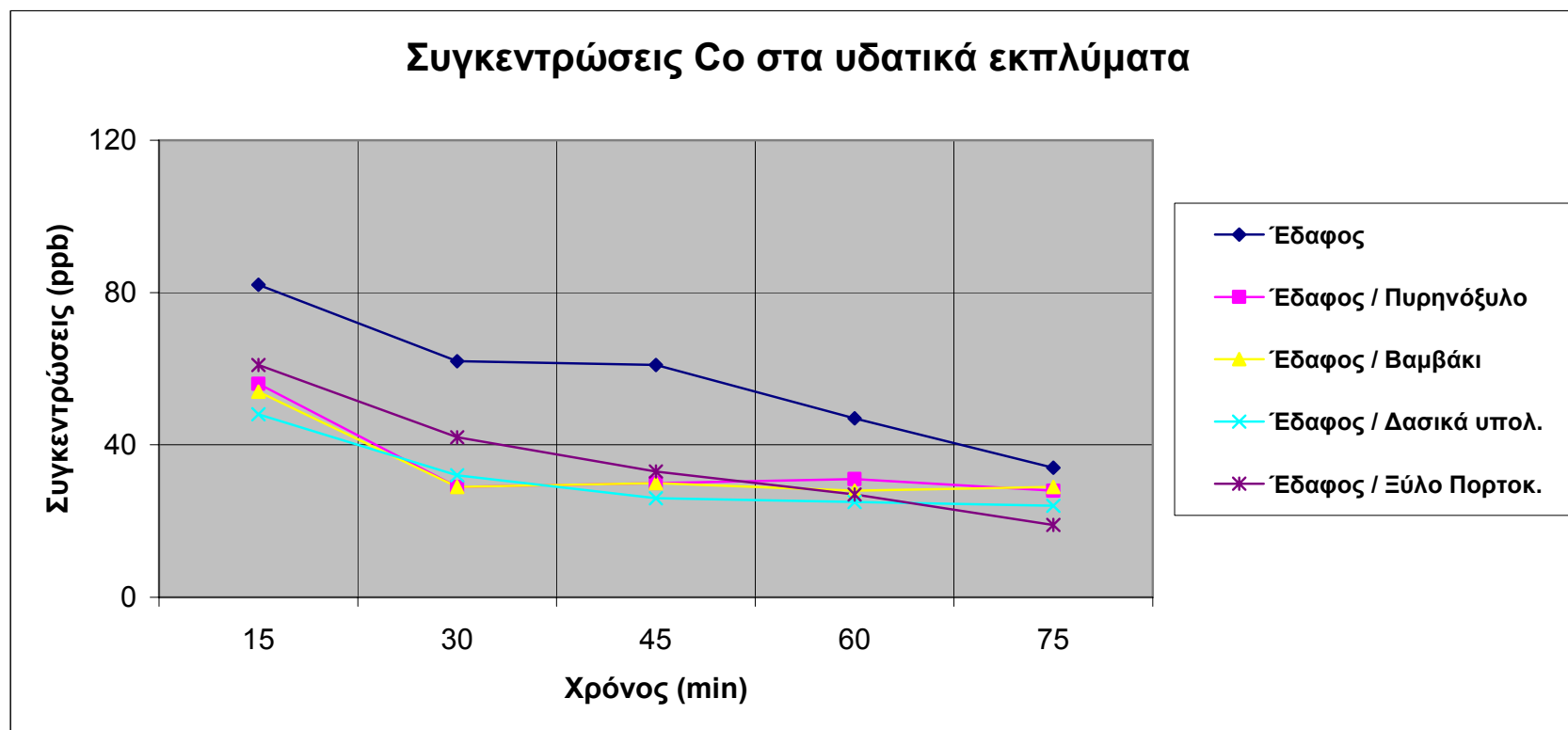
Διάγραμμα 4.2.2. Συγκεντρώσεις Cu στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	8,553	209	101	138	123
30	7,058	96	27	74	58
45	7,092	29	18	32	32
60	8,127	23	17	28	24
75	7,961	31	23	21	21
Σύνολο (ppb):	38,791	388	186	293	258



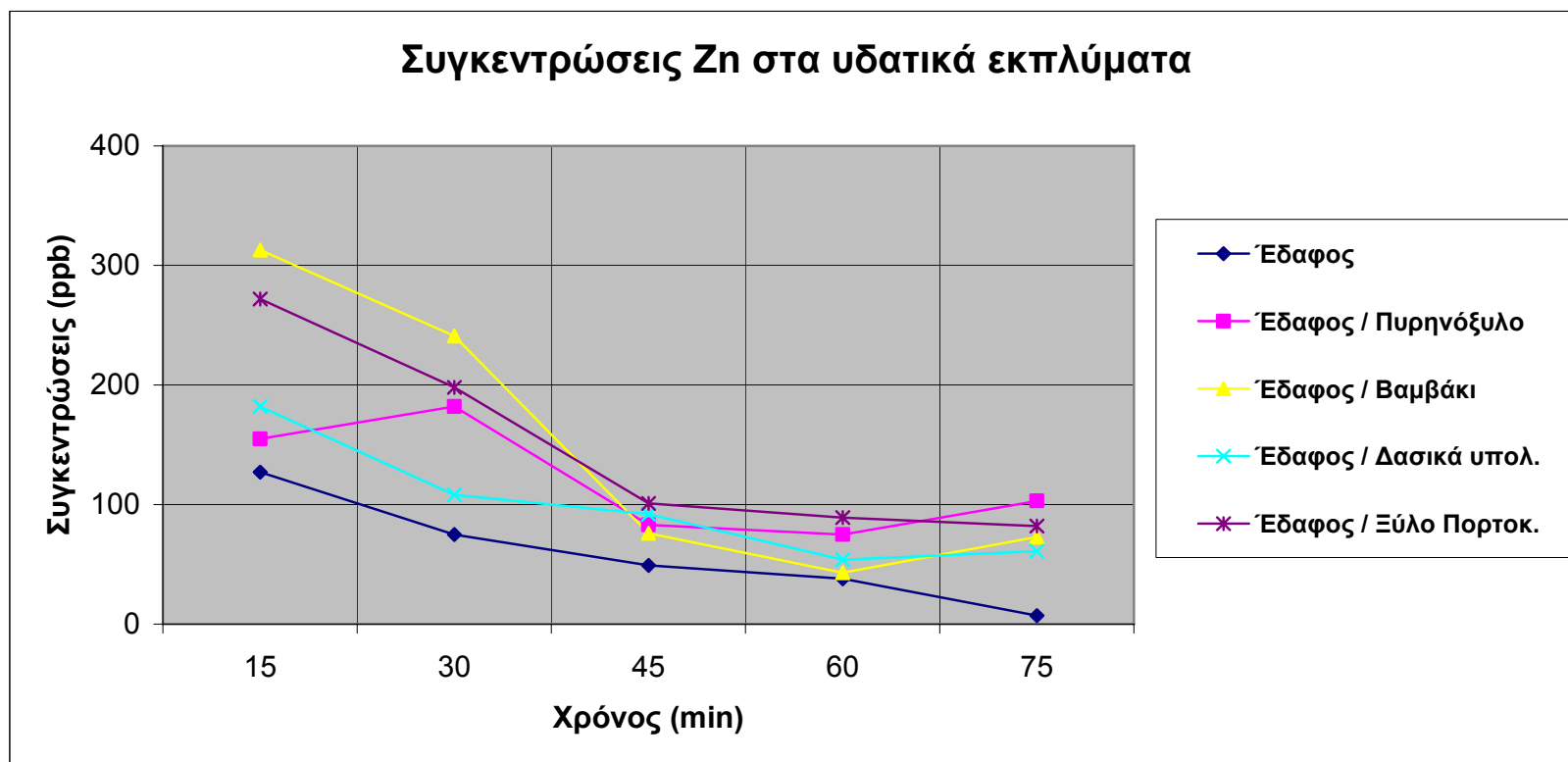
Διάγραμμα 4.2.3. Συγκεντρώσεις Cr στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	82	56	54	48	61
30	62	29	29	32	42
45	61	30	30	26	33
60	47	31	28	25	27
75	34	28	29	24	19
Σύνολο (ppb):	286	174	170	155	182



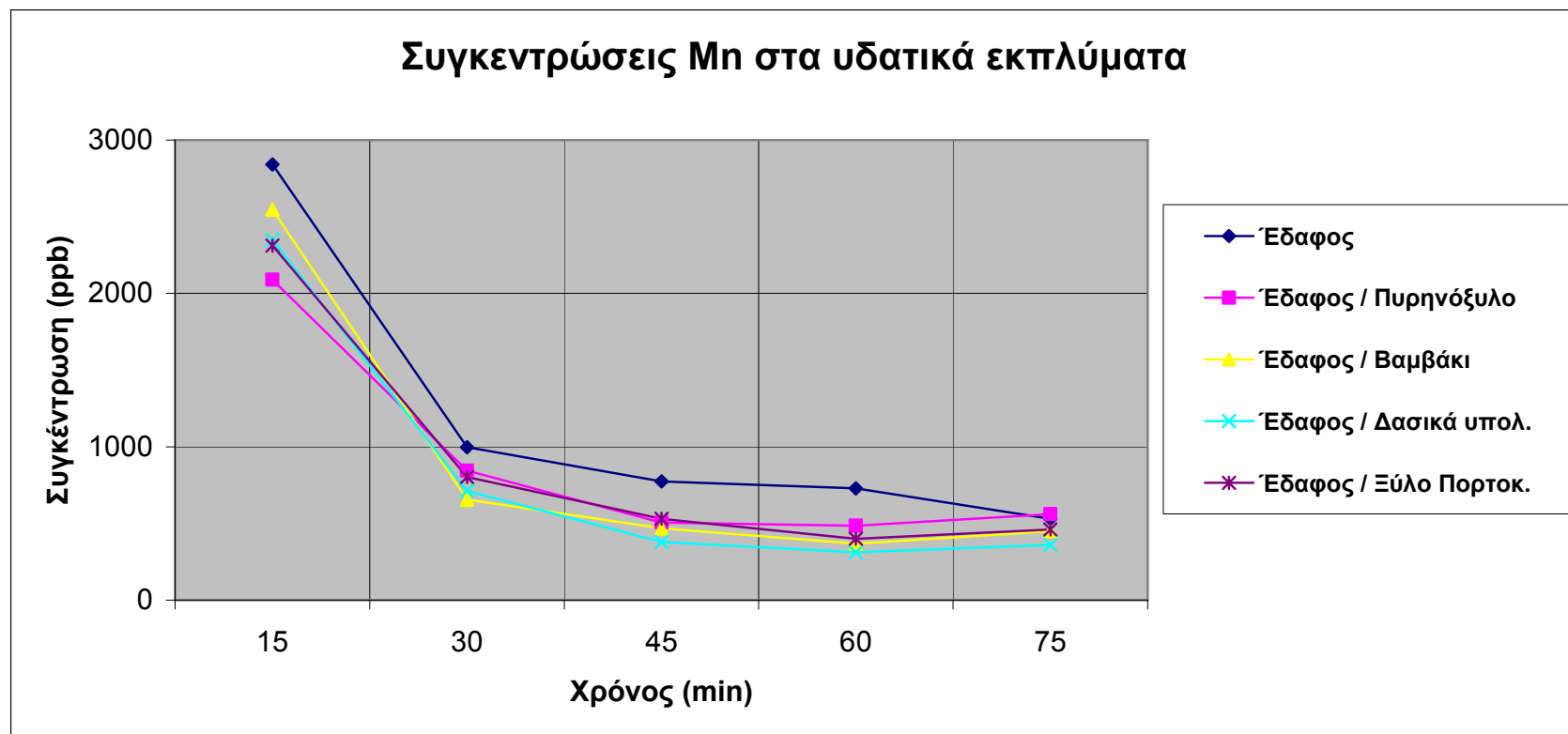
Διάγραμμα 4.2.4. Συγκεντρώσεις Co στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	127	155	313	182	272
30	75	182	241	108	198
45	49	83	76	92	101
60	38	75	43	54	89
75	7	103	73	61	82
Σύνολο (ppb):	296	598	746	497	742



Διάγραμμα 4.2.5. Συγκεντρώσεις Zn στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδαφος / Πυρηνόξυλο	Έδαφος / Βαμβάκι	Έδαφος / Δασικά υπολ.	Έδαφος / Ξύλο Πορτοκ.
15	2841	2090	2546	2348	2312
30	997	845	656	712	803
45	775	506	468	379	531
60	729	486	369	312	401
75	530	562	450	360	461
Σύνολο (ppb):	5872	4489	4489	4111	4508



Διάγραμμα 4.2.6. Συγκεντρώσεις Μη στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα

Αυτά που μπορεί κανείς να παρατηρήσει με μια πρώτη ματιά από τα παραπάνω διαγράμματα είναι, αφ' ενός οι μικρές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα του εδάφους, αλλά και των μιγμάτων του με τη βιομάζα, και αφ' ετέρου η μικρή επίδραση που έχει η προσθήκη της βιομάζας, η οποία άλλοτε αυξάνει και άλλοτε μειώνει τη διαλυτότητα του εδάφους, πάντοτε όμως σε πολύ μικρό ποσοστό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάμιξη του χώματος με τις τέφρες των βιομαζών δεν μπορεί βέβαια να ταυτοποιηθούν, αλλά πρακτικά λίγο μας ενδιαφέρουν, αφού οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι ούτως ή άλλως πολύ μικρές.

Φαίνεται, επίσης, ότι με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα φθίνουν, λογικό εφ' όσον οι δυο-τρεις πρώτες εκπλύσεις είναι αυτές που φέρουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε ιχνοστοιχεία.

Μπορεί κανείς, ακόμη, να παρατηρήσει την υπεροχή των συγκεντρώσεων του Mn και του Zn σε σχέση με τα άλλα ιχνοστοιχεία στα εκπλύματα του εδάφους με τη βιομάζα. Αλλά και αυτές οι περιεκτικότητες είναι πολύ μικρές και δεν έχουν καμμία περιβαλλοντική επίδραση, γιατί είναι κατώτερες από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. όπως αυτά φαίνονται στον Πίνακα 4.2.1.

Πίνακας 4.2.1. Τα όρια των συγκεντρώσεων των τοξικών και βαρέων μετάλλων σε υδατικά εκπλύματα 1:10 όπως ορίστηκαν από τις οδηγίες της Ε.Ε. (1994)

Στοιχείο	Υδατικά εκπλύματα (ppb)	Στοιχείο	mg/kg/έδαφος με pH μεταξύ 6-7
Pb	400-2000	Pb	50-300
Ni	400-2000	Ni*	30-75
Cu	2000-10000	Cu*	50-140
Cr	100-500	Cr	Δεν καθορίστηκε
Zn	2000-10000	Zn*	150-300
Cd	100-500	Cd*	1-3
Hg	20-100	Hg	1-1.5
As	200-1000	As	Δεν καθορίστηκε

* Για pH>7 οι συγκεντρώσεις διπλασιάζονται.

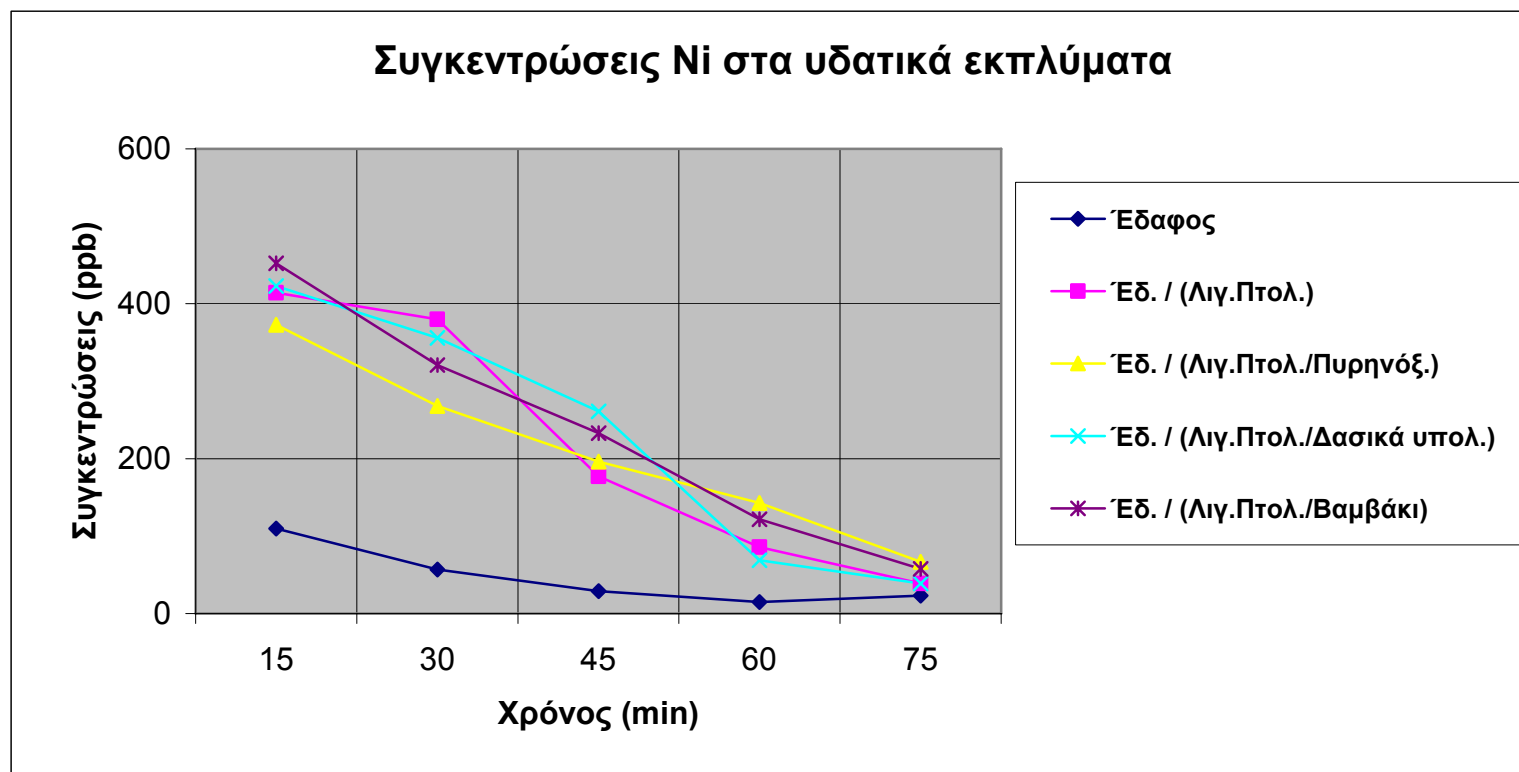
- **Λιγνίτες- Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας**

Προκειμένου να εξετασθεί η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων και κατά την έκπλυση μιγμάτων λιγνιτών με βιομάζα, παρασκευάστηκαν τα δείγματα που προαναφέρθηκαν, όπως φαίνονται στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Τα δείγματα αυτά είναι μίγματα του λιγνίτη Πτολεμαΐδας με βαμβάκι, πυρηνόξυλο και δασικά υπολείμματα. Η βιομάζα μετέχει στο μίγμα με ποσοστό 10%. Το ίδιο ποσοστό βιομάζας χρησιμοποιήθηκε και στα μίγματα του λιγνίτη Κανδάνου με πυρηνόξυλο και ξύλο πορτοκαλιάς.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Διαγράμματα 4.2.7. – 4.2.20 που ακολουθούν.

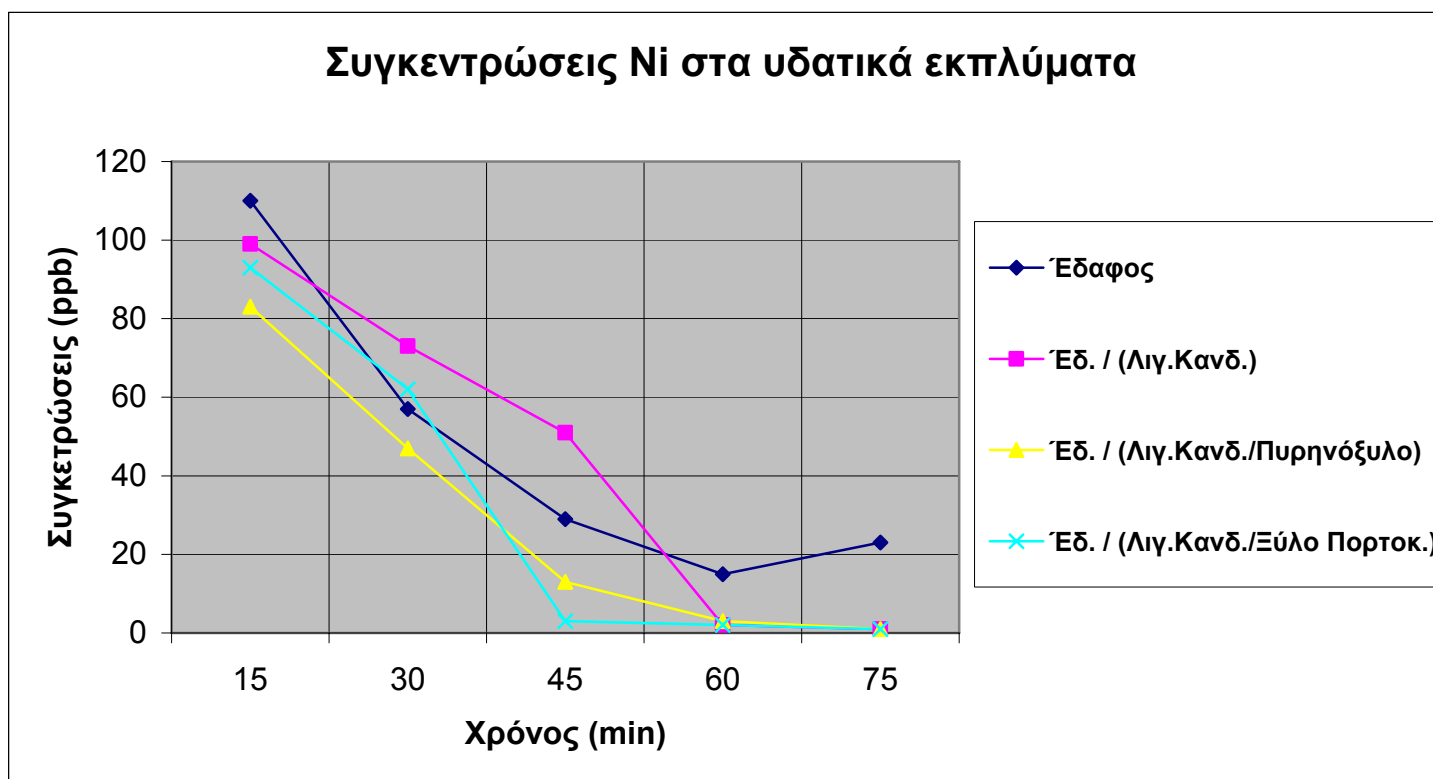
Τα αποτελέσματα παρατίθενται με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο για τη βιομάζα. Για το καθένα ιχνοστοιχείο παρατίθενται δύο διαγράμματα: ένα στο οποίο φαίνονται οι συγκεντρώσεις του εκάστοτε ιχνοστοιχείου στα εκπλύματα του λιγνίτη Πτολεμαΐδας με τη βιομάζα κι ένα άλλο όπου φαίνονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ίδιου ιχνοστοιχείου στα εκπλύματα του λιγνίτη Κανδάνου με τη βιομάζα . Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται ακόμη και οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα αμιγών λιγνιτών, αλλά και στα εκπλύματα του χώματος.

