

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
Μ.Π.Σ «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΣΕ ΕΛΑΦΗ ΑΠΟ ΑΠΟΘΕΣΗ
ΤΕΦΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝ-ΚΑΥΣΗ ΔΗΜΟΤΙΚΩΝ
ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ, ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΟΥ
ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ»**

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ
Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)
κ. ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αν. Καθηγητής
κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επικ. Καθηγήτρια

ΧΑΝΙΑ
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κ.Βάμβουκα, για την καθοδήγησή της, τις πολύτιμες συμβουλές της και τη στήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου και ιδιαίτερα για την συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα.

Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ την επίκουρη καθηγήτρια κυρία Πεντάρη Δ. και τον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Αλεβίζο Γ., για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, αλλά και για την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού τους. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους εργαστηριακούς συνεργάτες του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Δρ. Στρατάκη Α., Δρ. Κρητικάκη Α., Δρ. Σφακιωτάκη Σ. και την κυρία Saru Maria-Liliana, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την πολύτιμη βοήθειά τους στο εργαστηριακό κομμάτι της μελέτης αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που μου στάθηκαν σε όλο αυτή την διαδρομή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
2.1 Δυναμικό Αστικών Αποβλήτων για Παραγωγή Ενέργειας.....	8
2.2 Αξιοποίηση Αστικών Αποβλήτων μέσω Καύσης	16
2.3 Σύσταση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων.....	21
2.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από Απόθεση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων σε Εδάφη	23
2.5 Σταθεροποίηση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων με Φυσικές Μεθόδους	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	29
3.1 Παραγωγή Τεφρών.....	29
3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση Τεφρών και Εδάφους.....	31
3.3 Χημική Ανάλυση Τεφρών και Εδάφους.....	32
3.4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Τεφρών και Εδάφους	36
3.5 Πειραματική Διάταξη Έκπλυσης Τεφρών μέσω του Εδάφους	38
3.6 Μεθοδολογία Πειραμάτων	39
3.7 Αναλύσεις εκπλυμάτων	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	42
4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους.....	42
4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση.....	42
4.1.2 Χημική ανάλυση.....	42
4.1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες	43
4.2 Χαρακτηρισμός Τεφρών	44
4.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση.....	44
4.2.2 Χημική ανάλυση.....	46
4.2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες	50
4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρών.....	51
4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})	51
4.3.2 Ανόργανα στοιχεία	55
4.4. Αναλύσεις Υδατικών Εκσχυλισμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρών και Σταθεροποιητών	59
4.4.1 Χαρακτηρισμός σταθεροποιημένων δειγμάτων	59
4.4.2 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})	61

4.4.3 Ανόργανα στοιχεία	66
4.4.4 Χαρακτηρισμός βέλτιστων σταθεροποιημένων δειγμάτων.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	80

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή αστικών αποβλήτων και οι αρνητικές επιπτώσεις αυτών στο περιβάλλον, καθώς και η αναζήτηση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δημιουργούν την ανάγκη αξιοποίησης τους. Η τεχνολογία της καύσης χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ενέργειας από ιλύ λυμάτων και από αστικά στερεά απόβλητα. Ωστόσο, η παραγωγή τέφρας κατά την διεργασία αυτή απαιτεί σωστή διαχείριση για την αποφυγή περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται κατά την απόθεσή της στο έδαφος.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τέφρες από λυματολάσπη(ΛΛ), πυρηνόξυλο(ΠΞ), αστικά στερεά απόβλητα(ΑΣΑ) και μείγματα αυτών, έπειτα από καύση σε στερεά/ρευστοποιημένη κλίνη. Για την σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων των τεφρών κατά την έκπλυσή τους μέσω εδάφους χρησιμοποιήθηκαν ως σταθεροποιητές ιπτάμενη τέφρα ΑΗΣ Μελίτης(IT), "silica fume"(SiO₂) και τέφρα άχυρου σίτου(ΑΣ).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις των τεφρών μέσω του εδάφους και στην συνέχεια με την προσθήκη σταθεροποιητών σε διάφορες αναλογίες. Στα υδατικά εκπλύματα που προέκυψαν υπολογίστηκαν το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία και η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου, θείου και φωσφόρου.

Γενικά, παρατηρήθηκε συγκράτηση της πλειοψηφίας των στοιχείων στο δείγμα της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 με την προσθήκη των σταθεροποιητών κατά την έκπλυση από το έδαφος. Για ποσοστό 10% σταθεροποιητών καταγράφηκε μείωση του ποσοστού έκπλυσης όλων των ιχνοστοιχείων, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε το μείγμα των σταθεροποιητών σε ποσοστό 10% έκαστο, η μείωση έκπλυσης των ιχνοστοιχείων ήταν υψηλότερη. Για ποσοστό σταθεροποιητών 20%, η μείωση των ιχνοστοιχείων συνεχίστηκε έως και 100% για όλα τα ιχνοστοιχεία, εκτός του Sr, το οποίο είχε πολύ χαμηλές τιμές και του Cr, το οποίο όμως παρουσίασε ιδιαίτερη μείωση από 76% έως και 89%.

ABSTRACT

The ever-increasing production of municipal waste and its negative impacts on the environment, as well as the search for new renewable energy sources, create the need for their utilization. Combustion technology is used to recover energy from sewage sludge and municipal solid waste. However, the production of ash during this process requires proper management to avoid the environmental impacts caused upon landfilling.

In present master's thesis, ashes from sewage sludge(SS), olive kernel(OK), municipal solid waste (MSW) and mixtures of them were used, after combustion of fuels in a fixed/fluidized bed. For the stabilization of the heavy metals in the ashes during their leaching through soil, fly ash from power station Melitis(FA), "silica fume"(SiO₂), and wheat straw(WC) were used as stabilizers.

Initially, ash was leached through the soil and then stabilizers were added in various proportions. pH, electrical conductivity, major inorganic elements and trace elements, as well as the concentrations of chlorine, sulfur and phosphorus ions were measured in the leachates.