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	110	414	373	423	452
30	57	380	268	356	321
45	29	177	196	261	233
60	15	86	143	69	122
75	23	39	67	39	58
Σύνολο (ppb):	234	1096	1047	1148	1186



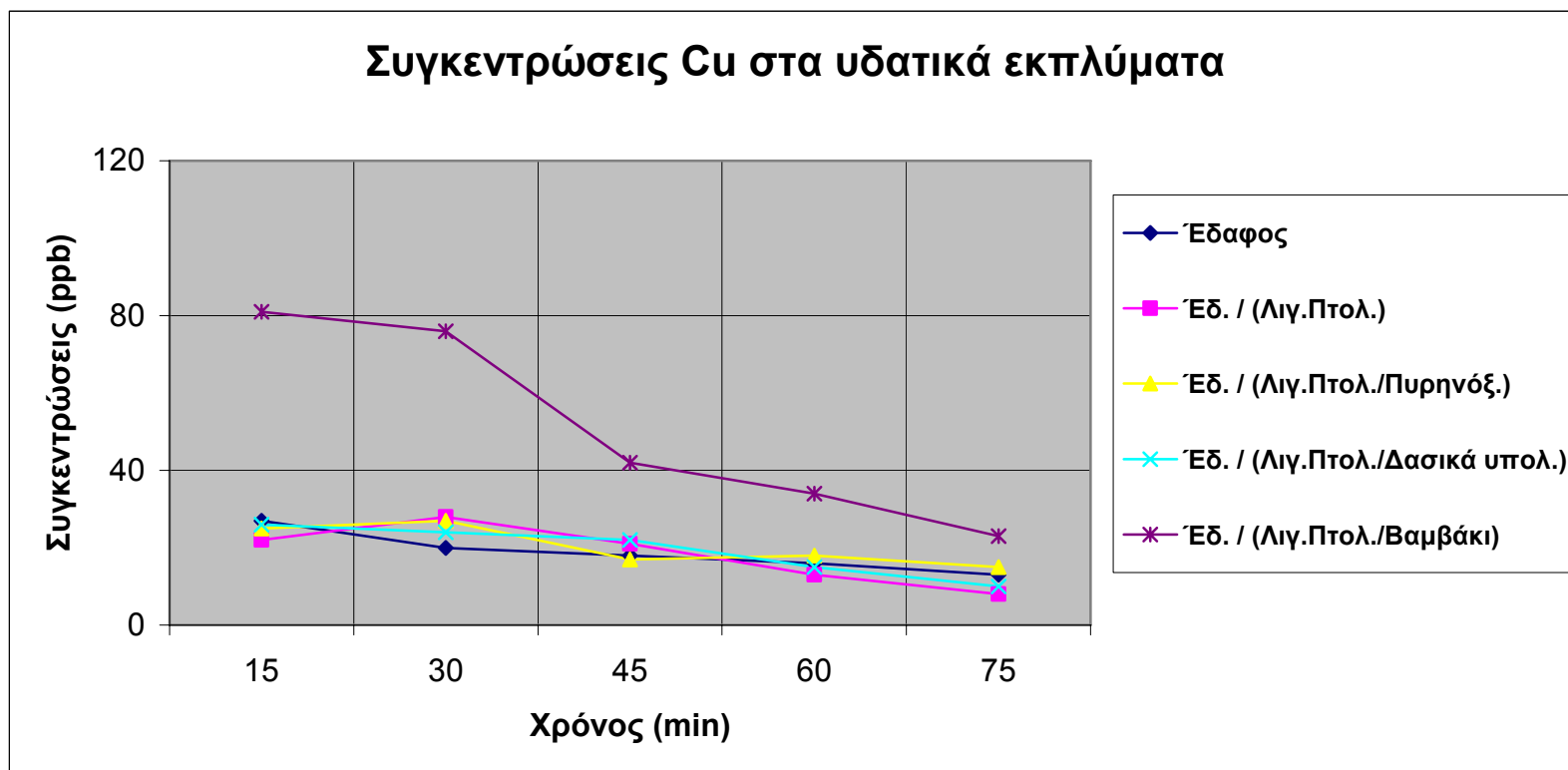
Διάγραμμα 4.2.7. Συγκεντρώσεις Ni στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαίδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξυλο)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	110	99	83	93
30	57	73	47	62
45	29	51	13	3
60	15	2	3	2
75	23	1	1	1
Σύνολο (ppb):	234	226	147	161



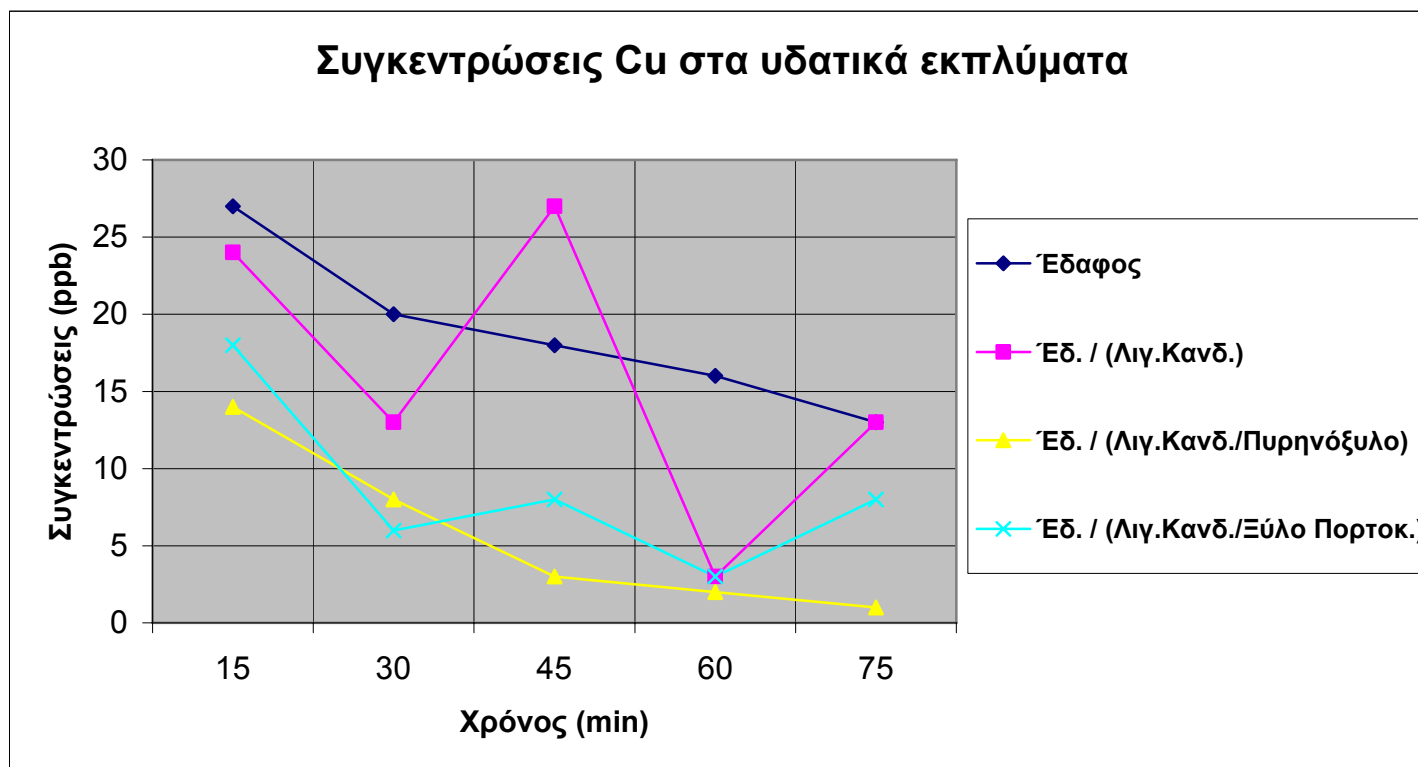
Διάγραμμα 4.2.8. Συγκεντρώσεις Ni στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	27	22	25	26	81
30	20	28	27	24	76
45	18	21	17	22	42
60	16	13	18	15	34
75	13	8	15	10	23
Σύνολο (ppb):	94	92	102	97	256



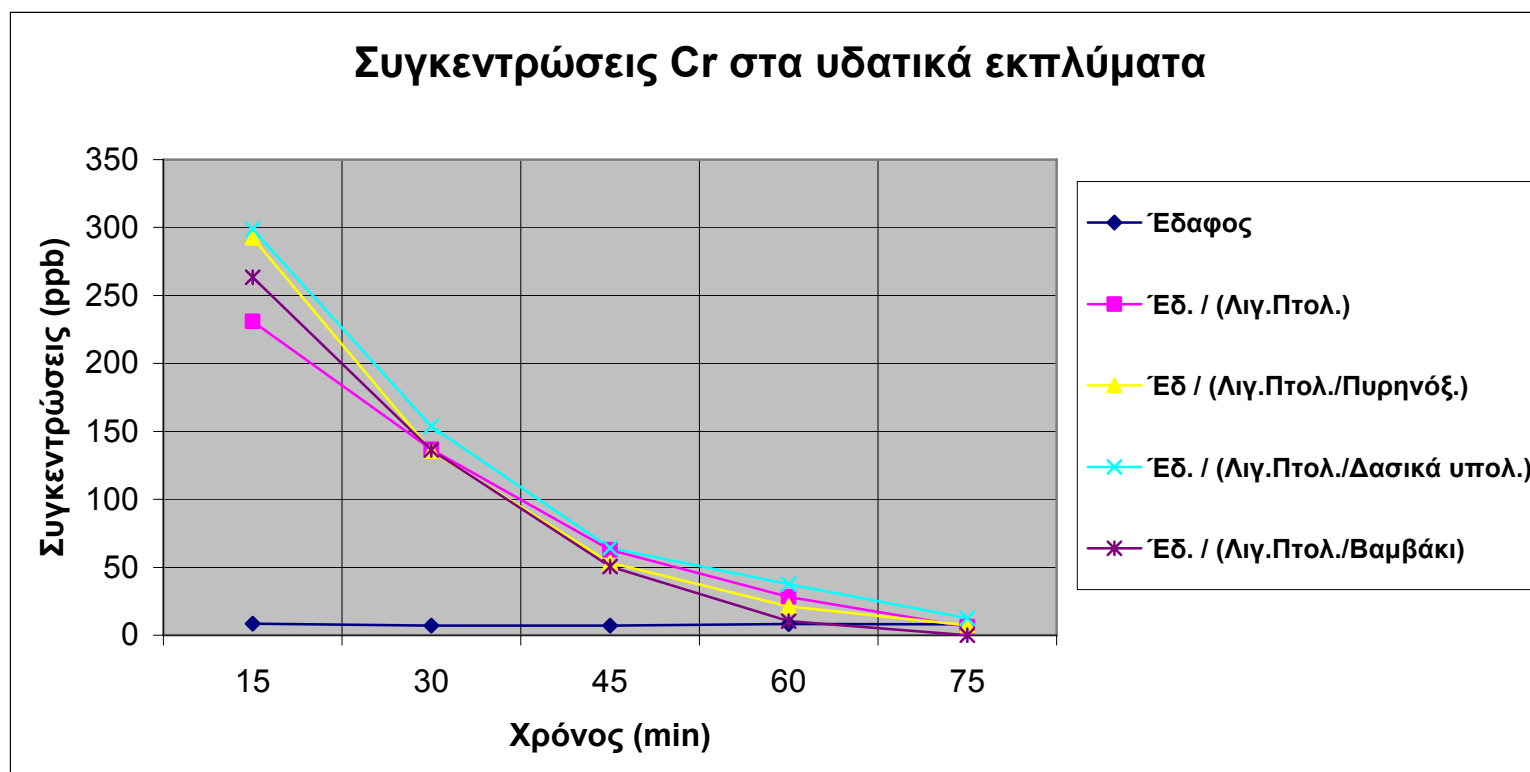
Διάγραμμα 4.2.9. Συγκεντρώσεις Cu στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαίδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξυλο)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	27	24	14	18
30	20	13	8	6
45	18	27	3	8
60	16	3	2	3
75	13	13	1	8
Σύνολο (ppb):	94	80	28	43



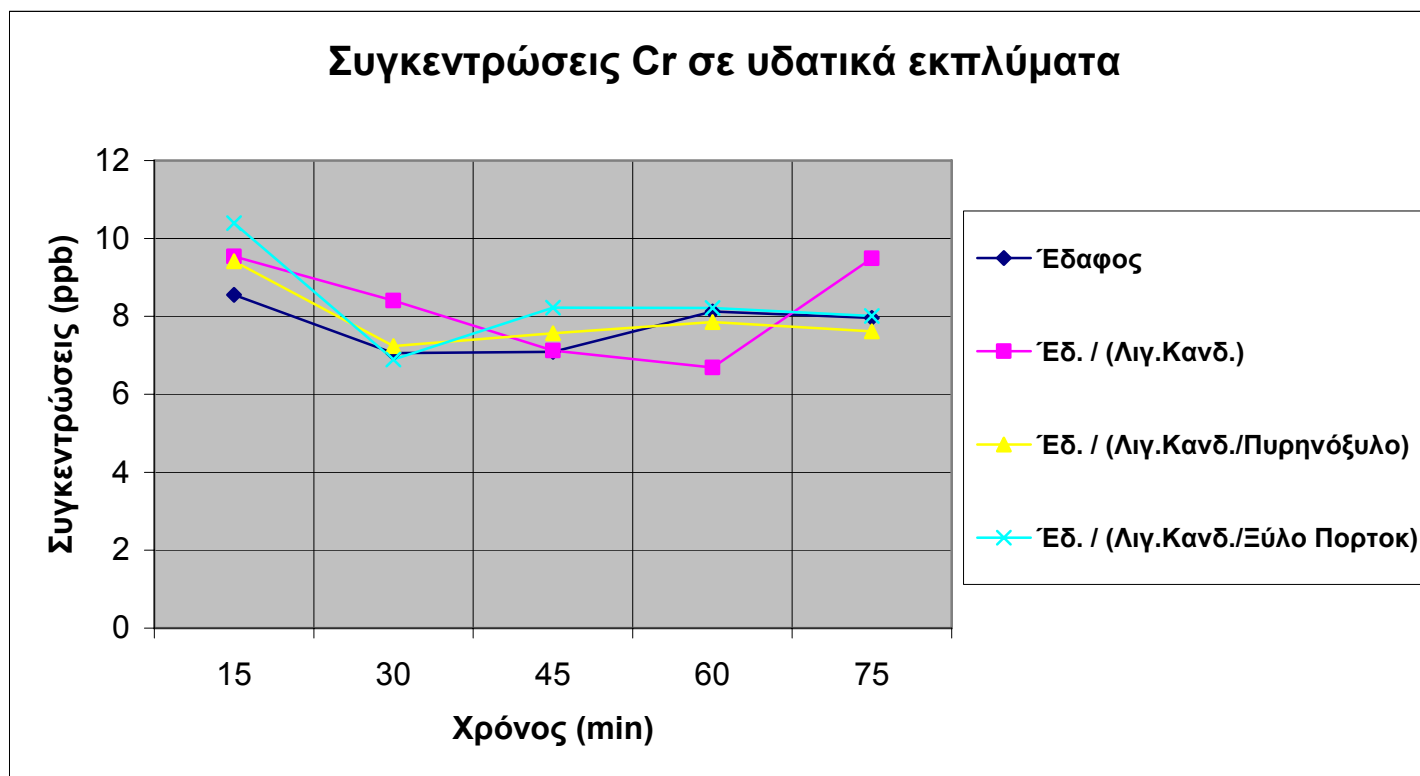
Διάγραμμα 4.2.10. Συγκεντρώσεις Cu στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	8,553	230,8	292,4	298,8	263,45
30	7,058	136,86	135,68	153,6	136,26
45	7,092	62,74	53,48	64,32	50,49
60	8,127	28,32	21,23	37,68	10,29
75	7,961	6,12	7,18	12,58	0
Σύνολο (ppb):	38,791	464,84	509,97	566,98	460,49



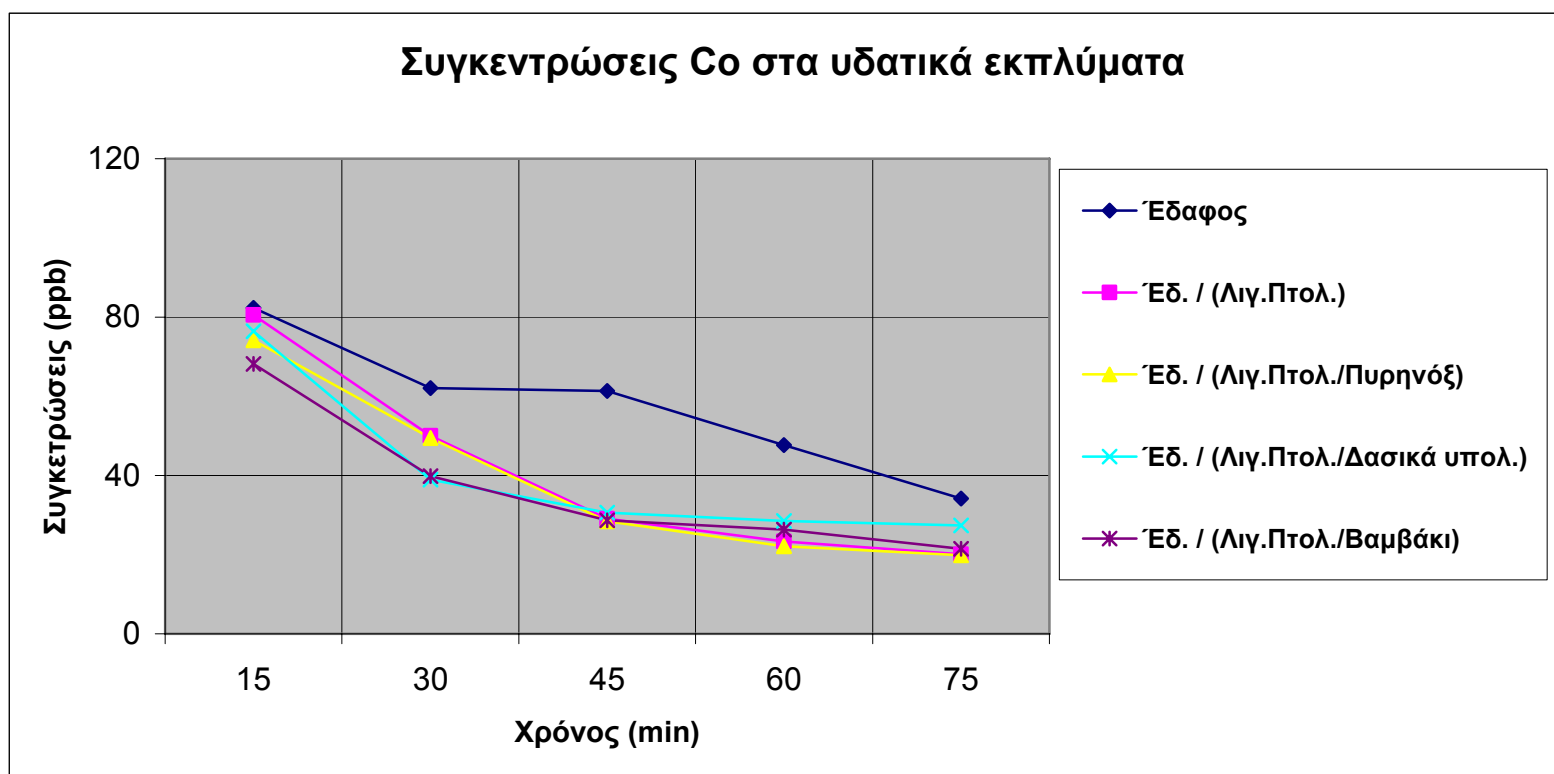
Διάγραμμα 4.2.11. Συγκεντρώσεις Cr στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαΐδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξυλο)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ)
15	8,553	9,539	9,417	10,39
30	7,058	8,409	7,237	6,891
45	7,092	7,128	7,568	8,225
60	8,127	6,69	7,856	8,215
75	7,961	9,49	7,62	8,008
Σύνολο (ppb):	38,791	41,256	39,698	41,729



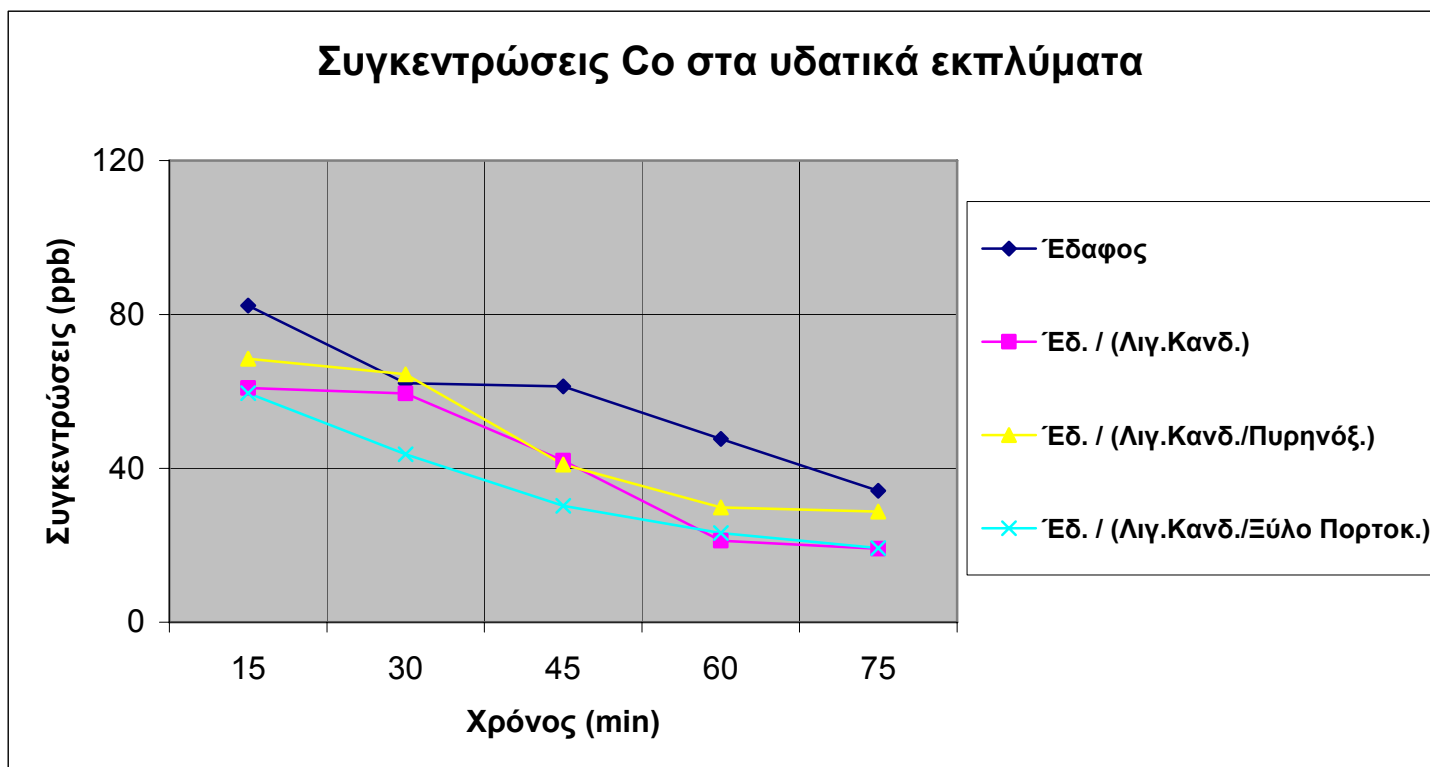
Διάγραμμα 4.2.12. Συγκεντρώσεις Cr στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	82,34	80,56	74,18	76,42	68,23
30	62,1	50,02	49,46	38,94	39,84
45	61,32	29,08	28,45	30,64	28,72
60	47,68	23,38	22,12	28,52	26,34
75	34,16	20,14	19,88	27,36	21,51
Σύνολο (ppb):	287,6	203,18	194,09	201,88	184,64