In general, the majority of the elements were stabilized in the ash sample of OK/MSW 90:10 with the addition of stabilizers during soil leaching. For a percentage of 10% of stabilizers, a decrease in the leaching rate of all trace elements was observed, while when the mixture of stabilizers was used at 10% each, the reduction in trace elements was higher. For a percentage of 20% of stabilizers, the reduction in trace elements was 100% for all trace elements except Sr, which had very low values, and Cr, which nevertheless decreased significant from 76% to 89%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα συμβάλλουν περίπου στο 80% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων εξαντλούνται πολύ γρήγορα, ενώ ταυτόχρονα η αξιοποίηση τους για παραγωγή ενέργειας συνεισφέρει σημαντικά στην εκπομπή επιβλαβών αερίων, τα οποία έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Έτσι, δημιουργείται το ενδιαφέρον για την αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εκτός από τις διάφορες φυσικές πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια, χρησιμοποιούνται και διάφοροι τύποι βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας και για την κάλυψη της παγκόσμιας ζήτησης καυσίμων. Ένα από τα είδη της βιομάζας είναι και τα αστικά απόβλητα (αστικά στερεά απόβλητα και λυματολάσπη). Με την ταχεία οικονομική ανάπτυξη και την αύξηση του πληθυσμού η παραγωγή των αστικών αποβλήτων έχει αυξηθεί σημαντικά, κάτι το οποίο έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Η αξιοποίηση της ενέργειας των αστικών αποβλήτων, αλλά και η διαχείριση του μεγάλου όγκου παραγωγής τους, γίνεται, μεταξύ άλλων, μέσω θερμικών επεξεργασιών και πιο συγκεκριμένα με την καύση, η οποία θεωρείται η πιο ελκυστική τεχνολογία. Η λειτουργία μονάδων θερμικής μετατροπής για την αξιοποίηση τους, οδηγεί στην παραγωγή τέφρας από αυτά, η οποία συμβάλλει στην ρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς η πιο κοινή μέθοδος διαχείρισης της τέφρας είναι η απόθεση της στο έδαφος.

Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της σταθεροποίησης τεφρών (από σταθερά/ρευστοποιημένη κλίνη), οι οποίες παρήχθησαν από συν-καύση αστικών αποβλήτων με αγροτικά απόβλητα (πυρηνόξυλο). Οι σταθεροποιητές (ιπτάμενη τέφρα, "silica fume", τέφρα άχυρου σίτου) προστέθηκαν σε διάφορες αναλογίες στις τέφρες κατά την έκπλυση τους από έδαφος της περιοχής Ακρωτηρίου, Χανίων. Τα πειράματα έκπλυσης πραγματοποιήθηκαν σε στήλες. Η ποσότητα του νερού ήταν αντιπροσωπευτική της μέσης ετήσιας ποσότητας βροχόπτωσης στην περιοχή των Χανίων, Κρήτης.

Μετά την συλλογή των εκπλυμάτων, ακολούθησαν μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των κύριων ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων και της περιεκτικότητας σε ιόντα χλωρίου, θείου και φωσφόρου.

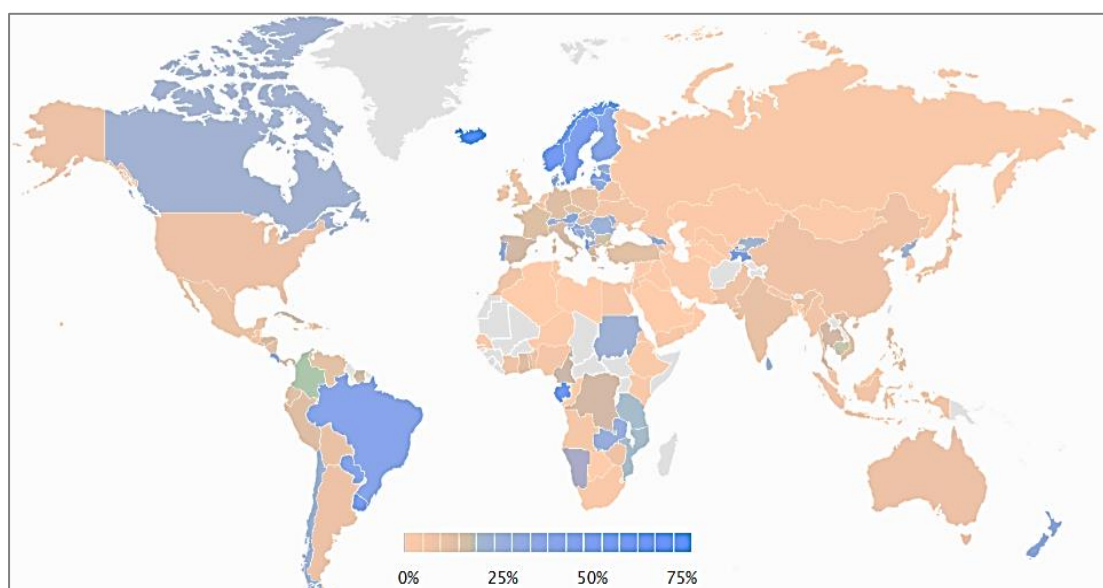
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Δυναμικό Αστικών Αποβλήτων για Παραγωγή Ενέργειας

Από την αρχαιότητα και μέχρι τώρα, τα ορυκτά καύσιμα έχουν χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματική και ιδανική πηγή ενέργειας. Όμως, τις τελευταίες δεκαετίες, η αστικοποίηση και η εκβιομηχάνιση έχουν οδηγήσει σε σημαντική κατανάλωση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο για διάφορους σκοπούς, τα οποία αποτελούν το 80% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας [2]. Η παγκόσμια ζήτηση καυσίμων θα συνεχίσει να αυξάνεται και προβλέπεται να είναι 34,90 δις βαρέλια πετρελαίου το 2030, από 29,75 δις βαρέλια το 2011. Αντίστοιχα, αυτό θα προκαλέσει ταχεία μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, τα οποία τέλη του 2011 ανερχόντουσαν σε 1653 δις βαρέλια πετρελαίου [12]. Επιπλέον, τα ορυκτά καύσιμα έχουν σαν βάση τον άνθρακα, γεγονός το οποίο προκαλεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η υποχώρηση των παγετώνων, απώλεια βιοποικιλότητας, κλιματική αλλαγή, αύξηση της στάθμης της θάλασσας κλπ., [2] καθώς και θέματα υγείας στον ανθρώπινο οργανισμό, λόγω εκπομπής μεγάλης ποσότητας αέριων ρύπων όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), διοξείδιο του αζώτου (NO_2), διοξείδιο του θείου (SO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), κ.λπ., κατά την καύση [1].

Οι αρνητικές επιπτώσεις των ορυκτών καυσίμων, η παγκόσμια κρίση αυτών, λόγω της υπερκατανάλωσης τους και η περιορισμένη πηγή που έχουν στην φύση, έχουν προκαλέσει σοβαρό παγκόσμιο ενδιαφέρον για την αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) [1]. Σύμφωνα με την έκθεση για την ενεργειακή προοπτική BP 2030, η οποία δημοσιεύεται από την BP Amoco, προβλέπει ότι το ποσοστό συμβολής των τεχνολογιών ΑΠΕ στην αύξηση της ενέργειας θα αυξηθεί από 5% σε 18% την περίοδο 2010-2030. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας (IEA) δημοσίευσε την "Παγκόσμια Ενεργειακή Προοπτική του 2015" και προέβλεψε ότι μέχρι το 2030 η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ αναμένεται να αυξηθεί σε 33% της παγκόσμιας συνολικής παραγωγής ισχύος [3]. Σύμφωνα με την «Προοπτική της Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας της Κίνας», η οποία δημοσιεύεται από τον Διεθνή Οργανισμό Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (IRENA), προβλέπεται ότι η παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ θα αντιπροσωπεύει ένα ποσοστό 16% το 2030, σε σχέση με το σημερινό 13% [3]. Με βάση την έκθεση αυτή προβλέπεται επίσης, ότι στην Κίνα

μέχρι το 2030 το ποσοστό της παραγωγής ενέργειας από ΑΠΕ θα αυξηθεί από το σημερινό 20% σε 40%, γεγονός που θα κάνει την Κίνα να γίνει η μεγαλύτερη χώρα κατανάλωσης ΑΠΕ στον κόσμο [3]. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η συμμετοχή των σύγχρονων ΑΠΕ στην συνολική τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τον κόσμο για το έτος 2016.

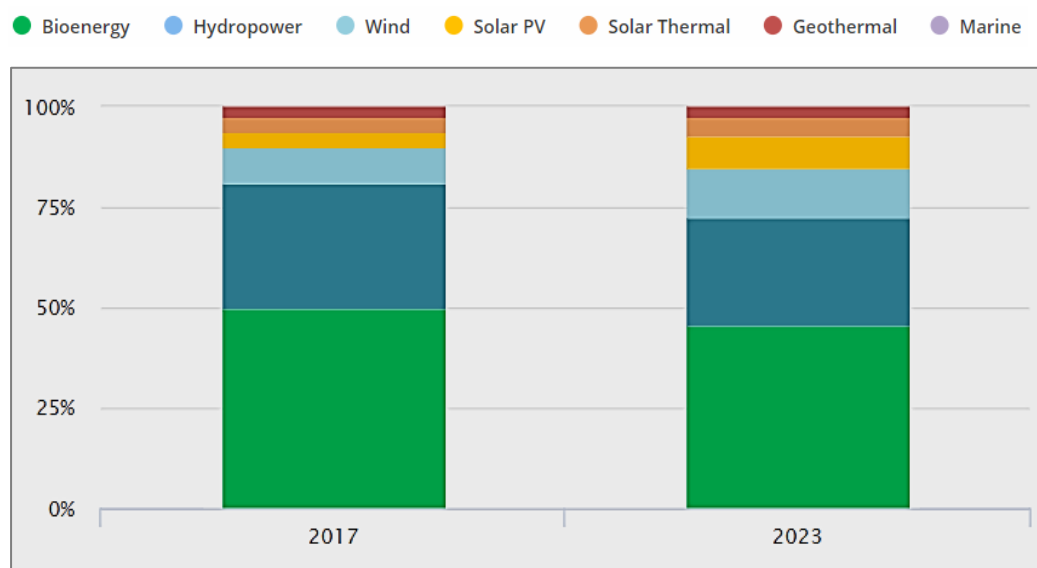


Εικόνα 2.1: Συμμετοχή των σύγχρονων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην συνολική τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τον κόσμο, 2016 [7]

Εκτός από τις διάφορες φυσικές πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια, χρησιμοποιούνται και διάφοροι τύποι βιομάζας σε διάφορους ενεργειακούς τομείς για την παραγωγή ενέργειας, είτε άμεσα για τη παραγωγή θερμότητας μέσω της καύσης, είτε έμμεσα αφού μετατραπεί σε διάφορες μορφές βιοκαυσίμων. Η μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια φαίνεται να είναι μια από τις πιο αποδοτικές και αποτελεσματικές λύσεις στην αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας και τα προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση των ορυκτών καυσίμων [1,4]. Η βιομάζα είναι, με μεγάλη διαφορά, η σημαντικότερη πηγή ανανεώσιμων, αντιπροσωπεύοντας συνολικά το 14.1% της συνολικής τελικής κατανάλωσης ενέργειας, καθώς οι ανανεώσιμες στο σύνολό τους αντιπροσωπεύουν το 18.2% αντίστοιχα [5]. Οι βασικές διαδικασίες, που σχετίζονται με τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια, είναι οι

διεργασίες καύσης (άμεση καύση βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αερίου και ατμού), οι θερμοχημικές διεργασίες (μετασχηματισμός της βιομάζας σε προϊόν υψηλότερης αξίας με υψηλότερη πυκνότητα και θερμική ισχύ) και οι βιοχημικές διεργασίες, όπως η αναερόβια χώνευση [6]. Οι κύριες μορφές ενέργειας που παράγονται από τη βιομάζα είναι η θερμότητα και ο ατμός, τα αέρια βιοκαύσιμα (βιοαέριο), τα υγρά βιοκαύσιμα (βιοιθανόλη και βιοντίζελ) και η ηλεκτρική ενέργεια [6]. Τα βασικά πλεονεκτήματα των βιοκαυσίμων έναντι των ορυκτών καυσίμων είναι α) η “ομαλότερη” εξαγωγή τους, από τις διάφορες μορφές βιομάζας, β) είναι ευρέως καταναεμημένα, γ) η καύση τους στηρίζεται στον κύκλο του διοξειδίου του άνθρακα και δ) τα περισσότερα ήδη βιομάζας είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον [2].