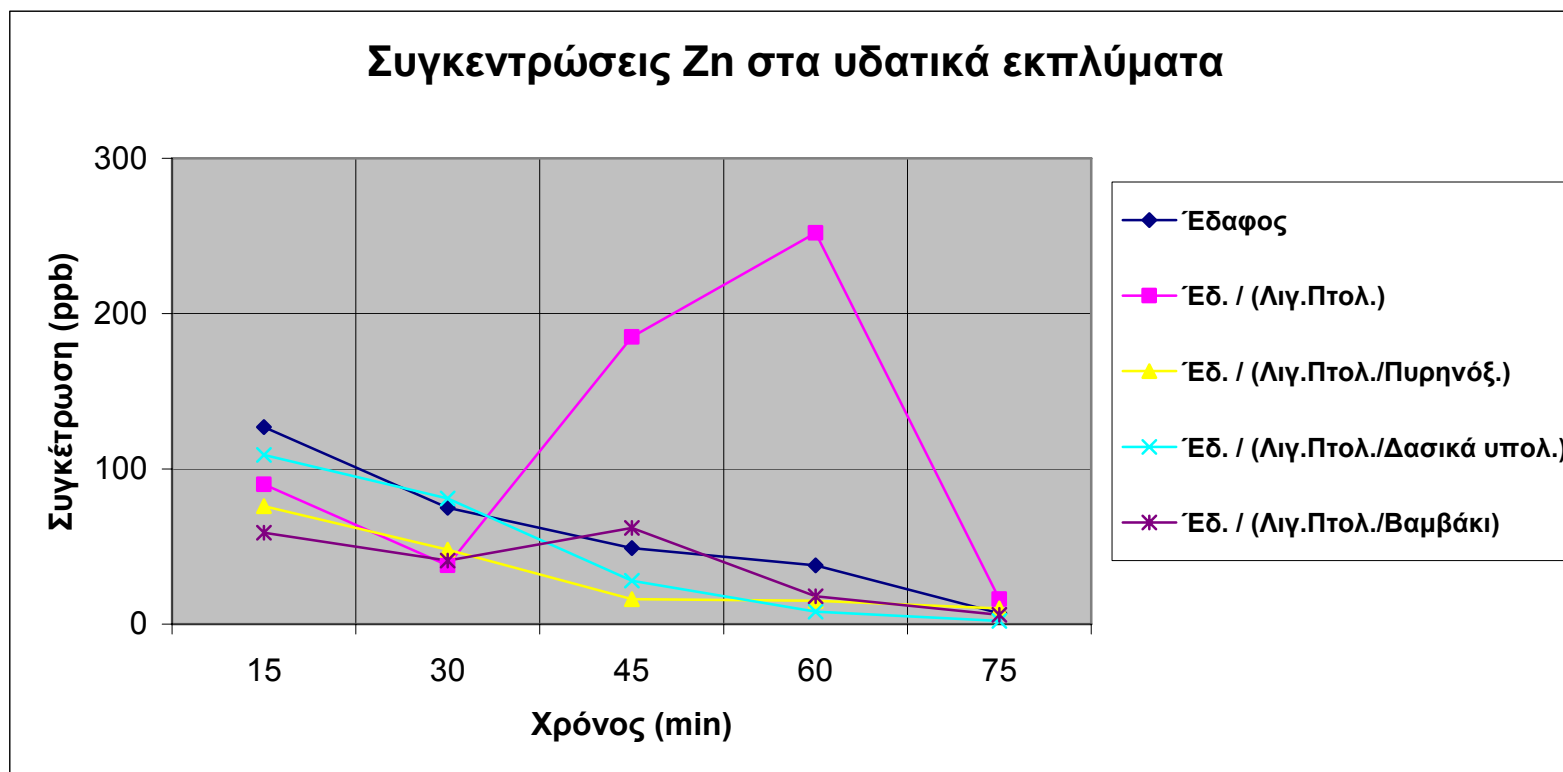
Διάγραμμα 4.2.13. Συγκεντρώσεις Co στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαίδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	82,34	60,86	68,54	59,52
30	62,1	59,48	64,46	43,66
45	61,32	41,96	41,02	30,28
60	47,68	21,21	29,85	23,21
75	34,16	19,11	28,8	19,32
Σύνολο (ppb):	287,6	202,62	232,67	175,99



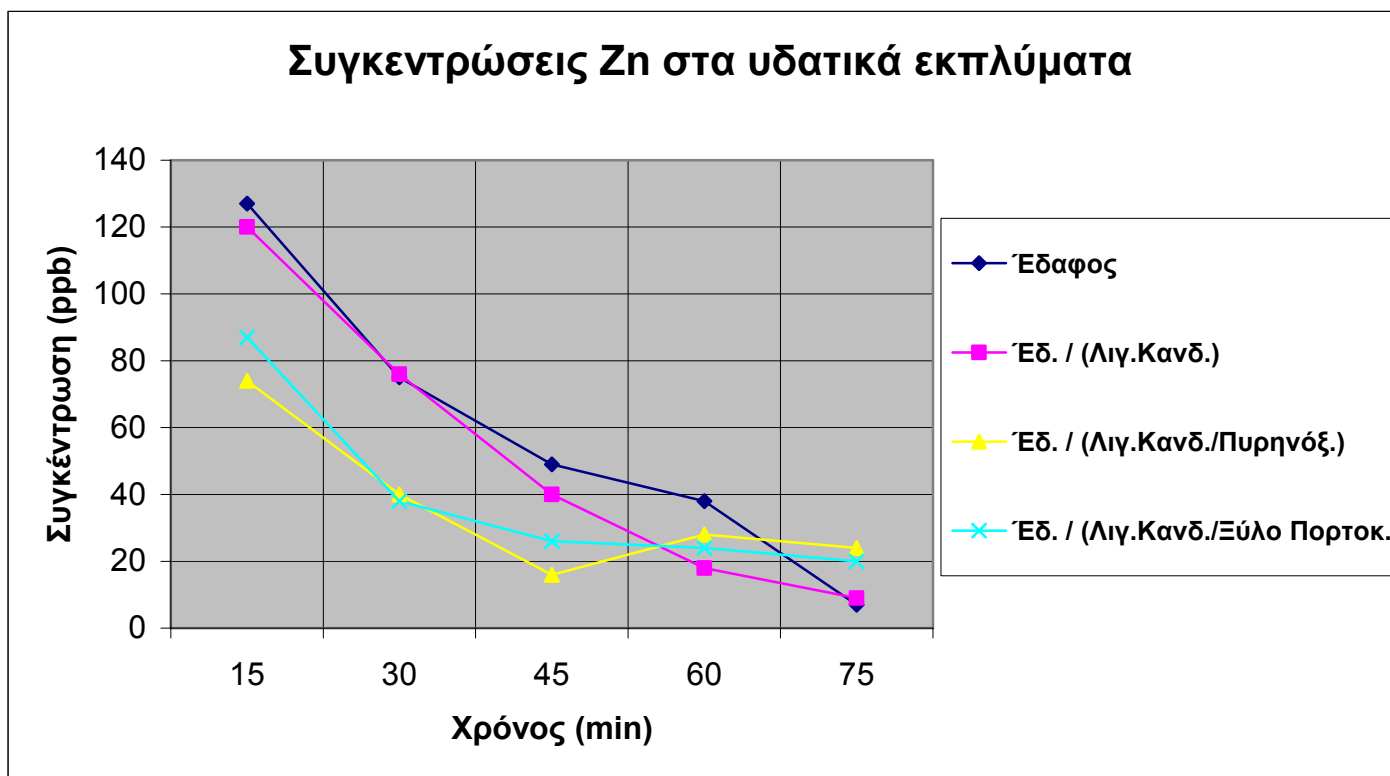
Διάγραμμα 4.2.14. Συγκεντρώσεις Co στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	127	90	76	109	59
30	75	38	48	81	41
45	49	185	16	28	62
60	38	252	15	8	18
75	7	16	10	2	6
Σύνολο (ppb):	296	581	165	228	186



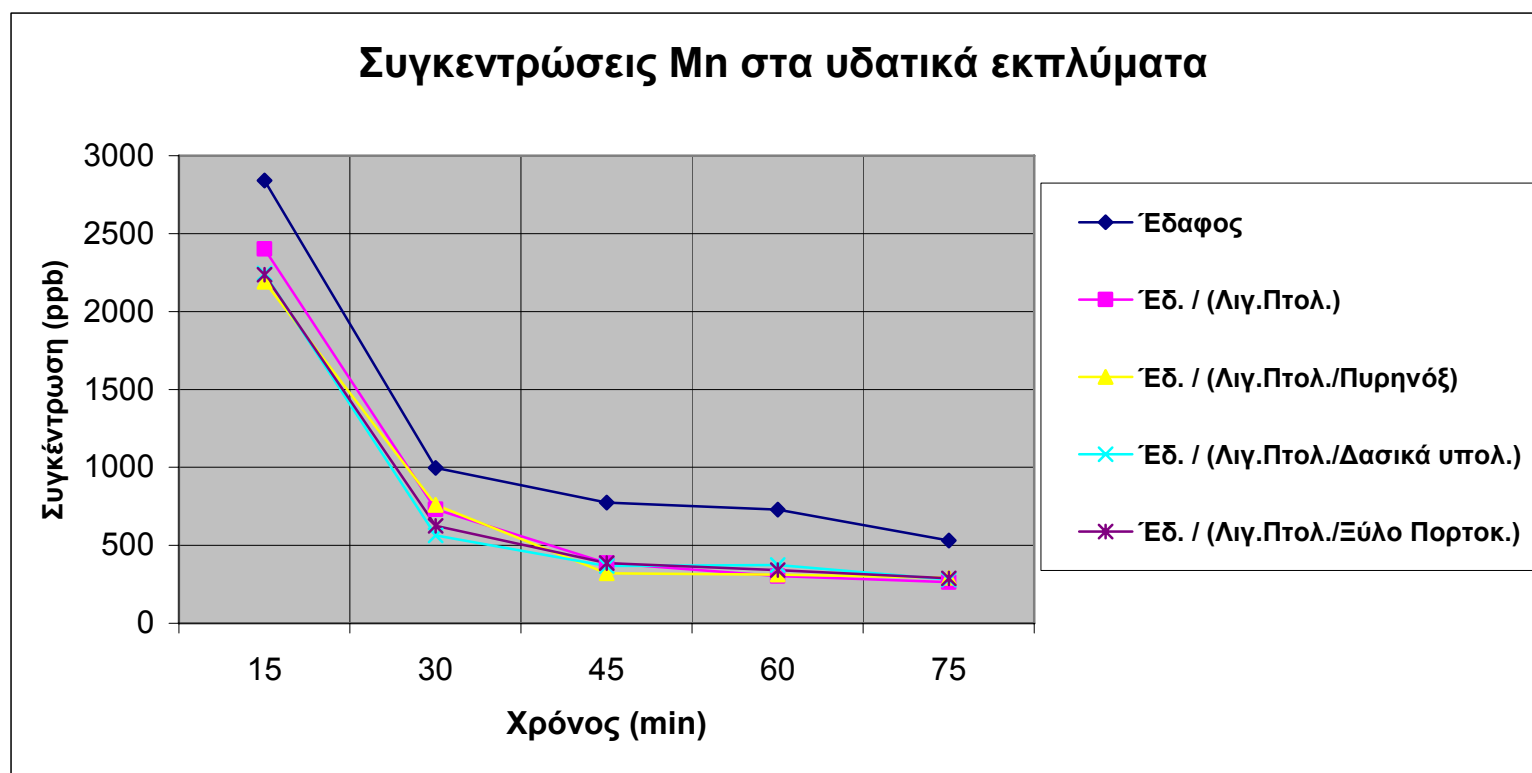
Διάγραμμα 4.2.15. Συγκεντρώσεις Zn στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαίδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	127	120	74	87
30	75	76	40	38
45	49	40	16	26
60	38	18	28	24
75	7	9	24	20
Σύνολο (ppb):	296	263	182	195



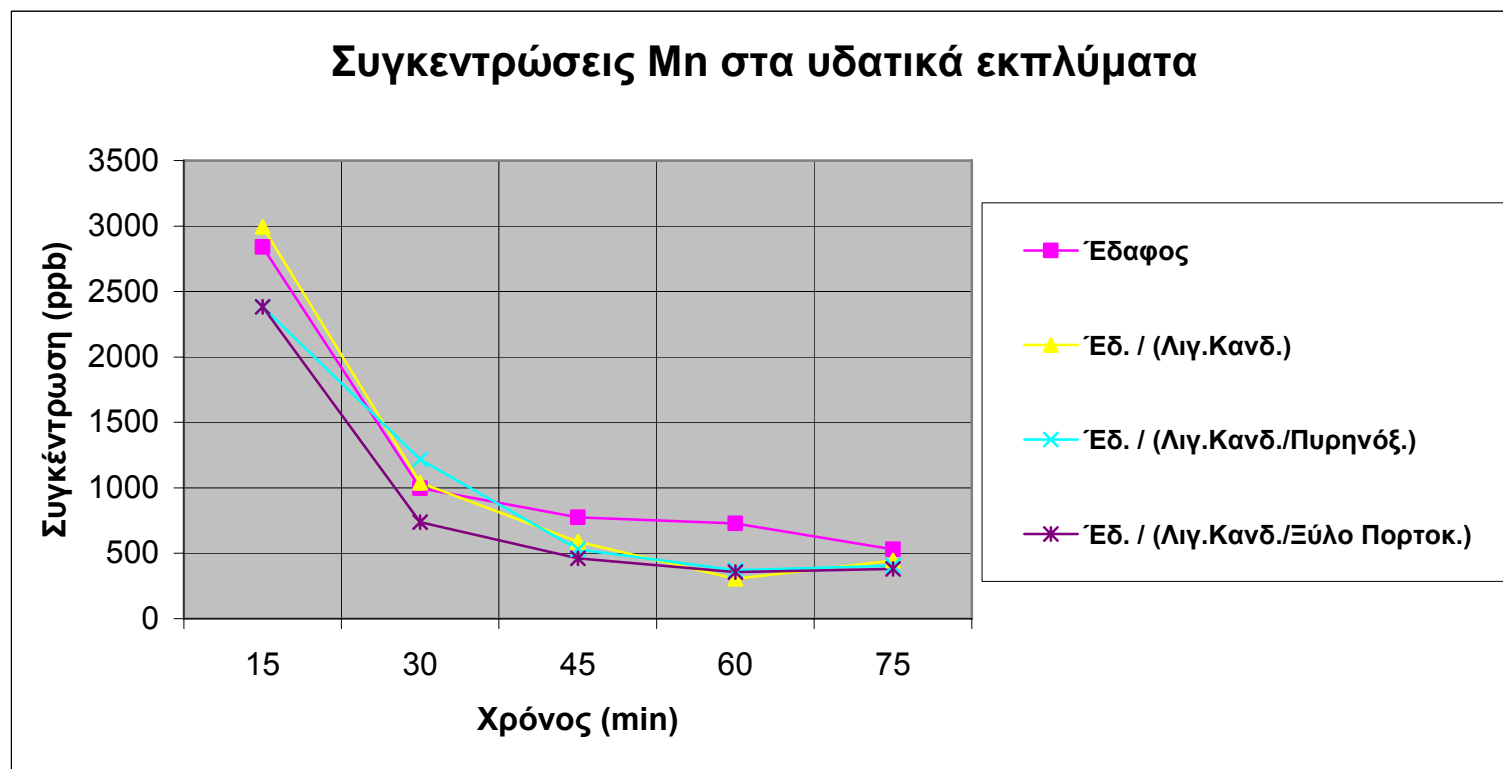
Διάγραμμα 4.2.16. Συγκεντρώσεις Zn στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Πτολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Πυρηνός)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ. / (Λιγ.Πτολ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	2841	2402	2192	2245	2237
30	997	731	759	564	624
45	775	385	321	367	386
60	729	303	312	373	342
75	530	263	293	279	288
Σύνολο (ppb):	5872	4084	3877	3828	3877



Διάγραμμα 4.2.17. Συγκεντρώσεις Μη στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Πτολεμαΐδας και βιομάζας

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / (Λιγ.Κανδ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξ.)	Έδ. / (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	2841	2994	2384	2382
30	997	1039	1217	738
45	775	590	530	461
60	729	305	371	358
75	530	445	406	381
Σύνολο (ppb):	5872	5373	4908	4320



Διάγραμμα 4.2.18. Συγκεντρώσεις Μη στα εκπλύματα του εδάφους με μίγματα Λιγνίτη Κανδάνου και βιομάζας

Συγκεντρώσεις Pb στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ./ (Λιγ.Κανδ.)	Έδ./ (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξ.)	Έδ./ (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb
30	<2,5 ppb	<2,5 ppb	< 5 ppb	<2,5 ppb
45	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb
60	0	0	0	0
75	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-

Συγκεντρώσεις Pb στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ./ (Λιγ.Πτολ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	<2,5 ppb	0	0	0	0
30	<2,5 ppb	0	0	0	0
45	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb	0	0
60	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-	-

Συγκεντρώσεις Pb στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ./ Πυρηνόξ.	Έδ. / Βαμβάκι	Έδ./ Δασικά υπολείμματα	Έδ./ Ξύλο Πορτοκαλιάς
15	<2,5 ppb	0	<2,5 ppb	<2,5 ppb	<2,5 ppb
30	<2,5 ppb	0	0	0	0
45	<2,5 ppb	<2,5 ppb	0	0	0
60	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-	-

Διάγραμμα 4.2.19. Συγκεντρωτικοί πίνακες για τις συγκεντρώσεις του Pb στα εκπλύματα του εδάφους με όλα τα δείγματα

Συγκεντρώσεις Se στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ./ (Λιγ.Κανδ.)	Έδ./ (Λιγ.Κανδ./Πυρηνόξ.)	Έδ./ (Λιγ.Κανδ./Ξύλο Πορτοκ.)
15	<2,5 ppb	0	0	0
30	<2,5 ppb	0	0	0
45	<2,5 ppb	0	0	0
60	0	0	0	0
75	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-

Συγκεντρώσεις Se στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ./ (Λιγ.Πτολ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Πυρηνόξ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Δασικά υπολ.)	Έδ./ (Λιγ.Πτολ./Βαμβάκι)
15	<2,5 ppb	0	0	0	0
30	<2,5 ppb	0	0	0	0
45	<2,5 ppb	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-	-

Συγκεντρώσεις Se στα υδατικά εκπλύματα

Χρόνος (min)	Έδαφος	Έδ. / Πυρηνοξ.	Έδ. / Βαμβάκι	Έδ./ Δασικά υπολείμματα	Έδ./ Ξύλο Πορτοκαλιάς
15	<2,5 ppb	0	0	0	0
30	<2,5 ppb	0	0	0	0
45	<2,5 ppb	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
Σύνολο (ppb):	-	-	-	-	-

Διάγραμμα 4.2.20. Συγκεντρωτικοί πίνακες για τις συγκεντρώσεις του Se στα εκπλύματα του εδάφους με όλα τα δείγματα

Όμοια κι εδώ, όπως και στα Διαγράμματα 4.2.1.- 4.2.7. , η προσθήκη τέφρας λιγνιτών αμιγών ή μιγμάτων αυτών με βιομάζα, έχει μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα του εδάφους, με εξαίρεση το Cr, του οποίου οι συγκεντρώσεις με την προσθήκη της τέφρας του Λιγνίτη Πτολεμαΐδας (αμιγούς ή με βιομάζα) αυξάνονται κατά πολύ, έως του σημείου υπέρβασης των επιτρεπτών ορίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι το υδατοδιαλυτό Cr είναι λιγότερο του 1.5 % της ολικής συγκέντρωσης. Οι επιπτώσεις του Cr στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έχουν πιστοποιηθεί [Chang, 1996].

Θα πρέπει εδώ να εξηγήσουμε, πώς ενώ έχουμε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις στις ολικές διαλυτοποιήσεις των τεφρών των δειγμάτων, εν τούτοις δεν εκπλύεται πρακτικά ούτε το 1% αυτών των συγκεντρώσεων, και μάλιστα, όπως θα δούμε και στην επόμενη παράγραφο της διατριβής, σε όξινο pH.

Σίγουρα η εξήγηση έγκειται στην ορυκτολογία του εδάφους, αλλά και των τεφρών.

Πιο συγκεκριμένα, παρόλο το χαμηλό pH των εκπλυμάτων- που όπως θα δούμε είναι της τάξεως του 4 – και ενώ θα έπρεπε να έχουμε υψηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, αυτό δε συμβαίνει, διότι εξ' αιτίας των θεϊκών ιόντων (που υπάρχουν λόγω της λίπανσης του εδάφους, όπως έδειξε και ο ποιοτικός προσδιορισμός που έγινε) τα δισθενή στοιχεία π.χ. Pb κατακρημνίζονται με τη μορφή θεϊκών αλάτων, τα οποία έχουν μικρό γινόμενο διαλυτότητας (K_{sp}).

Ακόμη, πολλά στοιχεία π.χ. Cr, Ni είναι δεσμευμένα στους φυλλίτες και χαλαζίτες, που υπάρχουν άφθονοι στα εδάφη της περιοχής της Κανδάνου. Μέσα επίσης στον κλινόχλωρο, που είναι συστατικό των φυλλιτών, μπορεί να υπάρχουν καθηλωμένα, ο Cu ή ακόμα και το Co.