Η συνολική παροχή πρωτογενούς ενέργειας που λαμβάνεται από τη βιομάζα έφτασε περίπου το 57 EJ το 2013, εκ των οποίων το 60% προέρχεται από συμβατική βιομάζα και το υπόλοιπο από τη σύγχρονη βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των στερεών, αερίων και υγρών καυσίμων [4]. Η παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα αυξήθηκε από 5 σε 88 GW και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα ανήλθε σε 400 TW το έτος αυτό [4]. Αύξηση, επίσης, παρουσίασε και η ζήτηση για σύγχρονη βιομάζα στην παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων (REN21, 2014). Το 2023, η βιοενέργεια θα παραμείνει η κυρίαρχη πηγή ΑΠΕ, αν και το μερίδιο της συνολικής ανανεώσιμης ενέργειας μειώνεται από 50% το 2017 σε 46%, καθώς η επέκταση τόσο της ηλιακής φωτοβολταϊκής ενέργειας, όσο και του ανέμου, επιταχύνεται στον τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας (Διάγραμμα 2.1).



Διάγραμμα 2.1: Ανανεώσιμη κατανάλωση ενέργειας ανά τεχνολογία, 2017-23 [7]

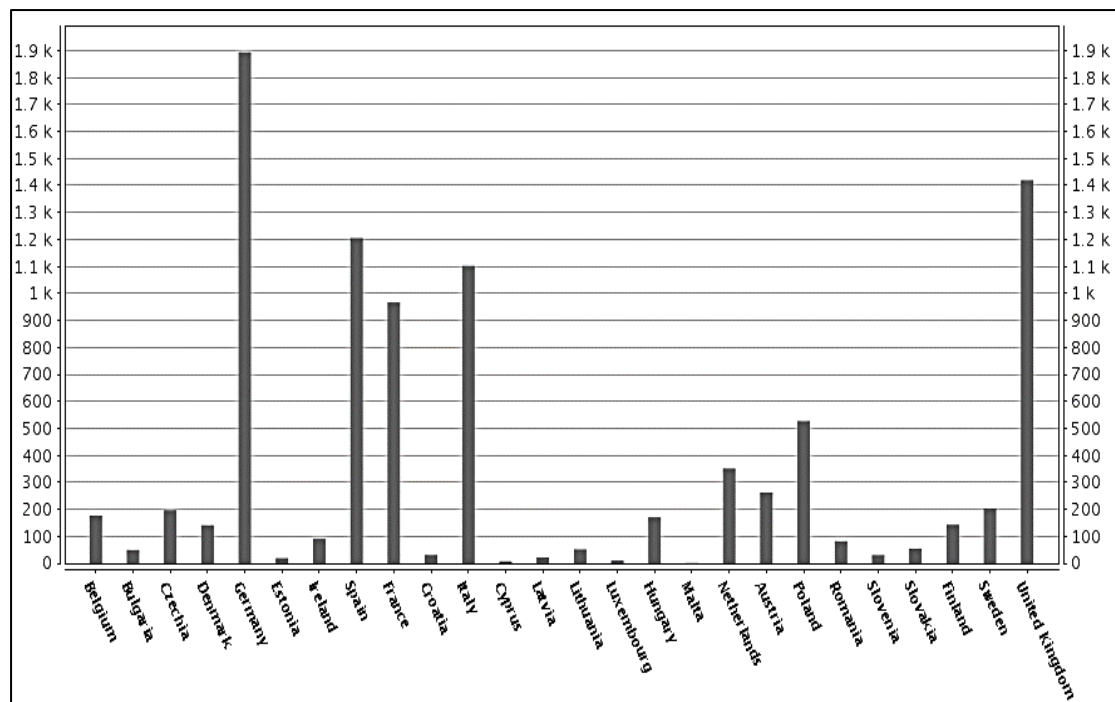
Η βιομάζα μπορεί να ληφθεί, μεταξύ άλλων, από επιλεγμένα αστικά απόβλητα, τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτή των στερεών και αυτή των υγρών αποβλήτων. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές, ενώ τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. [9]

Η αστικοποίηση, η αύξηση του πληθυσμού και η οικονομική ανάπτυξη συμβάλλουν στην παραγωγή αποβλήτων. Αυτή η τάση είναι ιδιαίτερα έντονη στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου επιπλέον 2,1 δισεκατομμύρια άνθρωποι αναμένεται να ζουν στις πόλεις έως το 2030 (Ηνωμένα Έθνη 2012). Αυτές οι πόλεις παράγουν δισεκατομμύρια τόνους αποβλήτων κάθε χρόνο [10,11].

Η επεξεργασία των αστικών αυτών λυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την παγκόσμια παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος καθαρισμού λυμάτων. Στον Πίνακα 2.1 συνοψίζεται η παραγωγή ιλύος ορισμένων τυπικών χωρών. Στην Κίνα, το 2010 έχουν παραχθεί περίπου 20.76 εκατομμύρια τόνοι ιλύος, ποσό το οποίο αναμένεται να είναι πολύ υψηλότερο, σύμφωνα με το 12ο πενταετές σχέδιο κατασκευής των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων και ανακύκλωσης αστικών λυμάτων της Κίνας. Στις ΗΠΑ παράγονται περίπου 7,18 εκατομμύρια τόνοι αστικής λυματολάσπης ετησίως (NEBRA 2007). Το ποσό της παραγωγής ιλύος στην ΕΕ των 27 εκτιμήθηκε σε 11,5 εκ. τόνους ξηρών στερεών για το 2010 και αναμένεται να αυξηθεί σε 13.0 εκ. τόνους το 2020 [13]. Στο Διάγραμμα 2.2 παρουσιάζεται η συνολική παραγωγή λυματολάσπης σε διάφορες χώρες της ΕΕ για το έτος 2010, με τις παραγωγές της Γερμανίας και του Ηνωμένου Βασιλείου να είναι οι μεγαλύτερες μεταξύ των χωρών αυτών. Στην Ελλάδα έχει υπολογιστεί ότι παράγονται περίπου 7.000 - 8.000 τόνοι ιλύος ανά έτος, με πρόβλεψη για τάσεις αύξησης τα επόμενα έτη [14].

Η ανάκτηση ενέργειας από ιλύ καθαρισμού λυμάτων με την εφαρμογή ορισμένων τεχνολογιών είναι πολλά υποσχόμενη με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένες ασιατικές χώρες και έδειξε ότι το ενεργειακό δυναμικό αυτών, για το έτος 2010, ήταν 102, 200, 0.35 και 7.8PJ για την Κίνα, την Ινδία, τη Σρι Λάνκα και την Ταϊλάνδη, αντίστοιχα [12].

Τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) αποτελούν σημαντική πηγή βιομάζας. Σε σύγκριση με άλλες πηγές βιομάζας, τα ΑΣΑ έχουν άμεσο πλεονέκτημα ως πρώτη ύλη, καθώς συλλέγονται ήδη σε τοποθεσίες σε όλη τη χώρα και διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής [12].

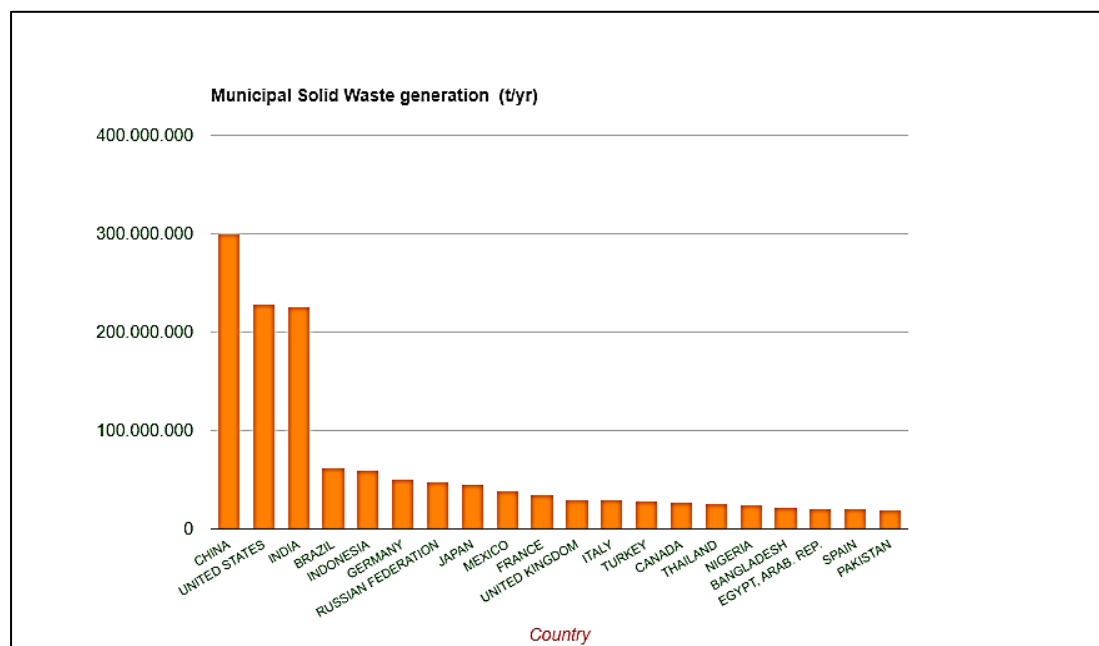


Διάγραμμα 2.2: Συνολική παραγωγή λυματολάσπης σε χώρες της ΕΕ για το έτος 2015 (χιλιάδες τόνοι) [34]

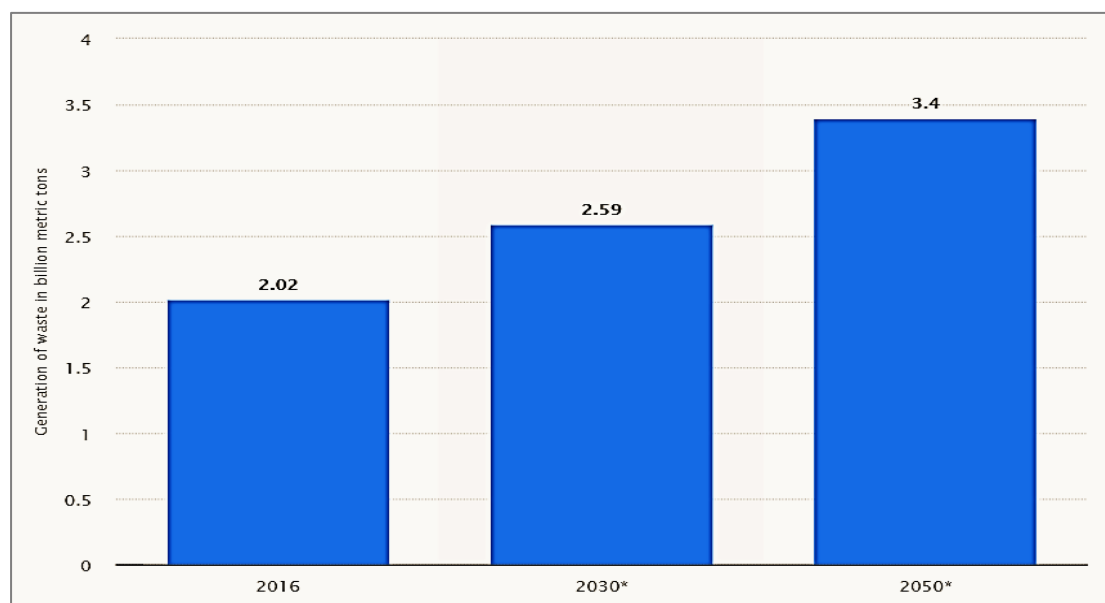
Πίνακας 2.1: Παραγωγή υλός ορισμένων τυπικών χωρών ($\times 10^6$ kg / έτος) [12]