Το γεγονός, επίσης, ότι υπάρχει στο έδαφος αιματίτης, μαζί με άλλες ενώσεις που περιέχουν σίδηρο ή οξειδία του σιδήρου, καθιστούν ακόμα πιο δύσκολη την εξαγωγή ιχνοστοιχείων, μιας και πολλά από αυτά προσροφώνται πάνω στον άμορφο Fe. Για να εκπλυθούν τα στοιχεία αυτά θα πρέπει να διαλυτοποιηθεί τελείως το πέτρωμα και τόσο ισχυρά οξέα δεν υπάρχουν στα εδάφη.

Τέλος, η ύπαρξη μεγάλων ποσοστών CaO στις τέφρες όλων των δειγμάτων και κυρίως των λιγνιτών και του ξύλου πορτοκαλιάς, είναι ένας ακόμη ανασταλτικός παράγοντας για τη διαλυτότητα των ιχνοστοιχείων, αφού υπάρχει δέσμευση στα ελεύθερα οξείδια του Ca.

Καταλήγοντας, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ορυκτολογία κυρίως του εδάφους, αφού λαμβάνει μέρος κατά 95% στα μίγματα με τα δείγματα των τεφρών, αλλά και η ορυκτολογία των τεφρών, επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη διαλυτότητα των στοιχείων.

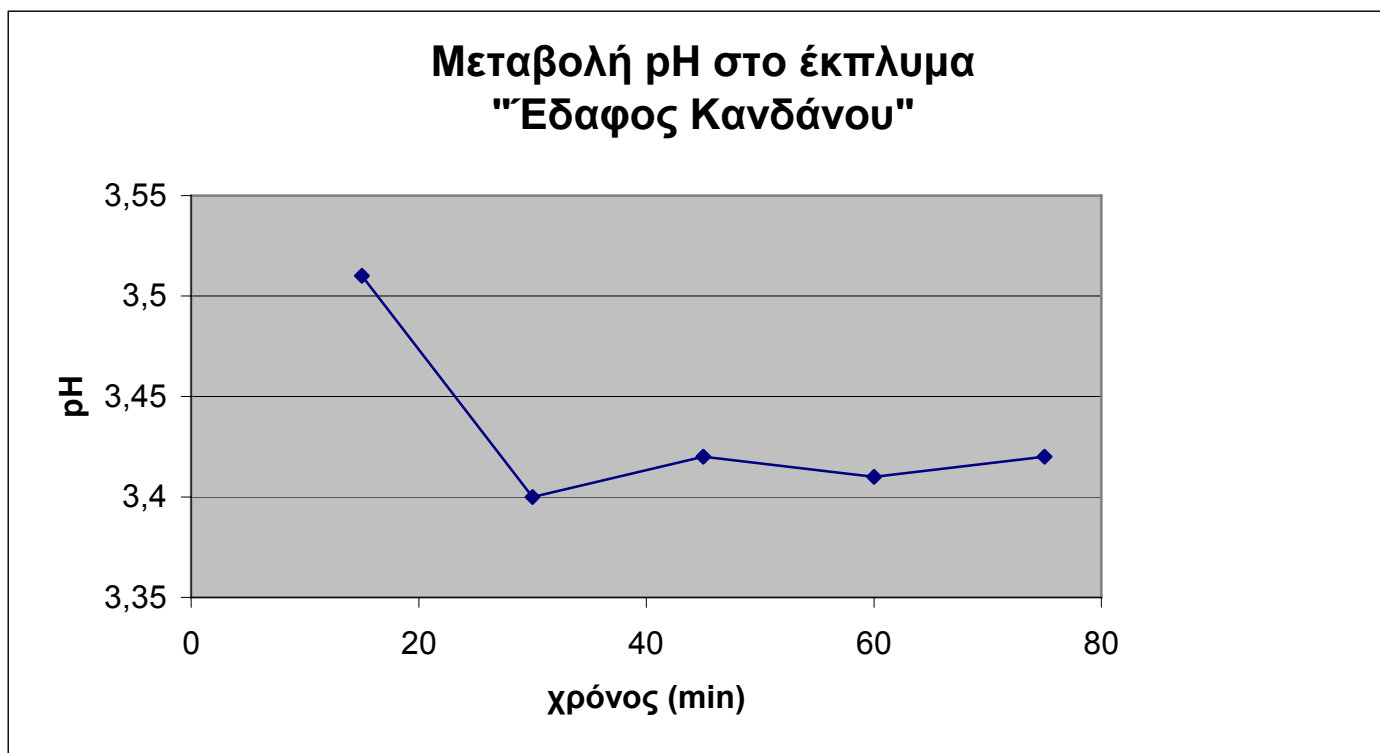
4.2.2. Μετρήσεις pH

- **Λιγνίτες και βιομάζα**

Στη συνέχεια μετρήθηκε το pH όλων των εκπλυμάτων και αναπαραστήθηκαν τα αποτελέσματα σε διαγράμματα συναρτήσεως του χρόνου (σε λεπτά). Εντύπωση έκανε το γεγονός ότι το pH όλων των εκπλυμάτων ήταν αρκετά όξινο παρόλο που έδαφος, τέφρες και νερό ήταν από ελαφρώς όξινα έως πολύ αλκαλικά. Η εξήγηση έγκειται στην ύπαρξη θειϊκών ιόντων που κατακρημνίζονται κατά την έκπλυση και με την παρουσία του νερού σχηματίζουν θειϊκό οξύ, που ελαττώνει πολύ το pH των εκπλυμάτων. Η ύπαρξή τους επιβεβαιώθηκε ποιοτικά, και είναι λογική, αν σκεφτεί κανείς ότι το χώμα είναι δειγματοληφθέν κάτω από ελαιώνες και μάλιστα σε περίοδο λιπάνσεως.

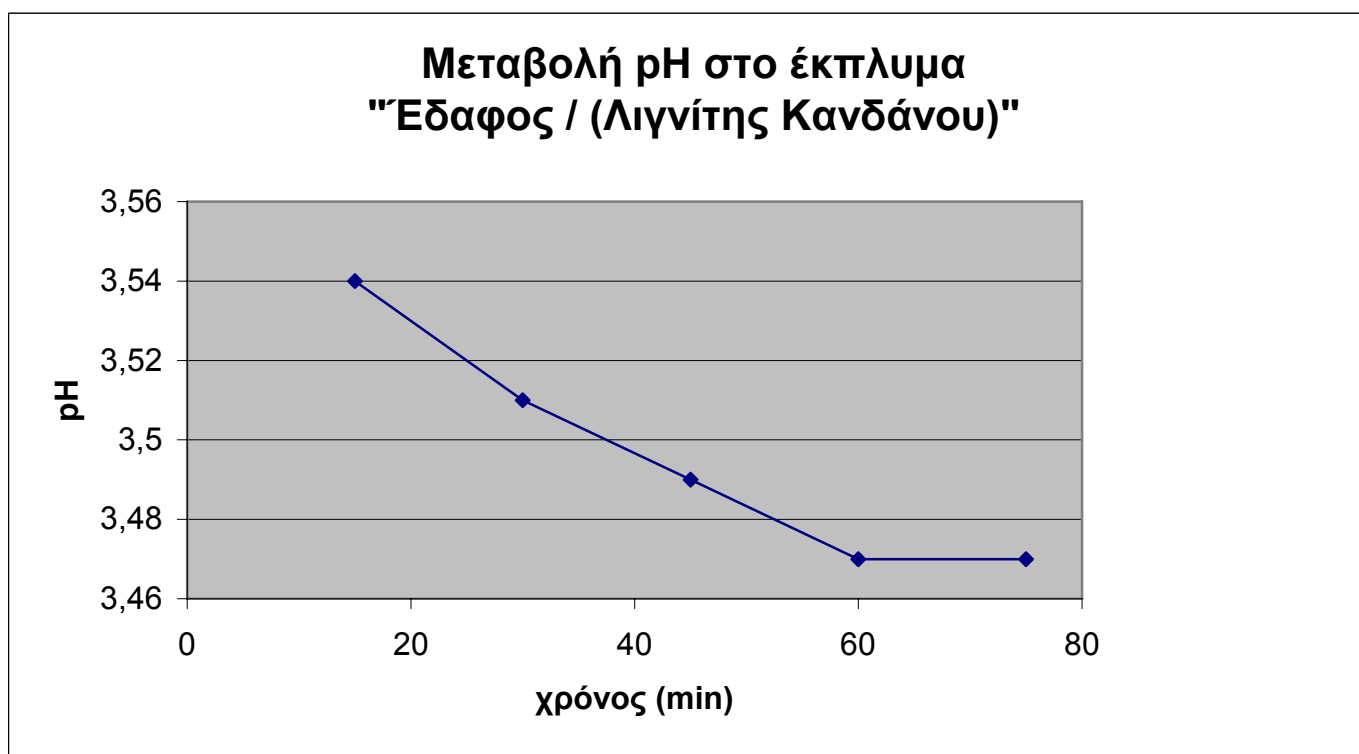
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε αριθμητική και γραφική μορφή στα Διαγράμματα 4.2.21 – 4.2.27 που ακολουθούν.

χρόνος	pH
15	3,51
30	3,4
45	3,42
60	3,41
75	3,42



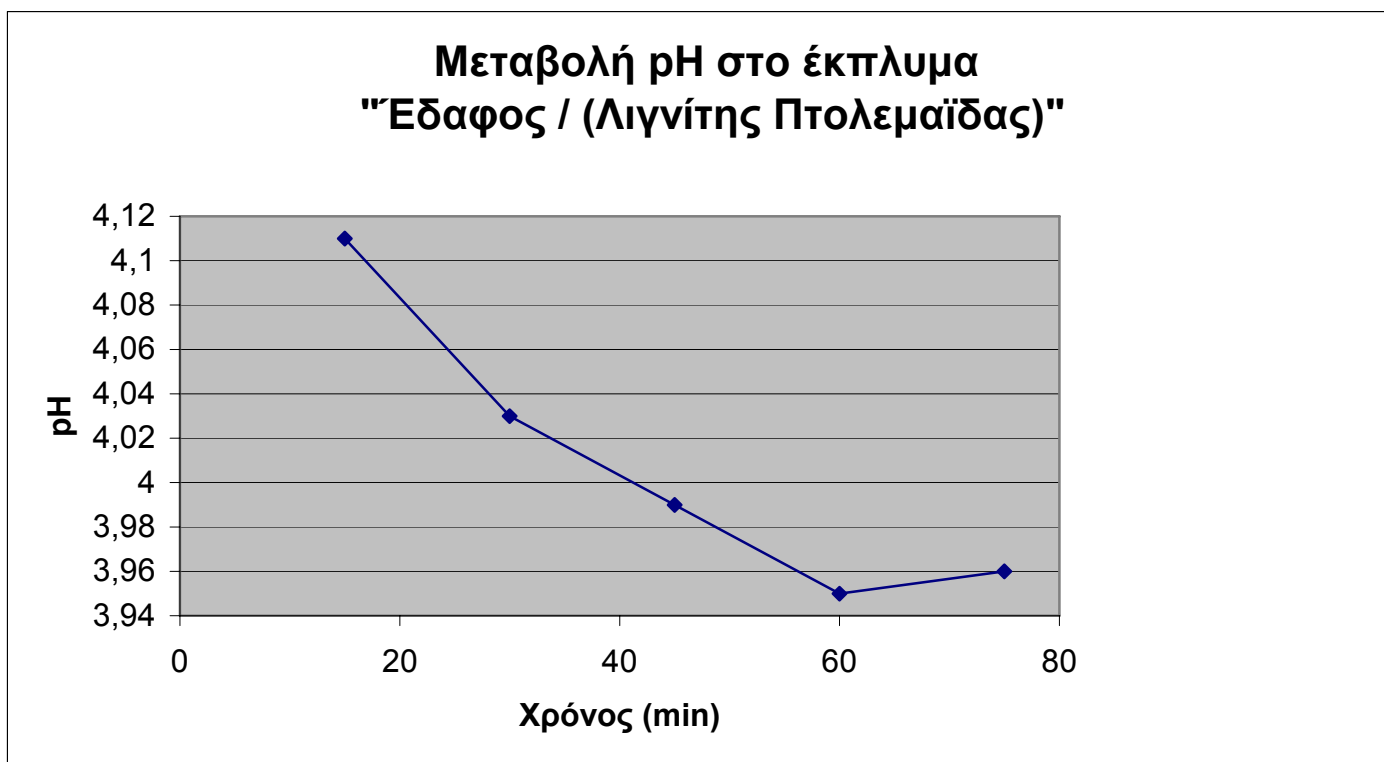
Διάγραμμα 4.2.21. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους της Κανδάνου

Χρόνος	pH
15	3,54
30	3,51
45	3,49
60	3,47
75	3,47



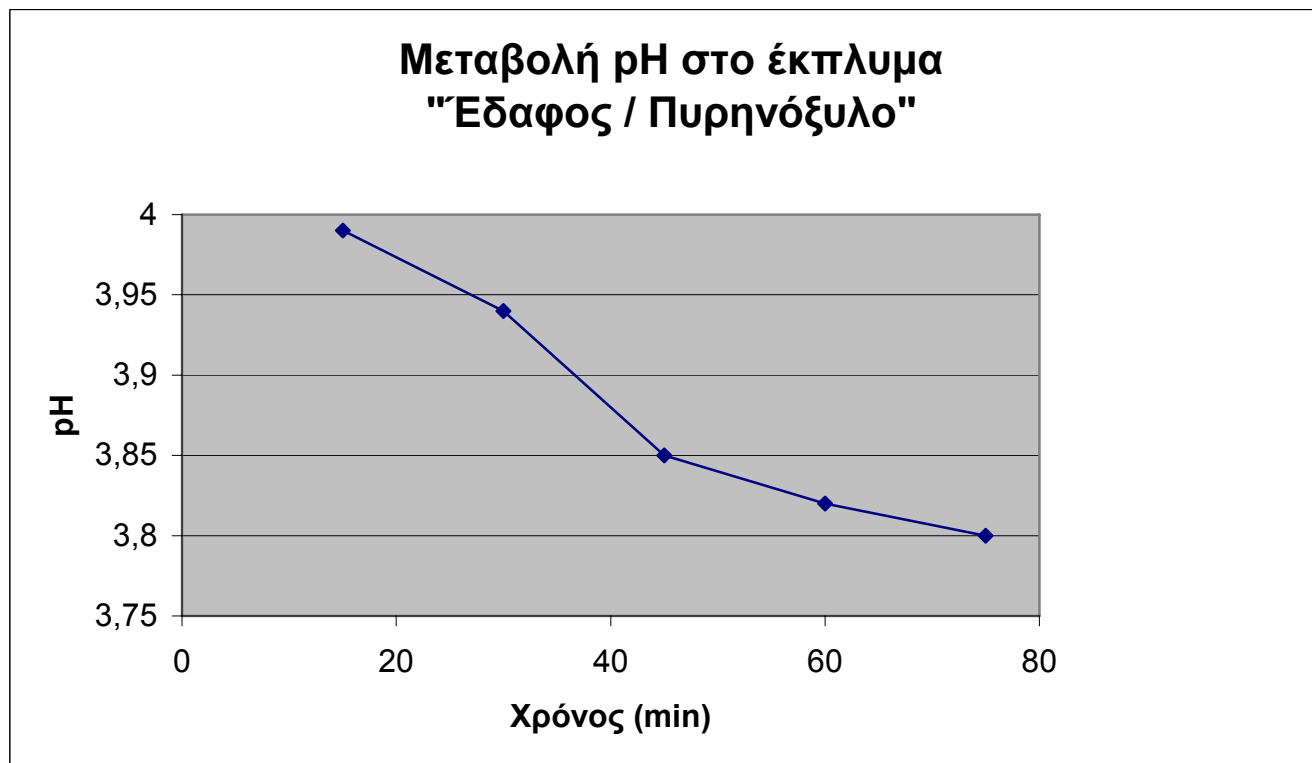
Διάγραμμα 4.2.22. Μεταβολή του pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα λιγνίτη Κανδάνου

Χρόνος	pH
15	4,11
30	4,03
45	3,99
60	3,95
75	3,96



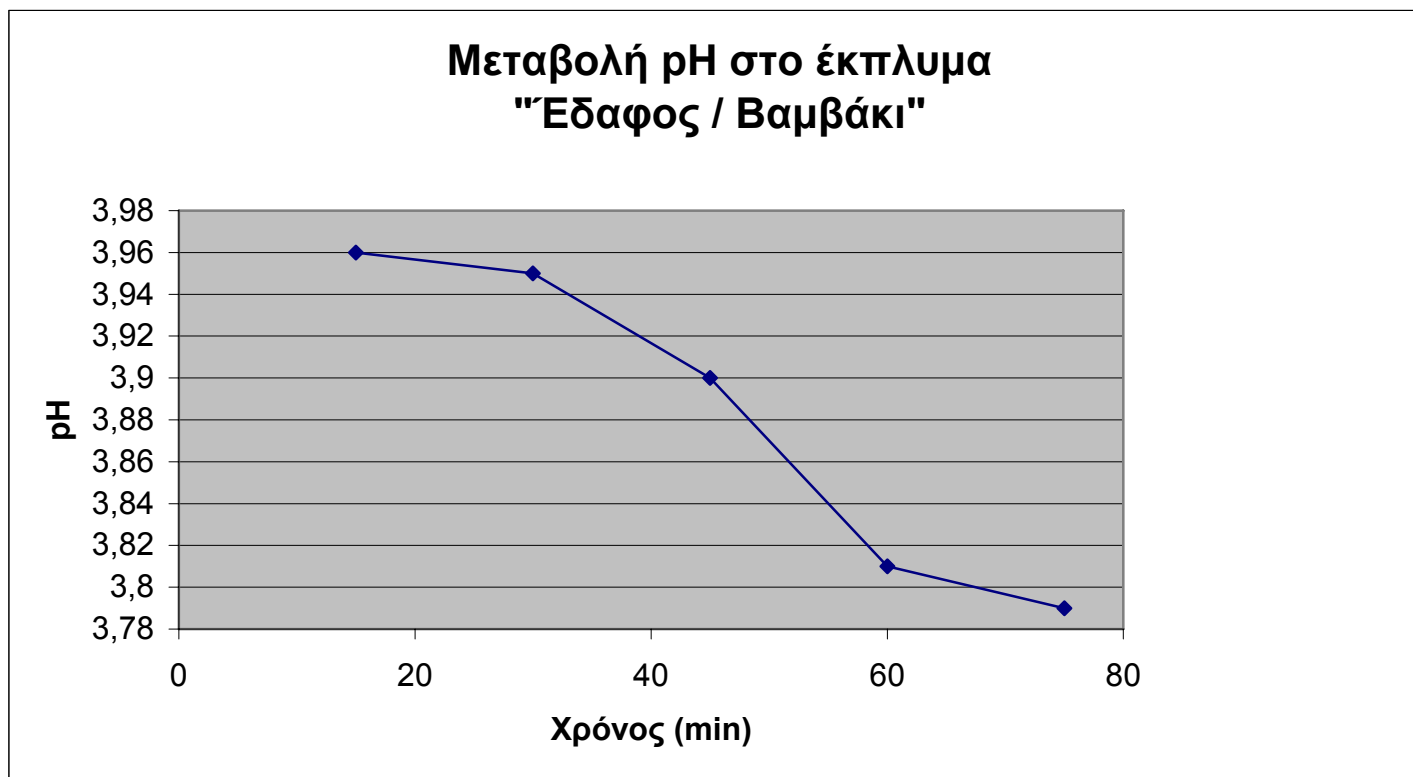
Διάγραμμα 4.2.23. Μεταβολή του pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα λιγνίτη Πτολεμαΐδας

Χρόνος	pH
15	3,99
30	3,94
45	3,85
60	3,82
75	3,8



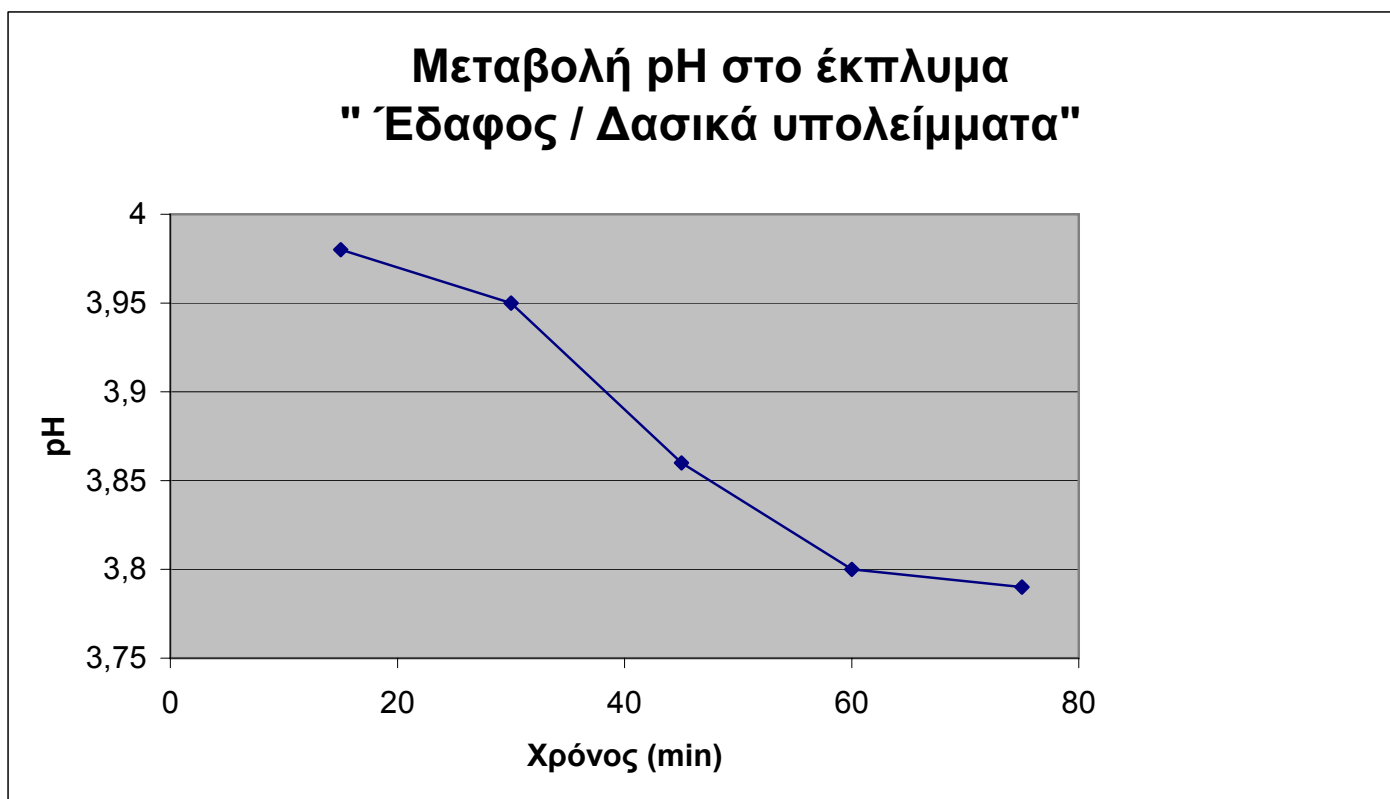
Διάγραμμα 4.2.24. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα Πυρηνόξυλου