Countries(regions)/years	2005	2010	2020
United Kingdom (UK)	1.545(2006)	1.640	1.640
EU-27 total	10.135(2006)	11.564	13.047
Japan	2.227	2.300	-
United States	7.600	8.100	-
China mainland	2.104	4.150	6.457(2015)

Το 2025 η παγκόσμια παραγωγή στερεών αποβλήτων αναμένεται να φτάσει πάνω από 2,2 δισεκατομμύρια τόνους (1,42 κιλά ανά άτομο την ημέρα), από 1,3 δισεκατομμύρια τόνους (1,2 κιλά ανά άτομο ανά ημέρα) το 2012 [15]. Στο Διάγραμμα 2.3 αποτυπώνεται η παραγωγή δημοτικών στερεών αποβλήτων των 20 πρώτων χωρών κατά αύξουσα σειρά, όσον αφορά την ποσότητα των ΑΣΑ ανά έτος και στο Διάγραμμα 2.4 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή ΑΣΑ για το έτος 2016, καθώς δύο προβλέψεις για τα έτη 2030 και 2050.

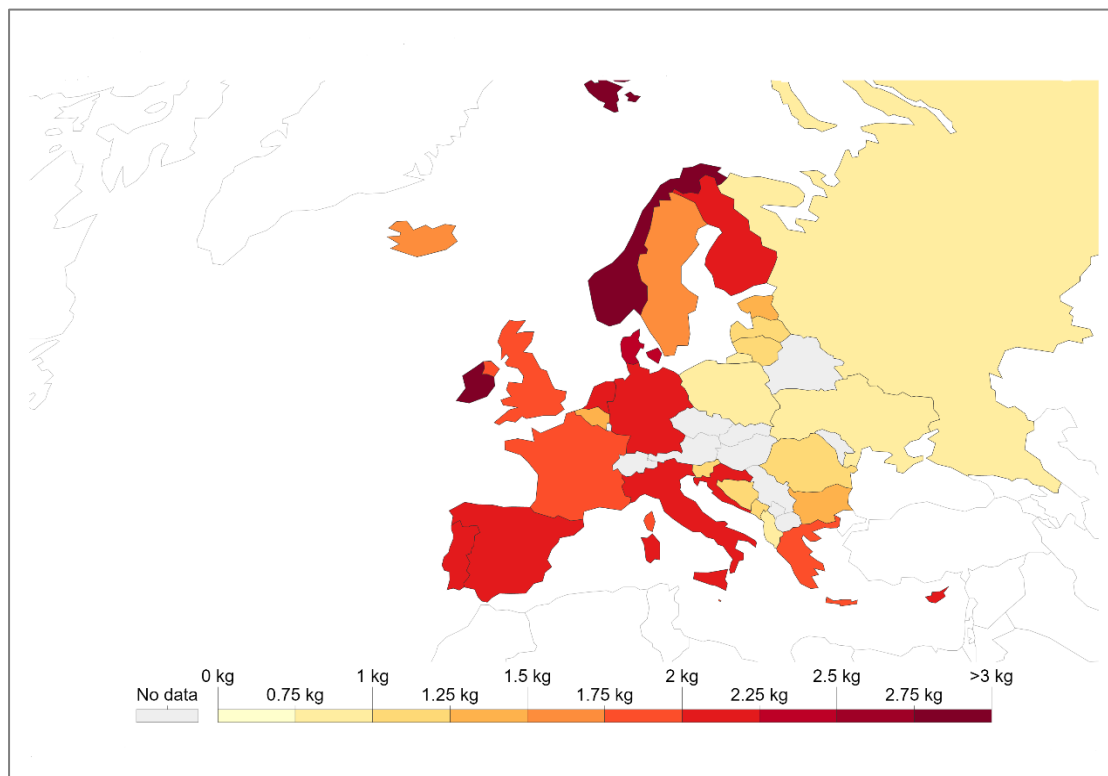


Διάγραμμα 2.3: Παραγωγή ΑΣΑ (t/yr) [16]



Διάγραμμα 2.4: Παγκόσμια παραγωγή ΑΣΑ για το έτος 2016 και προβλέψεις για τα έτη 2030 και 2050 σε billion metric tones [11]