Χρόνος	pH
15	3,96
30	3,95
45	3,9
60	3,81
75	3,79



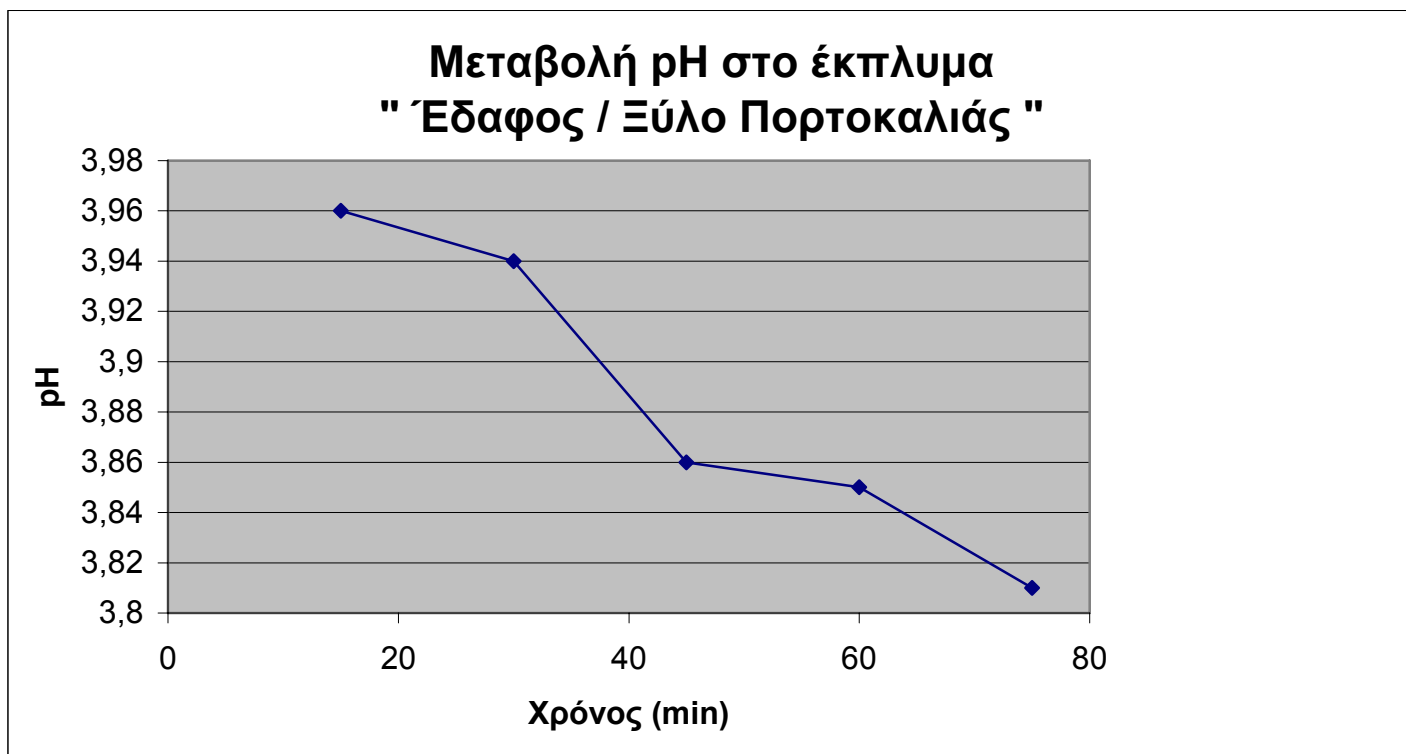
Διάγραμμα 4.2.25. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα Βαμβακιού

Χρόνος	pH
15	3,98
30	3,95
45	3,86
60	3,8
75	3,79



Διάγραμμα 4.2.26. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα Δασικών Υπολειμμάτων

Χρόνος	pH
15	3,96
30	3,94
45	3,86
60	3,85
75	3,81



Διάγραμμα 4.2.27. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα Ξύλου Πορτοκαλιάς

Παρατηρείται ότι όλα τα παραπάνω εκπλύματα έχουν pH που κυμαίνεται από 3.5 – 4, ανεξαρτήτως του δείγματος που προστίθεται μαζί με το έδαφος. Αυτό είναι λογικό, αφού το ποσοστό του δείγματος, σε σχέση με το έδαφος, είναι πολύ μικρό (μόλις 5%).

Επιπλέον, το χαμηλό pH είναι αποτέλεσμα, όπως προαναφέρθηκε, της ύπαρξης θειϊκού οξέος, που σχηματίζεται από την χημική ένωση των θειϊκών ιόντων που υπάρχουν στο έδαφος και του νερού.

- **Μίγματα λιγνιτών και βιομάζας**

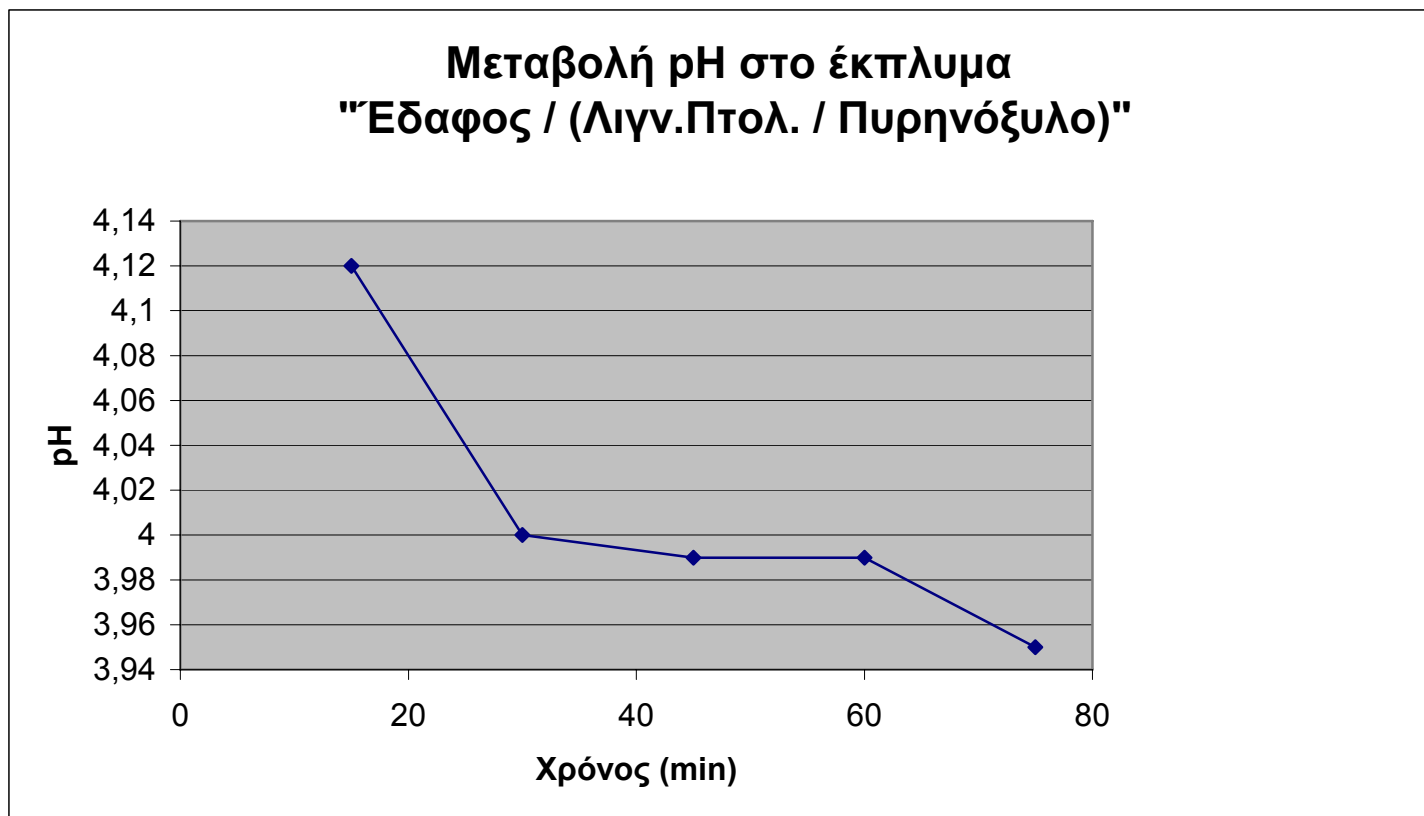
Όπως και στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, έτσι και σ' αυτή την παράγραφο παρατίθενται ανάλογα διαγράμματα με αυτά της προηγούμενης, μόνο που τώρα έχουμε μίγματα των λιγνιτών με τις βιομάζες στην ίδια πάντα αναλογία του 10%.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Διαγράμματα 4.2.28 – 4.2.32

Πρώτα παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH για τα εκπλύματα των τεφρών των μιγμάτων του λιγνίτη Πτολεμαΐδας με τη βιομάζα (βαμβάκι, πυρηνόξυλο, δασικά υπολείμματα) και στη συνέχεια του λιγνίτη Κανδάνου με τη βιομάζα (πυρηνόξυλο και ξύλο πορτοκαλιάς)

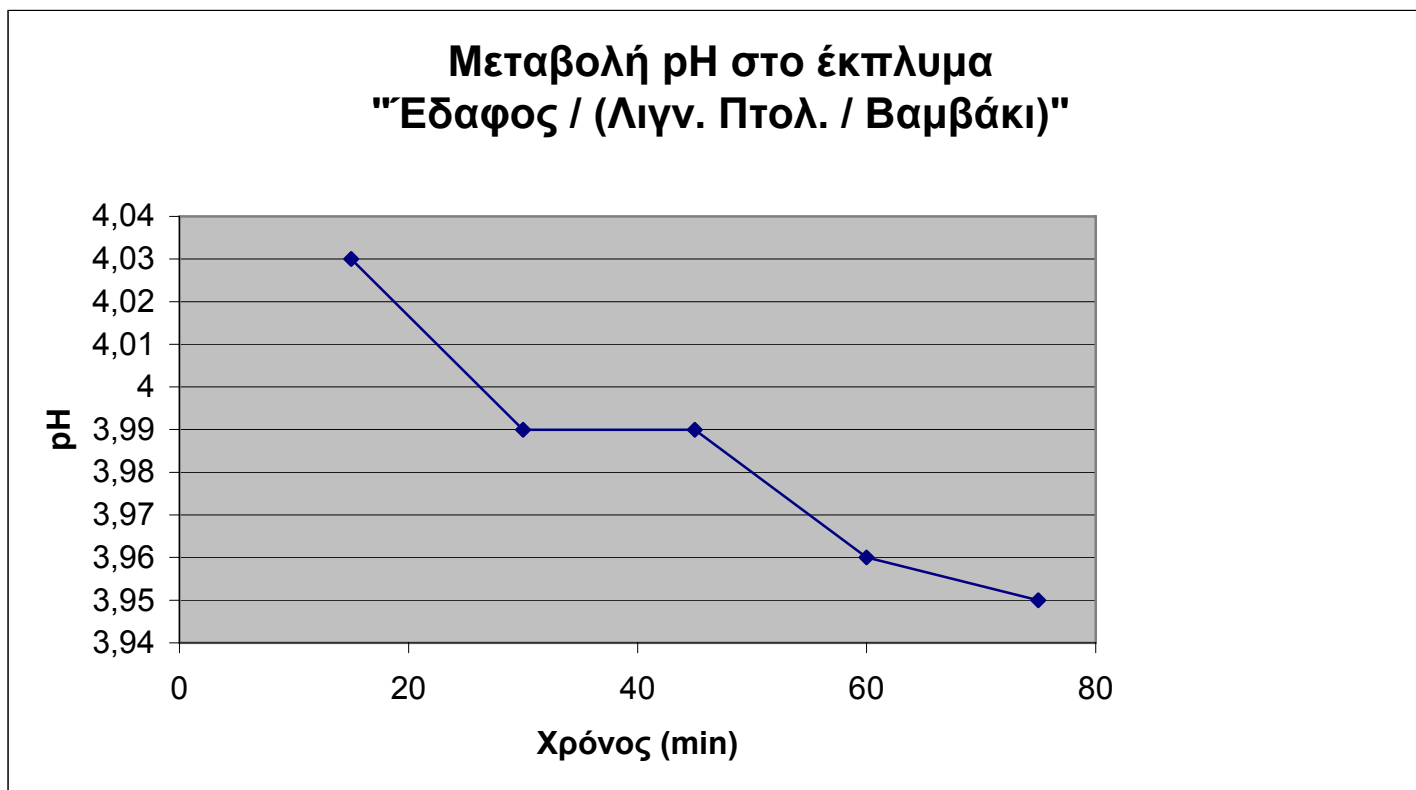
Όμοια κι εδώ, το pH δεν επηρεάζεται διόλου από την προσθήκη της βιομάζας ακολουθώντας την ίδια όξινη συμπεριφορά. Η ελαφρά πτωτική τάση που έχει με την πάροδο των εκπλύσεων οφείλεται στην περαιτέρω προσθήκη του νερού, η οποία δημιουργεί ολοένα και περισσότερο θειϊκό οξύ που μειώνει την τιμή του pH. Βέβαια, η πτώση του pH αριθμητικά είναι πολύ μικρή, αλλά η τάση είναι αξιοσημείωτη.

Χρόνος	pH
15	4,12
30	4
45	3,99
60	3,99
75	3,95



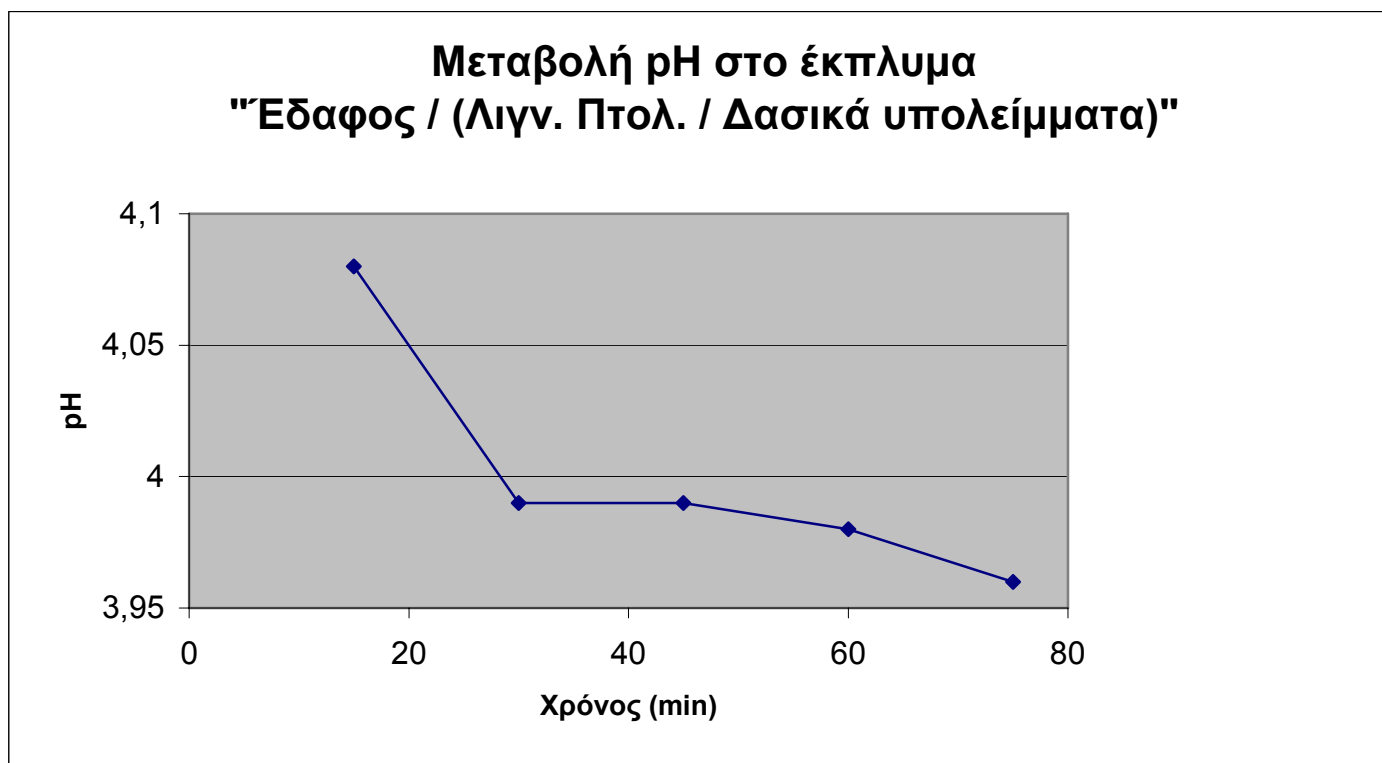
Διάγραμμα 4.2.28. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα μίγματος Λιγνίτη Πτολεμαίδας-Πυρηνόξυλου

Χρόνος	pH
15	4,03
30	3,99
45	3,99
60	3,96
75	3,95



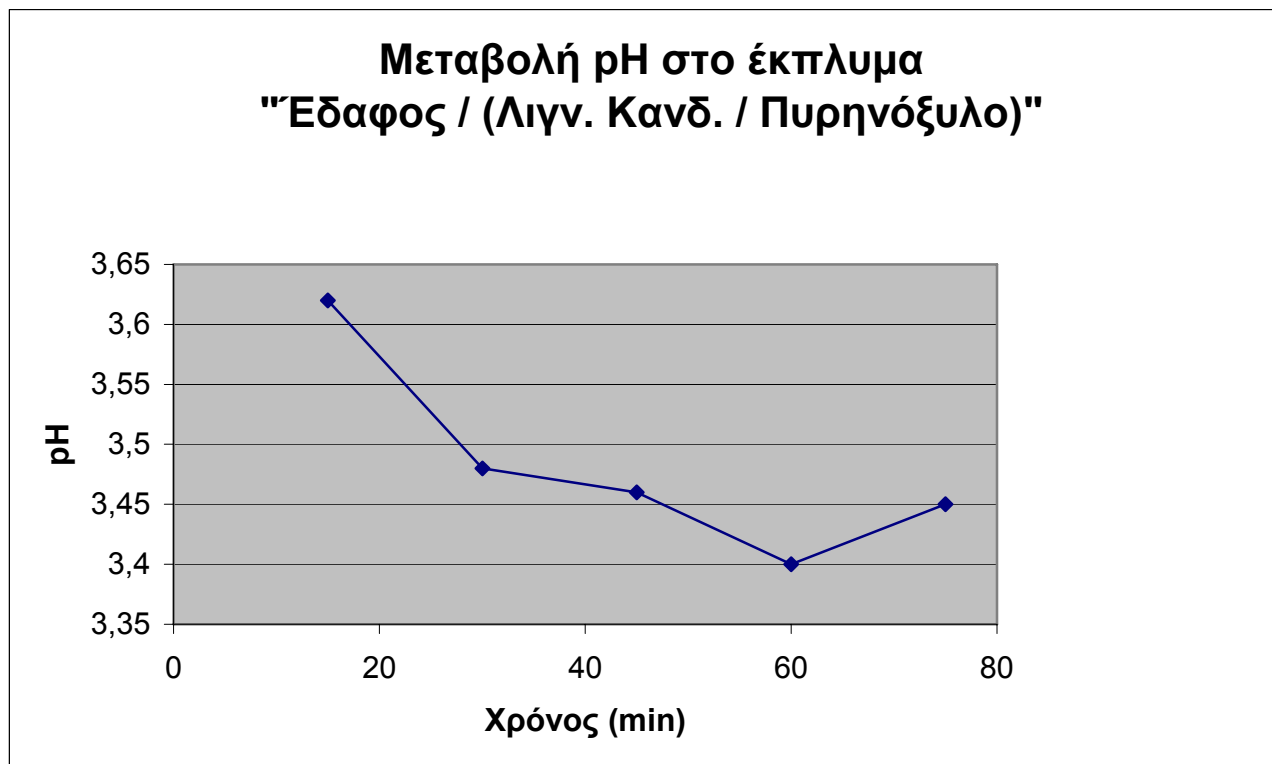
Διάγραμμα 4.2.29. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα μίγματος Λιγνίτη Πτολεμαίδας-Βαμβακιού

Χρόνος	pH
15	4,08
30	3,99
45	3,99
60	3,98
75	3,96



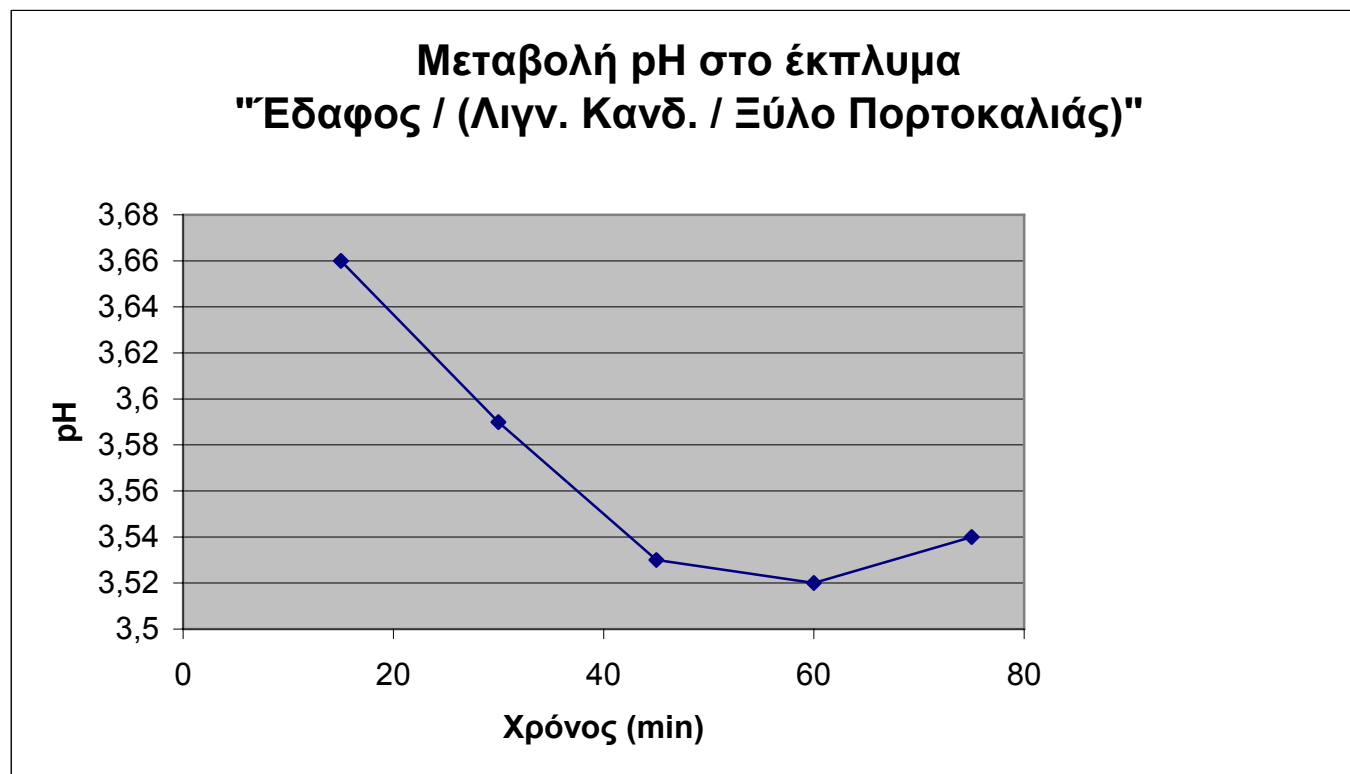
Διάγραμμα 4.2.30. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα μίγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας-Δασικών Υπολειμμάτων