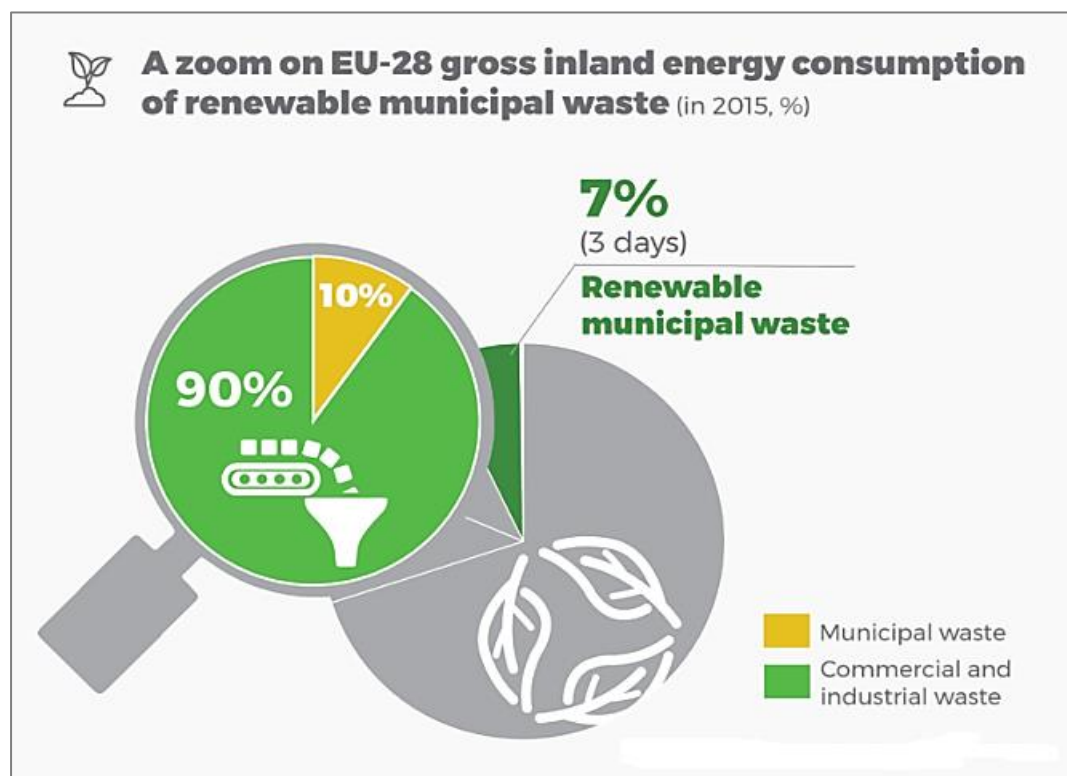
Το 2013, τα μέλη της ΕΕ-27 με πληθυσμό 502,16 εκ. παρήγαγαν περισσότερα από 241 εκ. τόνους ΑΣΑ, ποσό υψηλότερο κατά 7,1% σε σύγκριση με το 1995 [17]. Το 1997 η παραγωγή ΑΣΑ στην Ελλάδα ήταν περίπου 3,9 εκ. τόνοι ανά έτος, ενώ το 2011 αυξήθηκε σε 5,5 εκ. τόνους ανά έτος, με μέση παραγωγή ανά κάτοικο να ανέρχεται στα 490 κιλά ανά έτος. [18]. Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται η παραγωγή δημοτικών στερεών αποβλήτων ανά κάτοικο ανά ημέρα για τις χώρες της Ευρωπαϊκής ένωσης το 2010.



Εικόνα 2.2: Παραγωγή ΑΣΑ ανά κάτοικο σε kg/d για το έτος 2010 [19]

Περίπου το 50% των συστατικών από τα ΑΣΑ είναι υλικά που μπορούν να καούν. Η θερμογόνο δύναμη των ΑΣΑ μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη σύνθεσή τους και ανάλογα με τις κοινωνικές συνήθειες και την οικονομία της περιοχής από την οποία συλλέγονται. Ο μέσος όρος της χαμηλότερης τιμής θερμογόνου δύναμης είναι περίπου 8 MJ/kg. Με βάση την προηγούμενη έρευνα που αναφέρθηκε για τα λύματα, προβλέπεται ότι το ενεργειακό δυναμικό των ΑΣΑ ήταν 91, 219, 47, 4,8 και 21,3 PJ για την Κίνα, την Ινδία, τις Φιλιππίνες, τη Σρι Λάνκα και την Ταϊλάνδη το 2010, αντίστοιχα [12]. Στην Ευρώπη, η βιομάζα όλων των τύπων παρήγαγε ενέργεια που ισοδυναμούσε με 136.204 Ktoe το 2015. Συγκριτικά, αυτό σημαίνει ότι η βιομάζα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας τείνει να ξεπεράσει την ευρωπαϊκή

παραγωγή άνθρακα την ίδια περίοδο. Γενικά, περισσότερο από το 70% της βιομάζας που καταναλώνεται στην Ευρώπη αποτελείται από στερεά βιομάζα, το οποίο είναι, κατά κύριο λόγο, δασικά υπολείμματα και σε περιορισμένο βαθμό γεωργικά υποπροϊόντα (π.χ. υποπροϊόντα της ξυλείας, ξυλεία από δασοκομία κτλ.). Τα αποθέματα βιοαερίου και βιοκαυσίμων αντιπροσωπεύουν το 11% της ακαθάριστης εγχώριας ενεργειακής κατανάλωσης βιομάζας. Τέλος, τα αστικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται για ενεργειακούς σκοπούς είναι ο τέταρτος κύριος τύπος βιομάζας για ενέργεια, φθάνοντας το 7% (Εικόνα 2.3) το 2015 [8].



Εικόνα 2.3: Κατανάλωση δημοτικών αποβλήτων στην ΕΕ-28 το έτος 2015 [8]

2.2 Αξιοποίηση Αστικών Αποβλήτων μέσω Καύσης

Με την ταχεία ανάπτυξη του πληθυσμού, της οικονομίας και το γρήγορο ρυθμό αστικοποίησης, δημιουργούνται σοβαρές προκλήσεις για μια βιώσιμη ανάπτυξη. Από τη μια πλευρά, η αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας και η ανάγκη αντιμετώπισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την χρήση των ορυκτών καυσίμων, οδήγησε στην ανάγκη για αναζήτηση νέων καυσίμων και πηγών ενέργειας και την εφαρμογή καθαρών και ανανεώσιμων τεχνολογιών. Από την άλλη πλευρά, ο αυξανόμενος όγκος αστικών αποβλήτων απαιτεί όχι μόνο κατάλληλη πολιτική, αλλά και καλύτερη τεχνολογία για την επεξεργασία αυτών και την ασφαλή διαχείρισή τους [20].

Η υγειονομική ταφή είναι η συνηθέστερη διαδικασία απόθεσης των δημοτικών αποβλήτων στον κόσμο, πιθανόν επειδή είναι πιο οικονομική και δεν απαιτεί εξειδικευμένους χειριστές [21]. Παρόλο που η υγειονομική ταφή είναι χαμηλού κόστους, δημιουργεί σοβαρές απειλές για το περιβάλλον, εξαιτίας της παρουσίας επιβλαβών ουσιών όπως παθογόνα, φαρμακευτικά προϊόντα, ορμόνες, βαριά μέταλλα και ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους. Έτσι, σε συνδυασμό με τους αυστηρούς κανονισμούς για τους χώρους υγειονομικής ταφής (XYTA) και την έλλειψη νέων χώρων για την διάθεση των αποβλήτων, καθιστούν αυτό το είδος διαχείρισης μη βιώσιμο [20,21].