Χρόνος	pH
15	3,62
30	3,48
45	3,46
60	3,4
75	3,45



Διάγραμμα 4.2.31. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα μίγματος Λιγνίτη Κανδάνου- Πυρηνόξυλου

Χρόνος	pH
15	3,66
30	3,59
45	3,53
60	3,52
75	3,54



Διάγραμμα 4.2.32. Μεταβολή pH στα εκπλύματα του εδάφους με 5% τέφρα μίγματος Λιγνίτη Κανδάνου- Ξύλου Πορτοκαλιάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Τα υδατικά εκπλύματα τόσο του καλλιεργούμενου εδάφους της Κανδάνου όσο και των μιγμάτων αυτού με 5% τέφρα λιγνιτών, βιομάζας ή μίγματα λιγνιτών με βιομάζα, παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Cu, Co, Ni, Cr, Pb, Zn, Mn, Se. Οι συγκεντρώσεις είναι κατώτερες από τα όρια τοξικότητας, που αφορούν τα υδατικά εκχυλίσματα εδαφών. Εξαίρεση αποτελεί το Cr, του οποίου οι συγκεντρώσεις στα υδατικά εκπλύματα των μιγμάτων του εδάφους με τις τέφρες υπερβαίνουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια. Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι η αναλογία στερεού –υγρού της παρούσας εργασίας είναι 1:10, όμοια με εκείνη του Πίνακα 4.2.1. που αναφέρεται στα όρια τοξικότητας.
2. Η ολική συγκέντρωση ενός τοξικού στοιχείου δεν είναι δείκτης βιοαφομοιωσιμότητας του στοιχείου. Ένα μεγάλο ποσοστό της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου, που μπορεί να κυμαίνεται από 60% έως και 90%, είναι καθηλωμένο στα κρυσταλλικά πλέγματα και απελευθερώνεται μόνο όταν διαλυτοποιηθεί ο κρύσταλλος με ισχυρότατα οξέα. Ένα δεύτερο μέρος των βαρέων και τοξικών μετάλλων, επίσης σημαντικό, είναι δεσμευμένο ή προσροφημένο στις ανθρακικές ενώσεις ή στο CaO. Βέβαια, αυτό θα μπορούσε να φανεί καλύτερα μέσα από πειράματα διαδοχικών εκχυλίσεων, που καθορίζουν τη δέσμευση της φύσης του κάθε στοιχείου. Τέλος, ένα σεβαστό ποσοστό των βαρέων και τοξικών μετάλλων είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου και πολύ δύσκολα απελευθερώνεται στα εδαφικά εκπλύματα.
3. Η δέσμευση των βαρέων και τοξικών μετάλλων από τα FeO πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω. Αυτά τα οξείδια φαίνεται ότι δρουν σα συλλέκτες ή παγίδες τοξικών στοιχείων, αφού πολλά απ' αυτά προσροφούνται πάνω στον άμορφο Fe.

4. Χρήση της τέφρας των λιγνιτών και της βιομάζας που αναλύθηκε στην παρούσα εργασία και απόθεση αυτής πάνω στα εδάφη δεν θα έχει αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, παρ' ότι οι συγκεντρώσεις των τεφρών αυτών σε ιχνοστοιχεία είναι υψηλές. Η εξήγηση έγκειται στη μικρή διαλυτότητα που παρουσιάζουν τα βαρέα και τοξικά μέταλλα στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους της Κανδάνου.
5. Παρά τη χαμηλή τιμή του pH των εκπλυμάτων, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σ' αυτά δεν είναι μεγάλες, διότι η ορυκτολογία του εδάφους της Κανδάνου που χρησιμοποιήθηκε επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαλυτότητα των στοιχείων που μελετήθηκαν, δεδομένου βέβαια ότι λαμβάνει μέρος κατά 95% στα μίγματα με τα δείγματα των τεφρών.
6. Προσθήκη τέφρας λιγνιτών ή βιομάζας, σε ποσοστό 5%, στο καλλιεργούμενο έδαφος της Κανδάνου, επηρεάζει άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά τη διαλυτότητά του, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων άλλοτε ν' αυξάνουν κι άλλοτε να μειώνονται με την προσθήκη αυτής. Οι αντιδράσεις και οι μηχανισμοί τους, που λαμβάνουν χώρα και δημιουργούν αυτή τη συμπεριφορά, δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adriano D.C., Page A.L., Elseewi A.A., Chang A.C. and Straungham I. (1980) "Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems:" a review, *J. Environ. Qual.* 9, 333-344
2. Alcamo J., Bartnicki J., Olendynski K. (1990) "Modelling heavy metals in Europe's atmosphere: a combined trajectory-climatologic approach.
3. Allison J.D., Brown D.S. and Novo-Gradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEF A2, A Geochemical assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual, EPA/600/3-91/021. Environ. Res. Lab. Office of Research and Development, USEPA, Athens, Georgia
4. Ainsworth C.C. and Rai D. (1987) "Chemical Characterization of Fossil Fuel Wastes, EPRI EA-5321. EPRI, Palo Alto, CA
5. Bartlett R.J. and James B.R. (1988) Mobility and bioavailability of chromium in soils, in J.O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), *Chromium in the Natural and Human Environments*, Adv. in Environ. Sci. and Techn. Ser., Vol. 20. Wiley-Interscience, New York, pp. 267-304
6. Beliles R.P., (1975) "Metals In: Toxicology- The Basic Science of Poisons", L.J. Casarett and J. Donl (eds.), Macmillan, New York, p. 454-502
7. Brown, T. H., 1990. Solubility, sorption, and redox relationships for selenium in reclaimed environments-a review, in R. C. Severson, S. E. Fisher Jr. and L. P. Gough (eds.), *Proc. 1990 Billings Land Reclam. Symp. Selenium in Arid and Semiarid Environments*, Western United States, US Geol. Surv. Circ. 1064, pp. 25-34.
8. Carlson, C. L. and Adriano, D. C., 1993. "Environmental impacts of coal combustion residues", *J. Environ. Qual.* 22: 227-247.
9. Chow W. and Nott B. (1992) "Electric power industry response to recent emission regulations: In: *Electrical Analysis of Coal and its By-Products*" G. Vourvopoulos (ed.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, p. 340-371
10. Chu T.J., Ruane R.J., and Krenkel P.A. (1978) Characterization and reuse of ash pond effluents in coal-fired power plants, *J. Water Pollut.Control Fed.*, 2494- 2508
11. Clarke L.B. and Sloss L.L. (1992) *Trace Elements*
12. Clarke L.B. (1991a) *Management of by-products from IGCC power generation.. IEACR/38*, London, UK, IEA Coal Research, 73 pp (May 1991)

13. Conzemius R.J., Chriswell C.D., Junk G.A. (1998) The partitioning of elements during physical coal cleaning. *Fuel Processing Technology*, 19, 95-106 (1988)
14. Cox J.A., Lindqvist G.L. Przyjazny A. and Schmulbach C.D. (1978) "Leaching of boron from fly ash". *Environ. Sci. and Techn.*, v.12, p.722-723
15. Davis J.A. and Hayes K.F. (1986) Geochemical processes at mineral surfaces: an overview, in J.A. Davis and K.F. Hayes (eds.) *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323. Am. Chem. Soc., Washington, DC, pp 2-18
16. Doran, J. W., 1982. Microorganisms and the biological cycling of selenium, *Adv. Microbiol. Ecol.* 6, 1-32.
17. Duce R.(1984) Trace elements. In: *Global Tropospheric chemistry: a plan for action*, Washington, USA, National Academy Press. Pp 133-135 (1984)
18. Dusing D.C., Bishop P.L. and Keener T.C. (1992) Effect of redox potential on leaching from stabilized/solidified waste material, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42, 56-62
19. Eary L.E., Rai D., Mattigod S.V. and Ainsworth C.C. (1990) Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II Review of the minor elements, *J. Environ. Qual.* 19, 202-214.
20. Environmental Protection Agency, 1973. *Proposed criteria for Water Quality*. EPA, Washington, v. 1, 425 p.
21. Evans L.J. (1989) Chemistry of metal retention by soils, *Environ. Sci. Techn.* 23, 1046-1056
22. Fergusson J.E., (1990) "The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects." Pergamon press, Oxford, England, 614p
23. Fruchter J.S., Rai D. and Zachara J.M. (1990) Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter, *Environ. Sci. Techn.* 24, 1173-1179
24. Germani M.S., Zoller W.H. (1988) Vapour-phase concentrations of arsenic, selenium, bromine, iodine and mercury in the stack of a coal-fired power plant. *Environ. Sci. Techn.* 22 (9), 1079-1085
25. Glass G.E., Sorensen J.A. Schmidt K.W., Rapp G.R. (1990) New source identification of mercury contamination in the Great Lakes. *Environ. Sci. Techn.*, 24 (7), 1059-1069
26. Gough L.P. and Severson R.C. (1995) "Mine-land reclamation: the fate of trace elements in arid and semi-arid areas" In D.J. Swaine and F. Goodarzi:

- Environmental Aspects of Trace Elements in Coal, chapter 14, Kluwer Academic Publishers, Pordrecht, The Netherlands, p. 275-307
27. Graham S.A. (1975) "Effect of nickel chloride on primary antibody production in the spleen" *Environ. Health Perspectives*, v.12, p. 109-113
28. Hansen L. D. and Fisher G. L. (1980) "Elemental distribution in coal fly ash particles", *Environ. Sci, Techn.* 14, 1111-1117
29. Hermann R. and Neumann-Mahlkau P. (1985) "The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron and arsenic in ground water as a function of redox potential and pH", *Sci. Total Environ.* 43, 1-12
30. Holiday R., Hodgson D.R., Townsend W.N. and Wood J.W., (1958) "Plant growth on fly ash nature", v181, p.1072-1080
31. Howard III, J. H., 1977. Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behaviour in the vicinity of oxidising sulfide and uranium deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1665-1678.
32. Hullett L.D. and Weinberger A.J. (1980) "Some etching studies of the microstructure and composition of large aluminosilicate particles in fly ash from coal burning power plants", *Environ. Sci. Techn.* 14, 965-970
33. Hullett Jr L.D., Weinberger A.J., Northcutt K.J. and Ferguson M. (1980) "Chemical species in fly ash from coal burning power plants", *Science* 210, 1356-1358
34. Jackson D.R. and Bisson D.L. (199) "Comparison of laboratory batch methods and large columns for evaluation of leachate from monofilled solid wastes", *J. Air Waste Manage. Ass.* 40, 1514-1521
35. Jenne E.A. (1977) "Trace element sorption by sediments and soil sites and processes", in W.R Chapman and K.K. Petersen (eds), "Molybdenum in the environment", vol.2 Dekker, New York, pp. 425-553
36. Jones D.R., Chapman B.M and Jung R.F. (1990) "Column leaching of unretorted and retorted oil shales and claystone from the Runddle deposit: Water leaching," *Water Res.* 24, 131-141
37. Jones D.R., "The leaching of major and trace elements from coal ash" in D.J. Swayne, F.Goodarci (Eds) "Environmental aspects of trace elements in coal", Klummer Academic Publishing, Netherlands, 1995, pp.221-262
38. Jones D.R. "The deposition of trace elements in the environs of a power station" in D.J. Swayne, F.Goodarci (Eds) "Environmental aspects of trace elements in coal", Klummer Academic Publishing, Netherlands, 1995, pp.178-203

39. Kinniburgh D.G. and Jackson M.J. (1981) "Cation absorption by hydrous metal oxides and clay", in M.A. Anderson and A.J. Rubin (Eds) "Absorption of inorganics at solid- liquid interfaces", Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp.99-160
40. Kinniburgh D.G. and Jackson M.J. (1982) "Concentration and pH dependence of calcium and zinc absorption by hydrous iron oxide gel", Soil Science Society, Am. J. 46, 56-61
41. Klein D.H., Andrew A.W., Carter S.A., Enery J.F., Feldmann C., Fulkerson W., Lyon W.S., Ogle J.C., Talmi Y., Van Hook R.I., Bolton N. (1975) "Pathways of 37 trace elements through coal fired power plant", Environ Sci. Techn. 9 (10), 973-979
42. Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Anderson A., Bringmark L., Horsenius G., Hakanson L., Iverfeldt A., Meili M., Timm B. (1991) "Mercury in the swedish environment recent research on causes, consequences and corrective methods", Water, Air and Soil Pollution, 55 (1-2)
43. Mattigod S.V., Rai D., Eary L.E., Ainsworth C.C. (1990) "Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues", I.Review of the major elements, J. Environ Qual. 19, 188-201
44. McNeal, J. M. and Balistrieri, L. S., 1989. Geochemistry and occurrence of selenium: an overview, in L. W. Jacobs (ed.), Selenium in Agriculture and the Environment, SSSA Spec. Publ. No. 23, Am. Soc. Agron. and soil Sci. Soc. of Am., Madison, WI, pp. 1-14.
45. Meij R. (1989a) "Tracking trace elements at a coal fired power plant equipped with a wet-flue-gas desulphurization facility", KEMA Scientific and Technical Reports, Special Issue, 7(5) 267-355
46. Merrill D.T., Manzione M.A. and Parker D.S. (1987) "Field evaluation of arsenic and selenium removal by iron coprecipitation", Environ. Prog. 6, 82-90
47. Miller D.N., Summer M.E. and Miller W.P. (1989) "A comparison of batch and flow generated anion absorption isotherms", Soil Sci. Soc Am. J. 53, 373-380
48. Mojtahedi W., Mroueh U.M. (1989) "Trace elements removal from hot flue gases", VTT-TUTK-663, Valtion tekmillinen tuthimuskesus, Espoo, Finland
49. Neme C. (1991) "Electric utilities and long range transport of mercury and other toxic air pollutants", Centre for Clean Air Policy, WA DC, USA, pp125
50. Neumann D.R., Schrack J.L., and Gough L.P. (1987) "Copper and molybdenum" in "Reclaiming Mine Soils and overburden in the Western United States", R.D. Williams and G.E. Schuman (Eds), Soil Concentration Soc. Of America Press, Ankeny, 10, pp 215-232

51. Nriagu J.O. (1990) "Global Metal pollution: poisoning the biosphere", *Environment* 32(7), 7-33
52. Ondov J.M., Choquette L.E., Zoller W.H., Gordon G.E., Biermann A.H., Heft R.E. (1989) "Atmospheric behavior of trace elements and particles emitted from a coal fired power plant", *Atm. Environ.* 23(10), pp 2193-2204
53. Perket C.L. and Webster W.C. (1981) "Literature review of batch laboratory leaching and extraction procedures", in R.A Conway and B.C. Malloy (Eds), "Hazardous solid waste testing", First Conf. Am. Soc. Test. Mater. JTP 760. Am. Soc. Test. Mater., Philadelphia, pp 7-27
54. Porcella D. (1990) "Mercury in the environment", *EPRI Journal*, 46-49, Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA, USA
55. Roy W.R., Griffin R.A. and Schuller R.M. (1984) "Illinois Basin coal fly ashes. 1. Chemical characterization and solubility", *Env. Sci. Tech.* 18, 734-739
56. Royal Society of New Zealand (1986) "Lead in the environment in the New Zealand", *Miscellaneous Series 14*, Royal Society of New Zealand
57. Sack W.A., Boomer B.A., Tarantino J.T., Keefer G.B., Seals R.K. and Miller M. (1981) "Evaluation of fly ash leachability using batch leaching procedures", in R.A. Conway and B.C. Malloy (eds.), "Hazardous solid waste testing", First Con. Amer. Soc. Test. Mater., STP 760, Am. Soc. Mater. Philadelphia, pp 61-82
59. Sato K. and Sada K. (1991) "Effects of emissions from a coal-fired power plant on surface soil trace element concentrations, *Atmosp. Environ.* 26A(2) 325-331
60. Smith I.M. (1987) "Trace elements from coal combustion": emissions. IEACR/01, London, UK, IEA Coal Research, 87 pp
61. Sorensen J.A., Glass G.E., Schmidt K.W., Hubber J.K., Rapp G.R. (1990) "Airborne mercury deposition and watershed characteristics in relation to mercury concentrations in water, sediments, plankton and fish of 80 Northern Minnesota Lakes", *Environ. Scien. Techn.*, 24A(11), 1716-1727
62. Stumm W. and Morgan J.J. (1981) "Aquatic Chemistry- An Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, 780 pp
63. Swaine D.J. (1990) *Trace elements in coal*. Butterworth and Co. Ltd, London, 276 pp

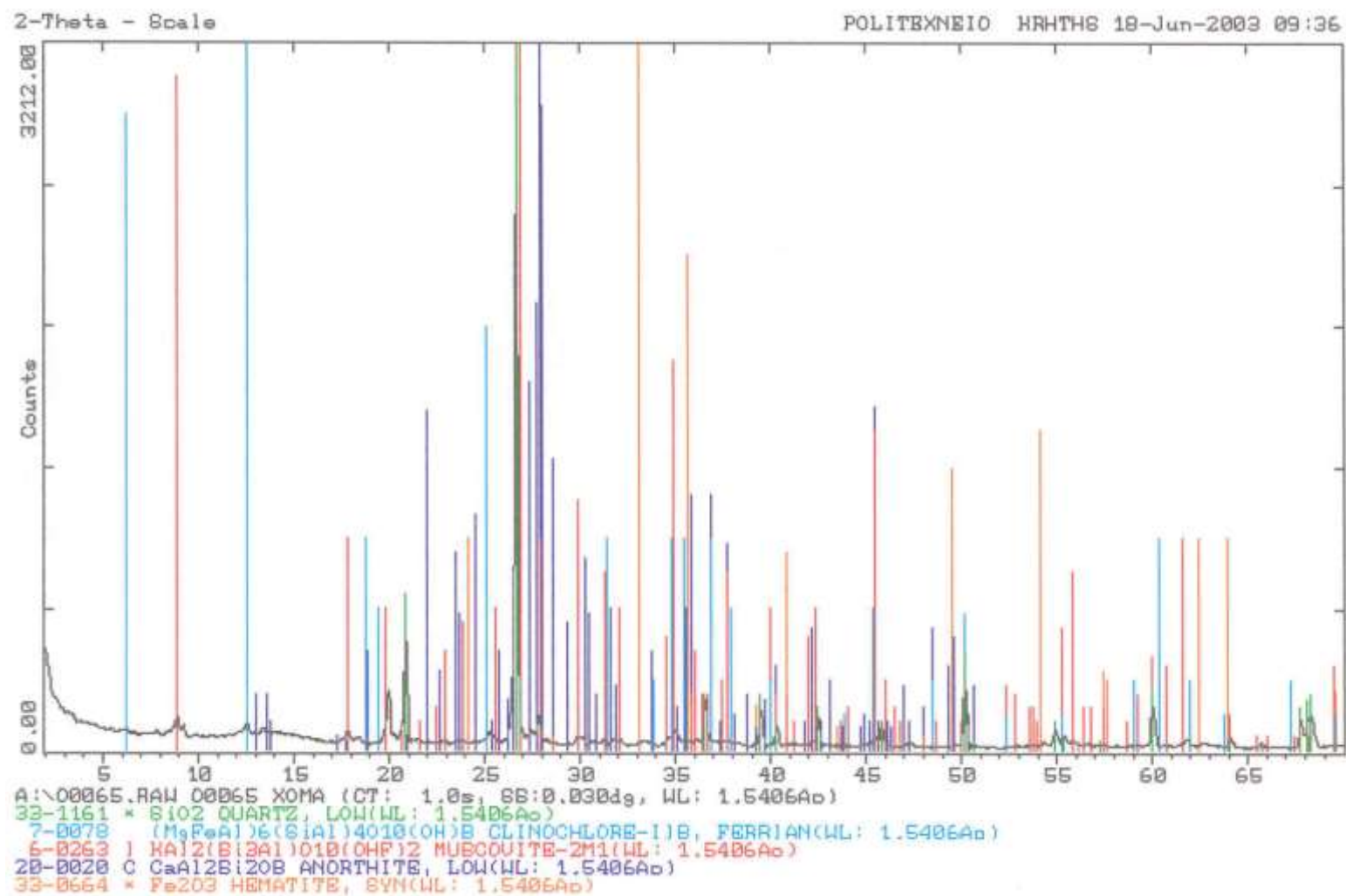
64. Turner R.R., Lowry P., Levin M., Lindberg S.E. and Tamura T. (1982) "Leachability and aqueous speciation of selected trace constituents of fly ash", EPRI EA-2588, Final Rep. Sept. 1982, EPRI, Palo Alto, CA
65. Valenta P., Nguyen V.D., Nurnberg H.W. (1986) "Acid and heavy metal pollution by wet disposition." *The science of the total environment*, 55, 311-320
66. Valkovic V. (1983) "Trace elements in coal", CRC press, Boca Raton, Florida, USA, v. I, 210 p , v. II, 218 p
67. Van der Sloot H.A. (1990) "Leaching behaviour of waste and stablished waste materials": characterization for environmental assessment purposes, *Waste Manage, Les.* 8, 215-288
68. Vuceta S. and Morgan J.J. (1978) "Chemical modeling of trace metals in fresh waters": role of complexation and adsorption, *Environ. Sci. Techn.* 12, 1302-1309
69. Wadge, A. and Hutton, M., 1987. "The leachability and chemical speciation of inorganic arsenic in the freshwater environment," *Water Res.* 12, 139-145.
70. White H.R., Powers M.D., Shih C.C. and Maddalone R.F. (1984) "Aqueous discharged from Steam-Electric Power Plants": Data Evaluation, EPRI CS-3741, EPRI, Palo, Alto, CA
71. Willard H.H., Merritt L.L., Dean, J.A., Settle F.A. jr (eds) (1988) "Instrumental methods of analysis. Wadsworth Publishing Company
72. Yamagata N. and Shigamatsu I. (1990) "Cadmium pollution in perspective" Institute of public Health, Tokyo, Bulletin no. 19, p 1-27
73. Yokoyama T., Asakura K., Seki T. (1991) "Field study of trace element behaviour in coal-fired plants", Komae Research Laboratory Report no ET 91002, Komae, Japan, CRIEPI, 53 pp
74. Αρχιτεκτονίδου Β., Διαμαντόπουλος Ε., Μπέλου Α., Ζαφειρόπουλος Δ., Ιωαννίδου Δ., Παπαχρήστου Ε. (1991) «Σύστημα διαρκούς περιβαλλοντικού ελέγχου των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης», σελ. 30,31,42,43
75. Αρχιτεκτονίδου Β., Διαμαντόπουλος Ε., Μπέλου Α., Ζαφειρόπουλος Δ., Ιωαννίδου Δ., Παπαχρήστου Ε. (1991) «Σύστημα διαρκούς περιβαλλοντικού ελέγχου των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης», σελ. 47, 53-55, 56
76. Αρχιτεκτονίδου Β., Διαμαντόπουλος Ε., Μπέλου Α., Ζαφειρόπουλος Δ., Ιωαννίδου Δ., Παπαχρήστου Ε. (1991) «Σύστημα διαρκούς περιβαλλοντικού ελέγχου των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης», σελ. 61-63

77. Κάτζικα Α. (1990) «Μελέτη στερεών βιομηχανικών αποβλήτων περιοχής Θεσσαλονίκης και κατεργασία αυτών για ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον», Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, σελ. 15-18
78. Κάτζικα Α. (1990) «Μελέτη στερεών βιομηχανικών αποβλήτων περιοχής Θεσσαλονίκης και κατεργασία αυτών για ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον», Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, σελ. 10-11
79. Χατζιωάννου Θ.Π., (1980) «Εργαστηριακές ασκήσεις ποσοτικής αναλυτικής Χημείας»

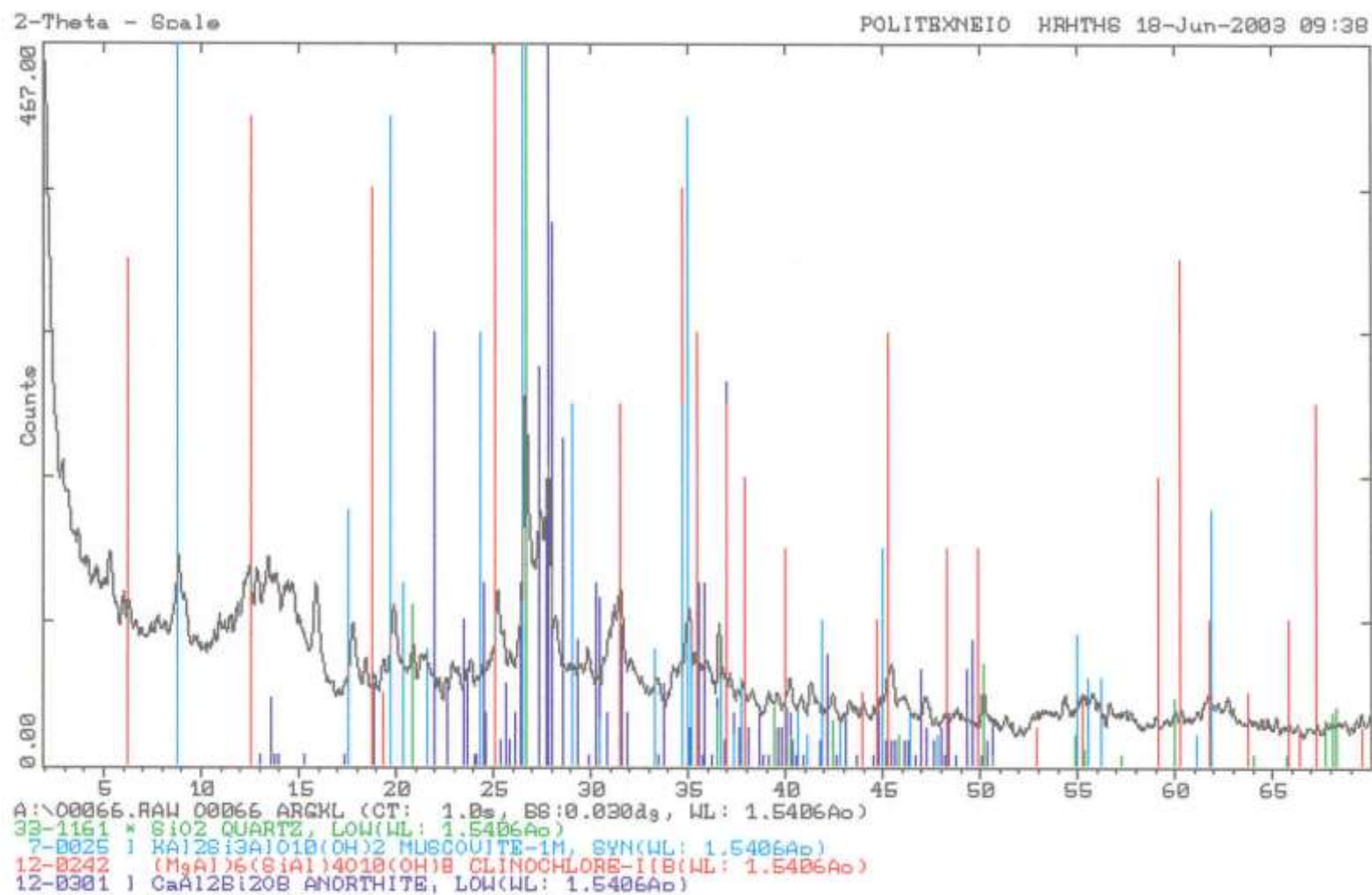
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

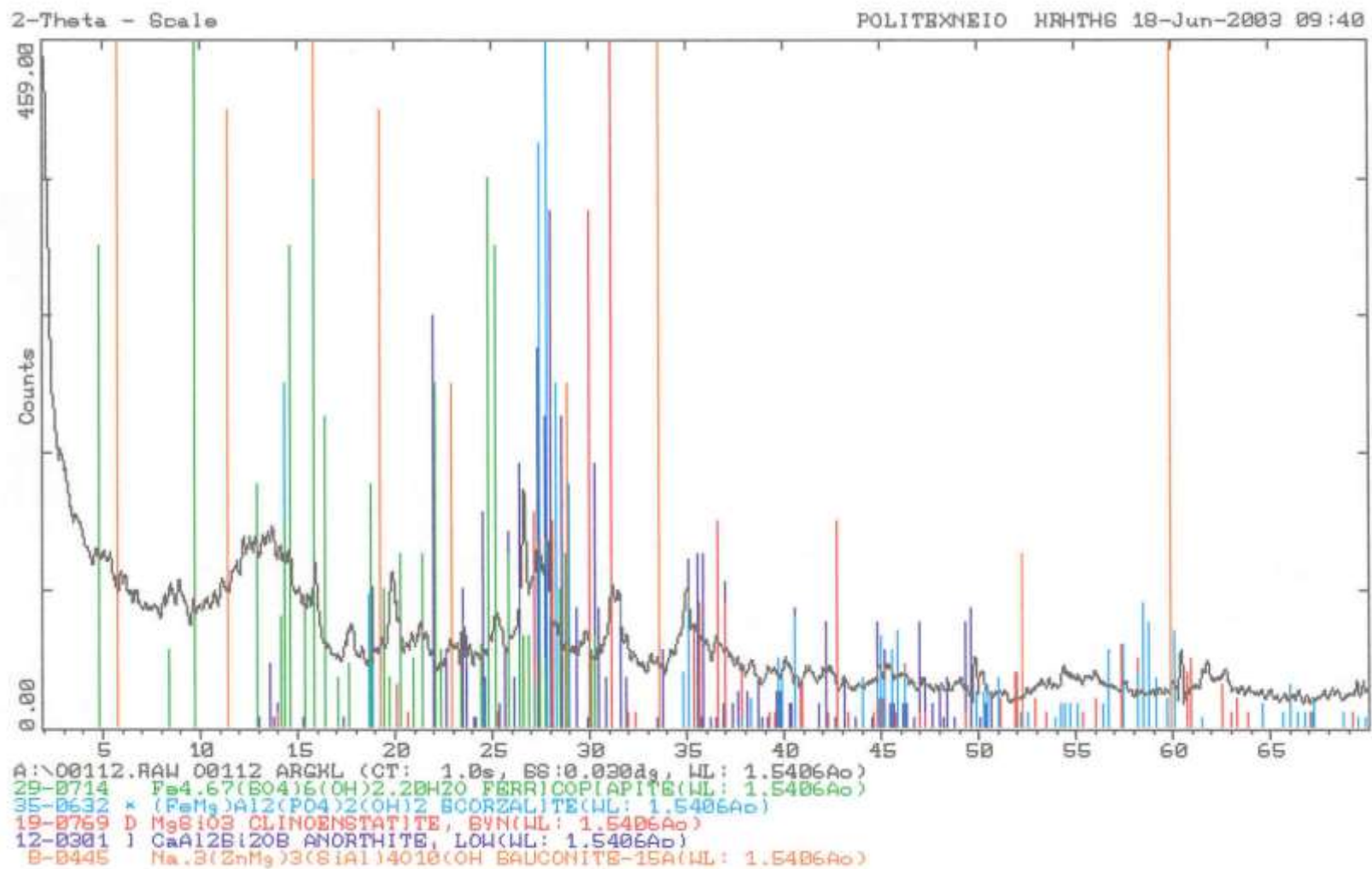
Διάγραμμα 1	Ακτινοδιάγραμμα εδάφους Κανδάνου.....	133
Διάγραμμα 2	Ακτινοδιάγραμμα αργιλικού κλάσματος εδάφους Κανδάνου (άλλα πιθανά ορυκτά).....	134
Διάγραμμα 3	Ακτινοδιάγραμμα αρίλικού κλάσματος εδάφους Κανδάνου (άλλα πιθανά ορυκτά).....	135
Διάγραμμα 4	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Λιγνίτης Πτολεμαΐδας.....	136
Διάγραμμα 5	Ακτινοδιαγράμματα τεφρών δειγμάτων Λιγνίτη Κανδάνου, Λιγνίτη Κανδάνου – Πυρηνόξυλου (σε αναλογία 90 / 10), Λιγνίτη Κανδάνου – Ξύλου Πορτοκαλιάς (σε αναλογία 90 / 10).....	137
Διάγραμμα 6	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Βαμβακιού.....	138
Διάγραμμα 7	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Πυρηνόξυλου.....	139
Διάγραμμα 8	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Δασικών υπολειμμάτων.....	140
Διάγραμμα 9	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Ξύλου Πορτοκαλιάς.....	141
Διάγραμμα 10	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας – Βαμβακιού (σε αναλογία 90 / 10).....	142
Διάγραμμα 11	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας – Πυρηνόξυλου (σε αναλογία 90 / 10).....	143
Διάγραμμα 12	Ακτινοδιάγραμμα τέφρας δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας – Δασικών υπολειμμάτων (σε αναλογία 90 / 10).....	144



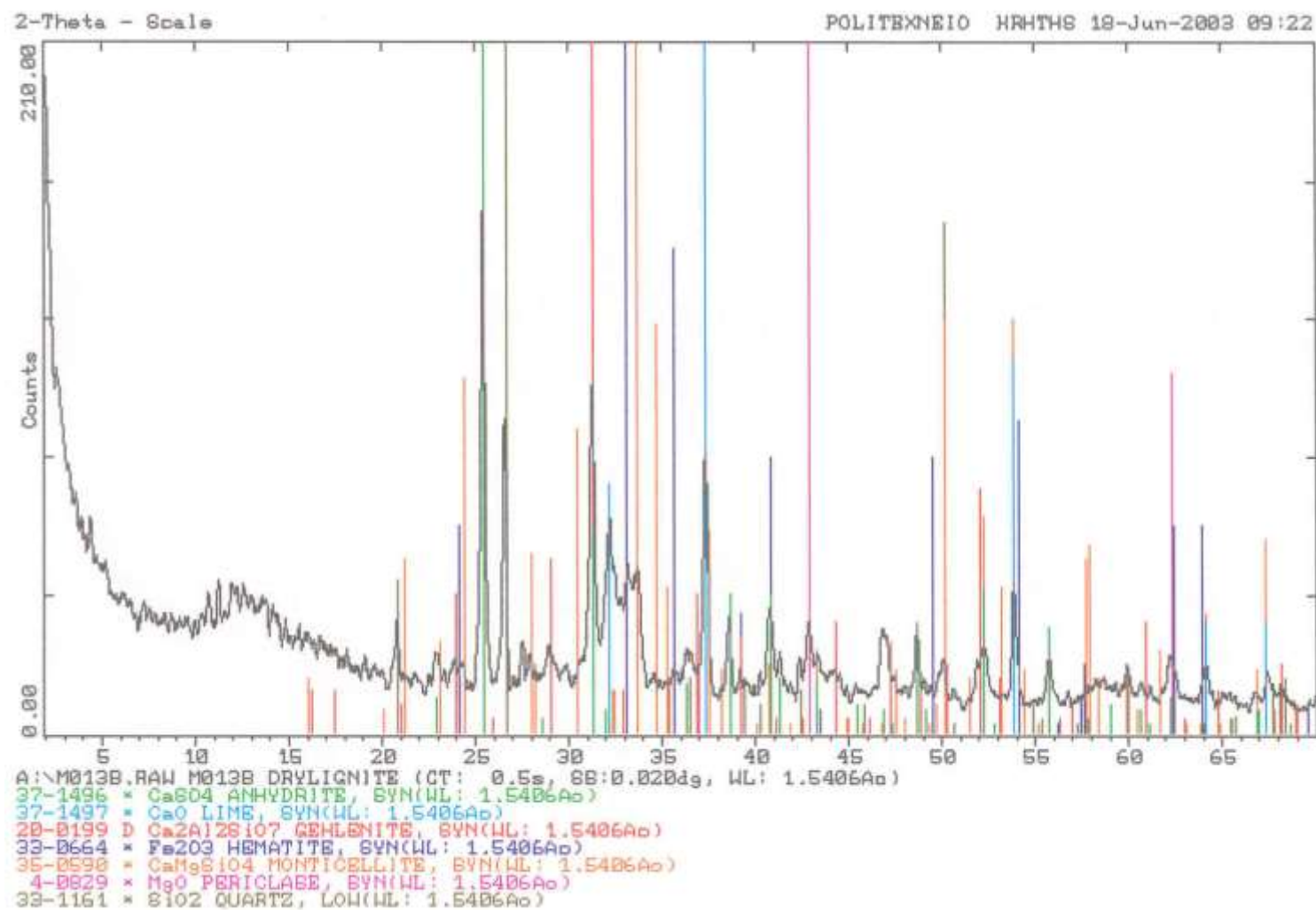
Διάγραμμα 1. . XRD Εδάφους Κανδάνου (δειγματοληφθέν κάτω από ελιές)



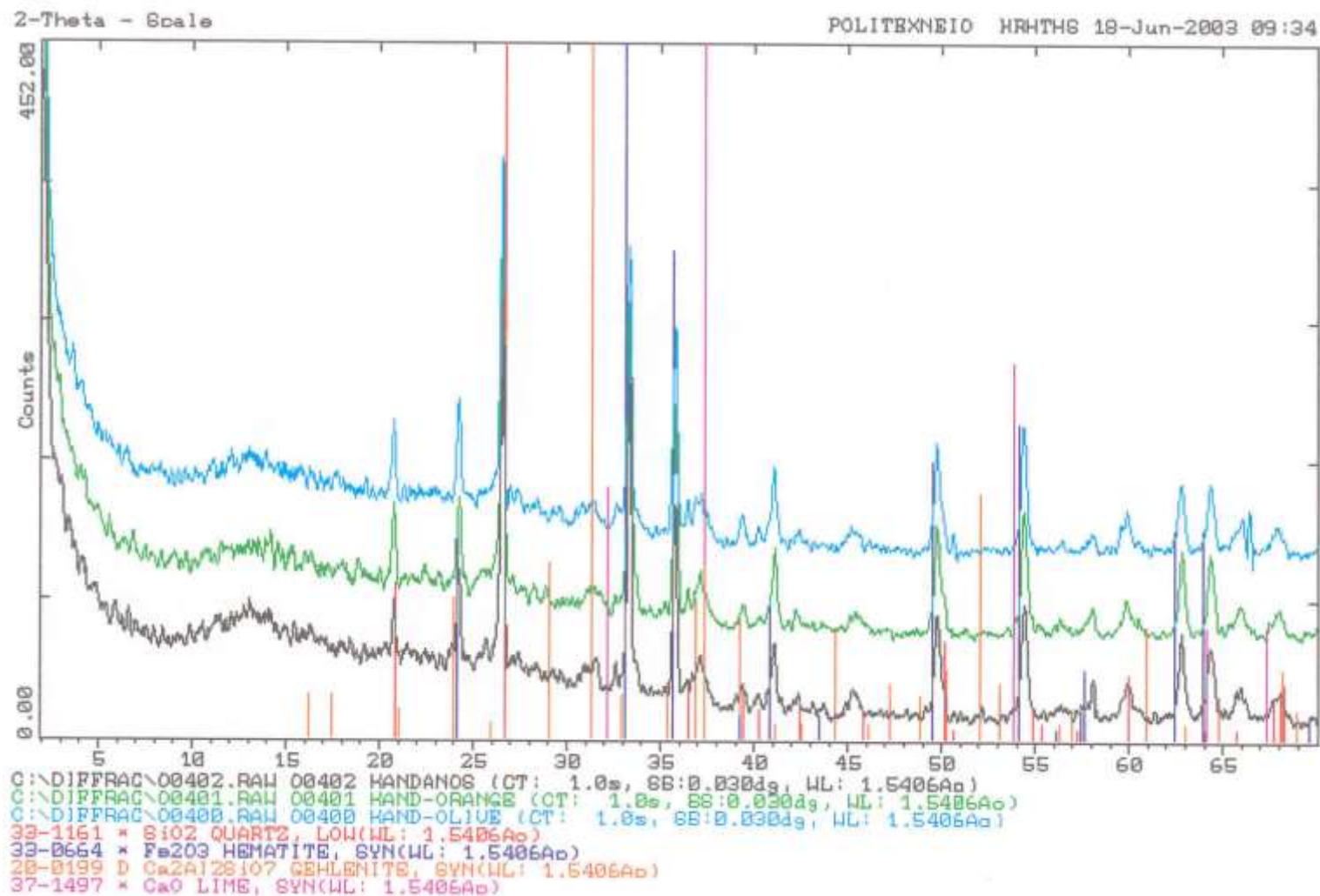
Διάγραμμα 2. XRD Αργίλικού κλάσματος Εδάφους Κανδάνου



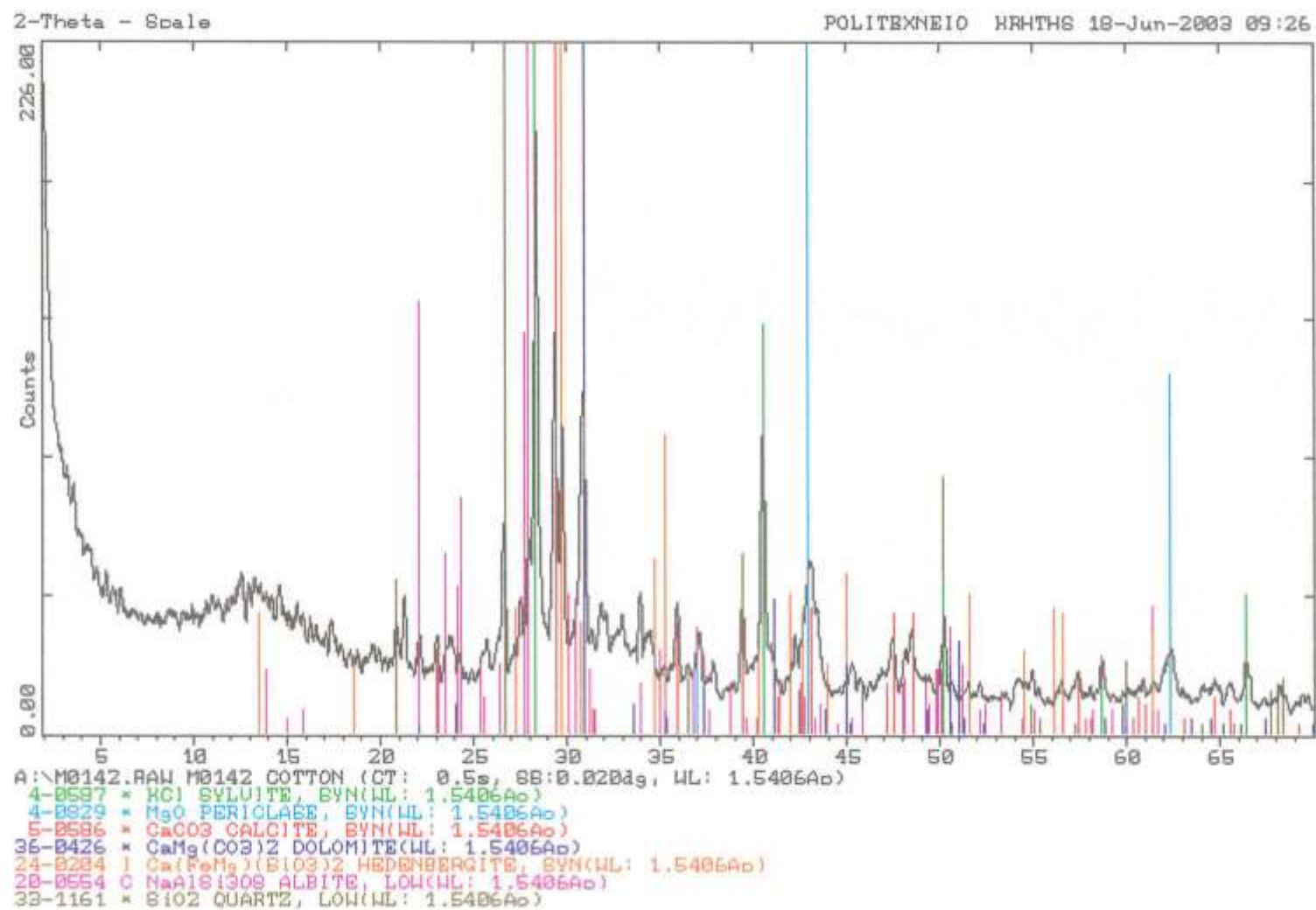
Διάγραμμα 3. XRD Αργίλικού κλάσματος Εδάφους Κανδάνου



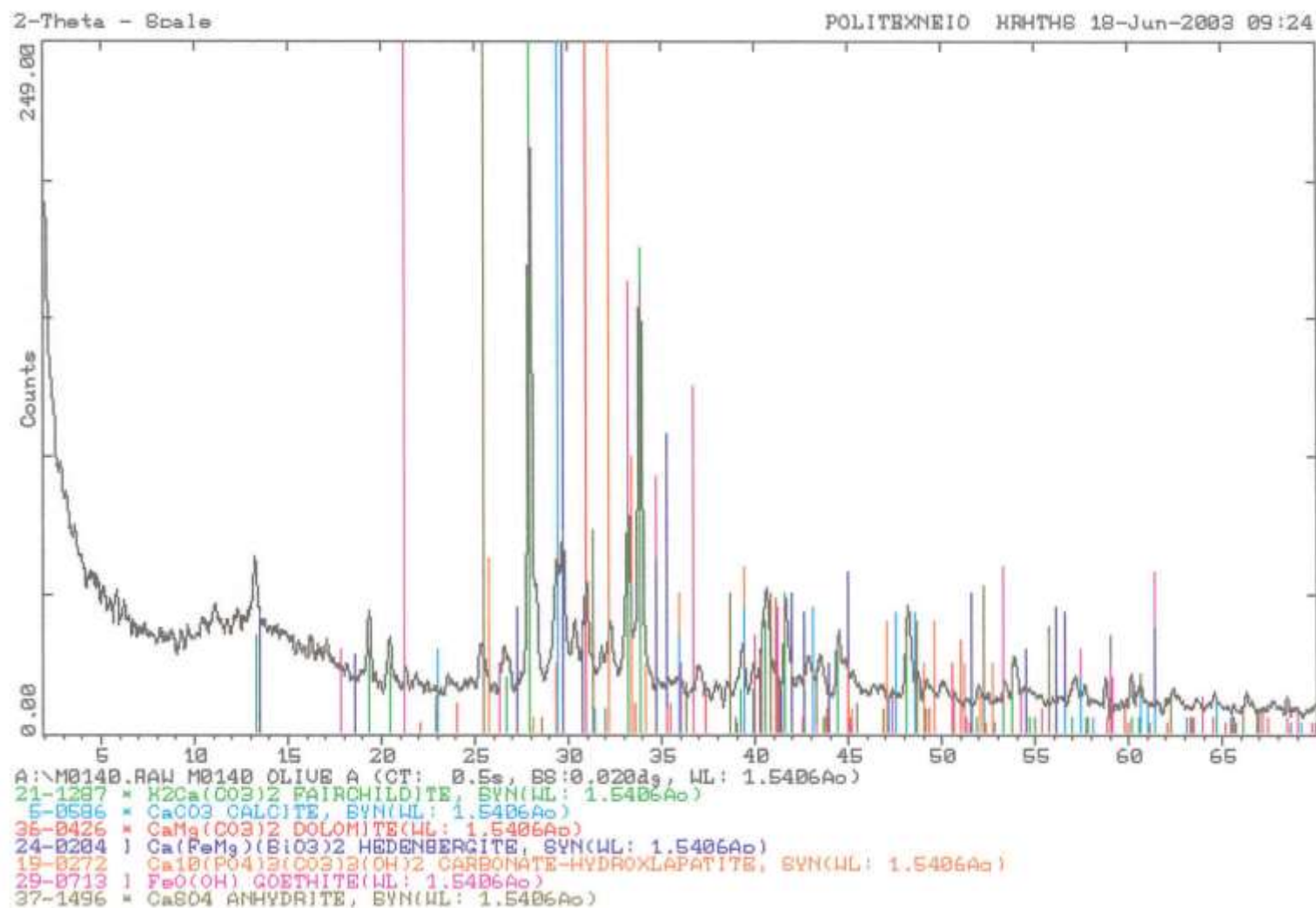
Διάγραμμα 4. XRD τέφρας, δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας



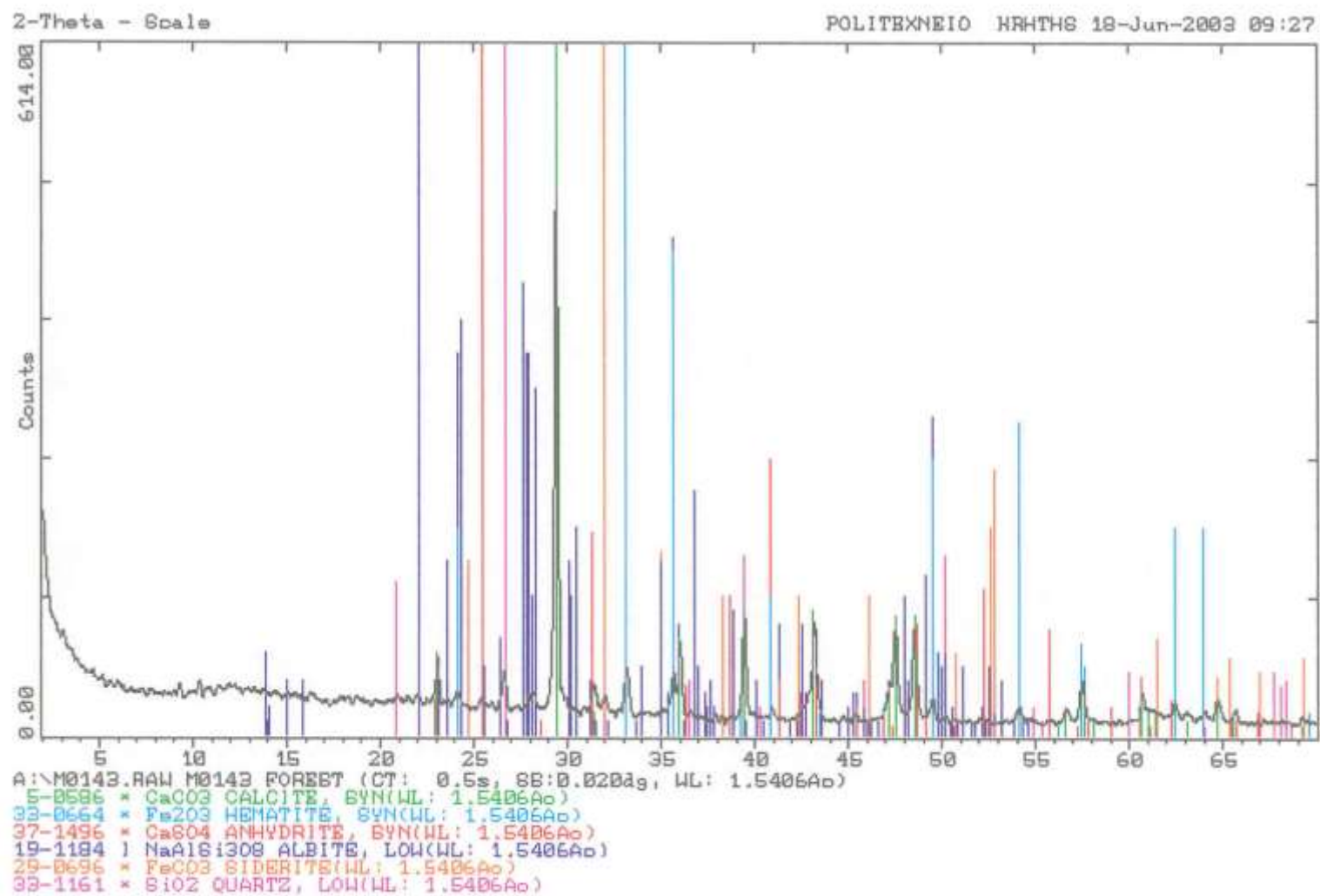
Διάγραμμα 5. XRD τέφρας, δειγμάτων Λιγνίτη Κανδάνου & Λ.Κανδάνου / Πορτοκαλιάς, Λ.Κανδάνου / Πυρηνόξυλου (σε αναλογία 90 / 10)



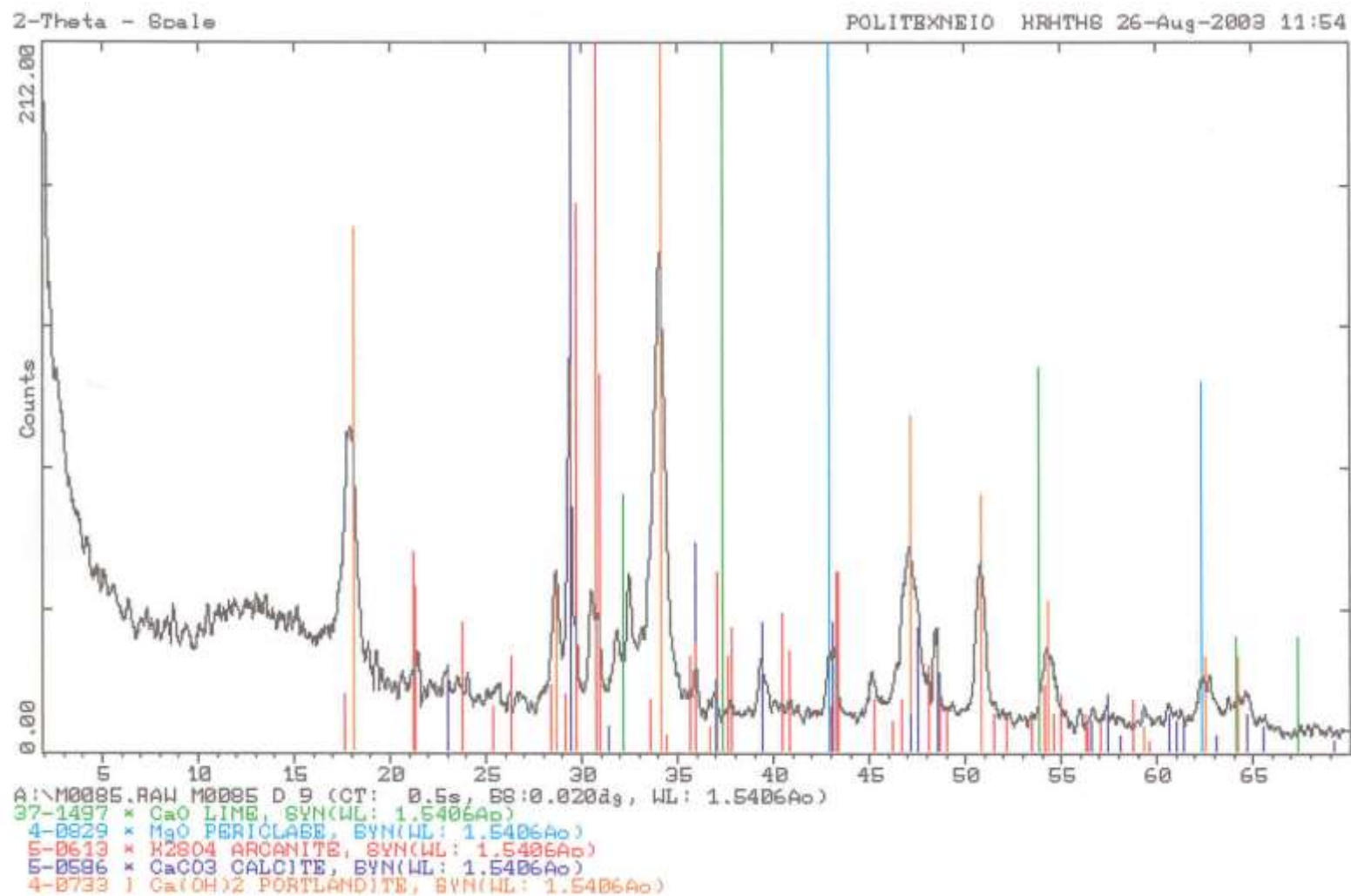
Διάγραμμα 6. XRD τέφρας, δείγματος Βαμβακιού



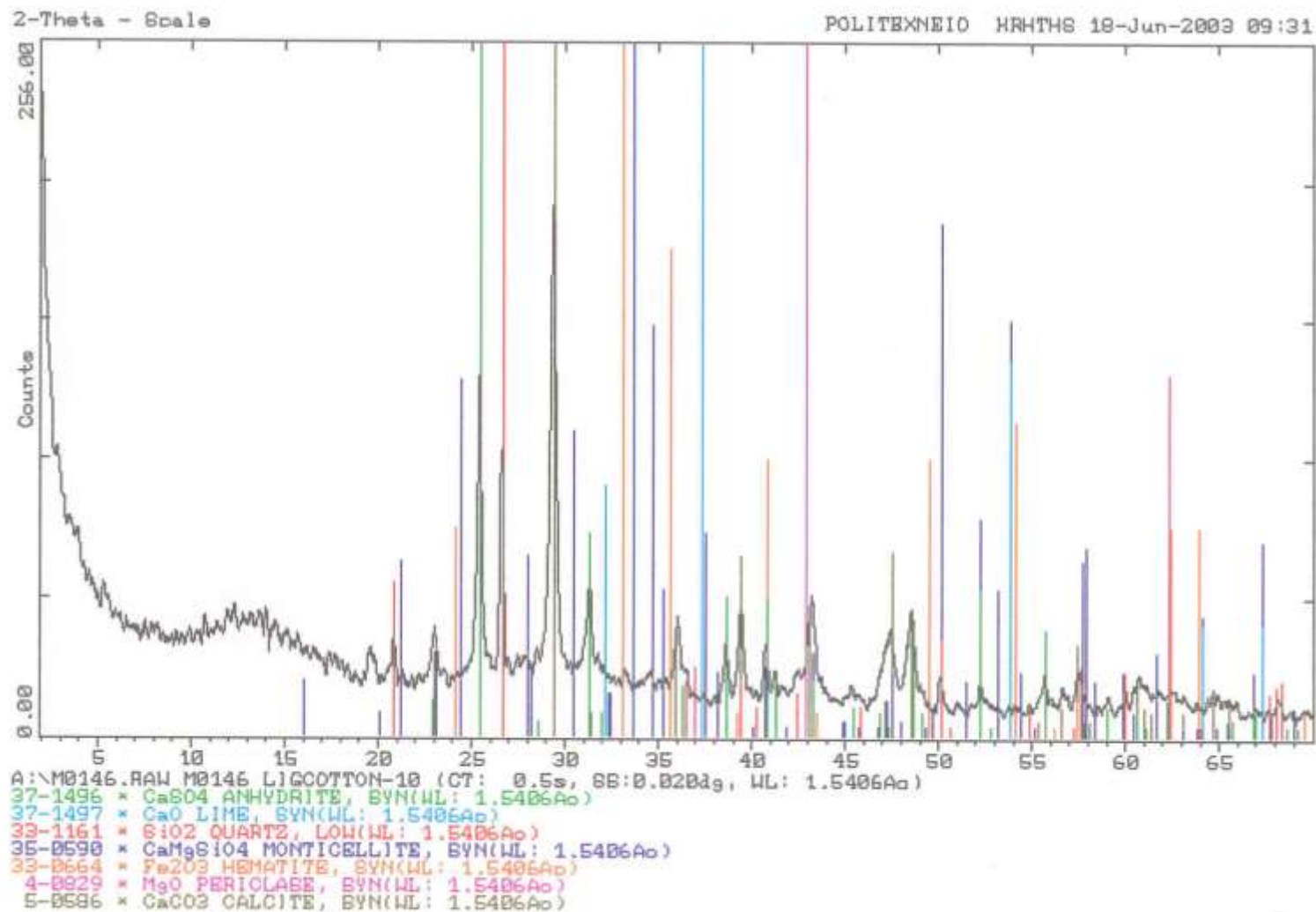
Διάγραμμα 7. XRD τέφρας, δείγματος Πυρηνόξυλου



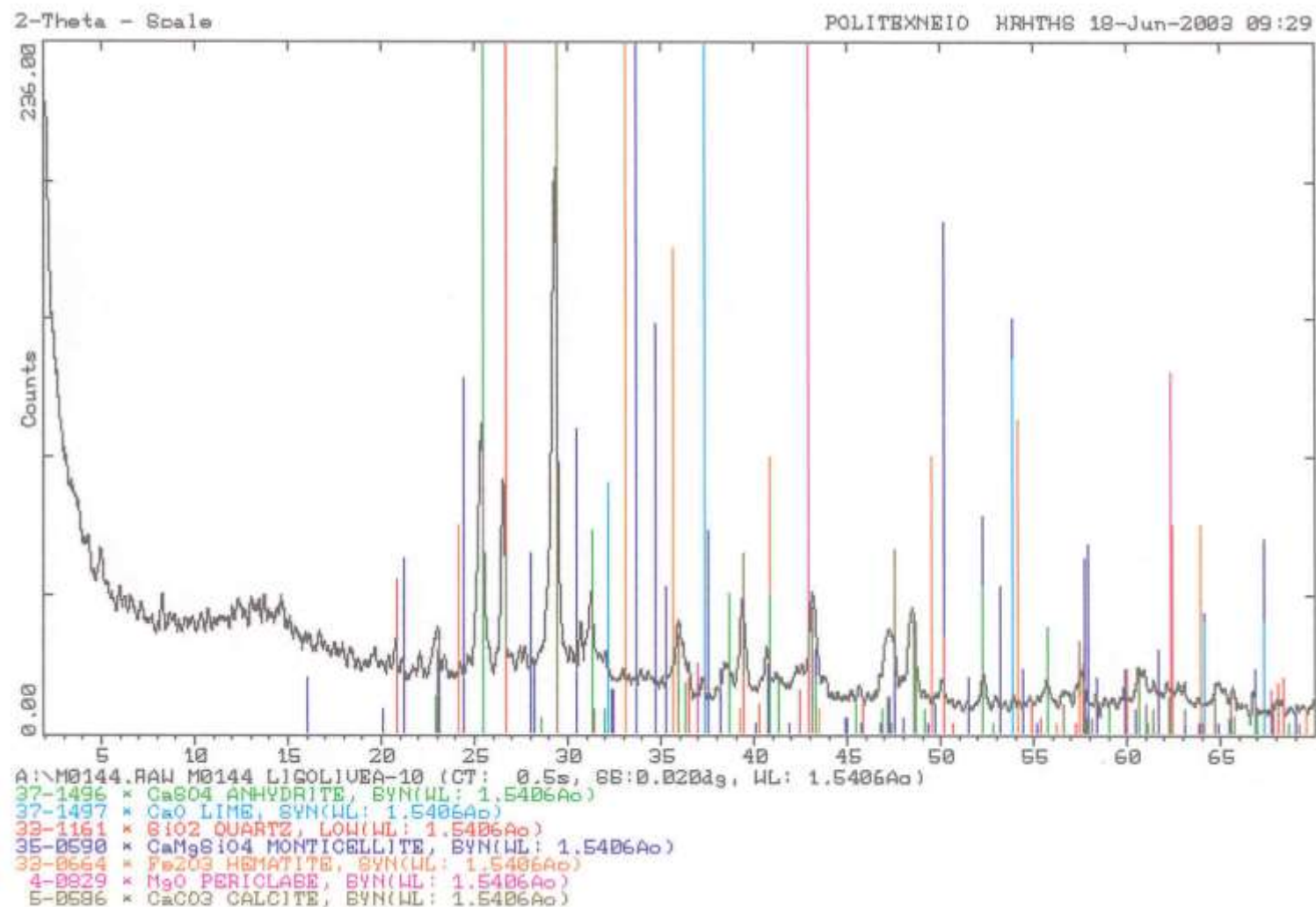
Διάγραμμα 8. XRD τέφρας, δείγματος Δασικών υπολλειμάτων



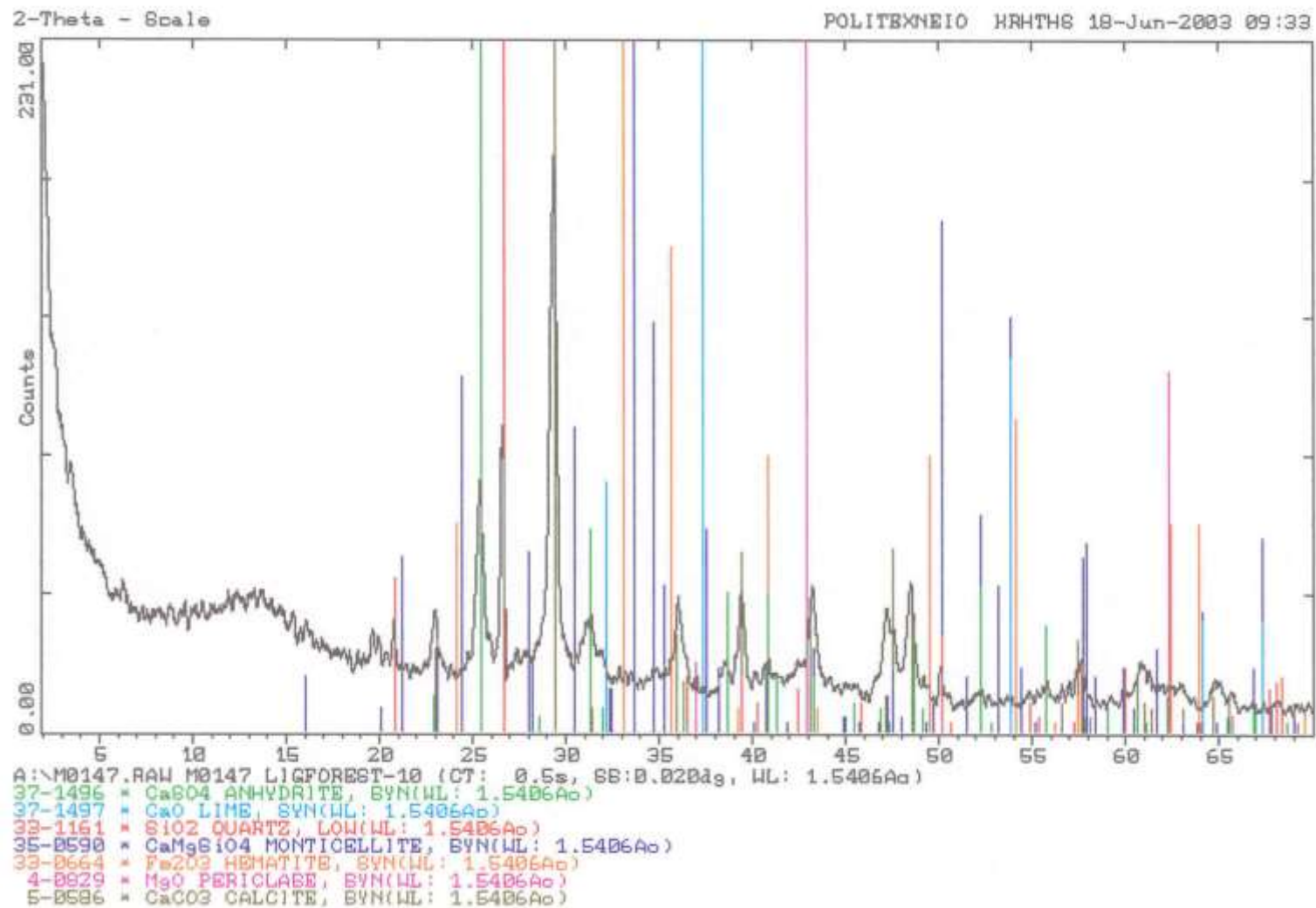
Διάγραμμα 9. XRD τέφρας, δείγματος Ξύλου Πορτοκαλιάς



Διάγραμμα 10. XRD τέφρας, δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας / Βαμβακιού (σε αναλογία 90 / 10)



Διάγραμμα 11. XRD τέφρας, δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας / Πυρηνόξυλου (σε αναλογία 90 / 10)



Διάγραμμα 12. XRD τέφρας, δείγματος Λιγνίτη Πτολεμαΐδας / Δασικών υπολλειμάτων (σε αναλογία 90 / 10)