Η θερμοχημική μετατροπή δημοτικών αποβλήτων σε ενέργεια και καύσιμα θεωρείται ως μία από τις πιο ελκυστικές τεχνολογίες για την αντιμετώπιση της αυξανόμενης ποσότητας τους. Οι τεχνολογίες αυτές είναι η καύση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η αναερόβια χώνευση. Οι θερμικές διαδικασίες προσφέρουν όχι μόνο μαζική μείωση όγκου, αλλά και αποτελεσματική καταστροφή παθογόνων παραγόντων και τη δυνατότητα αξιοποίησης του πλούσιου ενεργειακού περιεχομένου των αστικών αποβλήτων. Οι θερμικές διεργασίες των στερεών καυσίμων δεν είναι μια νέα τεχνολογία. Αρχικά, η διαδικασία αυτή αναπτύχθηκε για τους άνθρακες υψηλής τάξης με υψηλή θερμική αξία, χαμηλή υγρασία και χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές ύλες. Παρόμοιες διαδικασίες προσαρμοσμένες στα καύσιμα χαμηλότερης τάξης, όπως η βιομάζα και ο λιγνίτης, έχουν επίσης αναπτυχθεί και πολλές από αυτές έχουν ήδη φθάσει στο στάδιο της εμπορευματοποίησης [20].

Ανάμεσα σε όλες τις τεχνολογίες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια ή καύσιμα, η καύση εξακολουθεί να παραμένει η κυρίαρχη και πιο ελκυστική τεχνολογία. Περισσότερο από 95% όλης της ενέργειας από

βιομάζα σήμερα, προέρχεται από την άμεση καύση της [9]. Η καύση βιομάζας παράγει θερμά αέρια σε θερμοκρασίες γύρω στους 800-1000°C. Είναι δυνατόν να καεί οποιοσδήποτε τύπος βιομάζας, αλλά πρακτικά η καύση είναι εφικτή μόνο σε βιομάζα με περιεχόμενη υγρασία κάτω από 50%, πάνω από την οποία απαιτείται αποξήρανση. Τα βασικά προϊόντα της πλήρους καύσης είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) [22].

Η καύση των αστικών αποβλήτων, πέρα από την αυτοτελή καύση τους, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνδυασμό και με άλλα βιομαζικά υλικά σαν συν-καύση. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι μείγμα ΑΣΑ και λυματολάσπης ή ένα από αυτά με αγροτικά ή δασικά υπολείμματα. Με την διεργασία της συν-καύσης μπορούν να επιτευχθούν θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά στο κόστος, στην αποδοτικότητα και στο ύψος των εκπομπών [9,26].

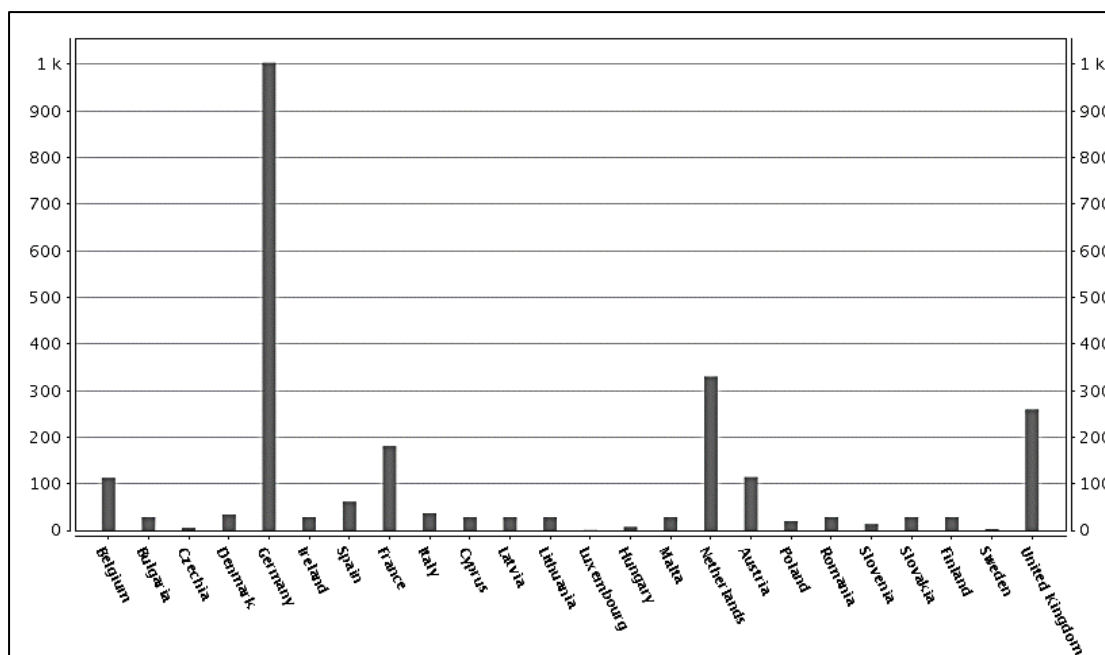
Τα συστήματα καύσης που χρησιμοποιούνται για την ενεργειακή αξιοποίηση των βιομαζικών υλικών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η μια κατηγορία περιλαμβάνει τα οικιακά και μικρά εμπορικά συστήματα και η δεύτερη τα βιομηχανικά συστήματα.

Στα οικιακά συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως κομμάτια ξύλου και κούτσουρα σαν καύσιμα βιομάζας. Διάφορα τέτοια συστήματα, τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα, είναι οι εστίες καύσης ξύλου, οι εστίες αποθήκευσης θερμότητας, οι λέβητες για ξύλινους κορμούς, οι καυστήρες και εστίες για συσσωματώματα ξύλου και οι συσκευές για καύση θρυμμάτων ξύλου.

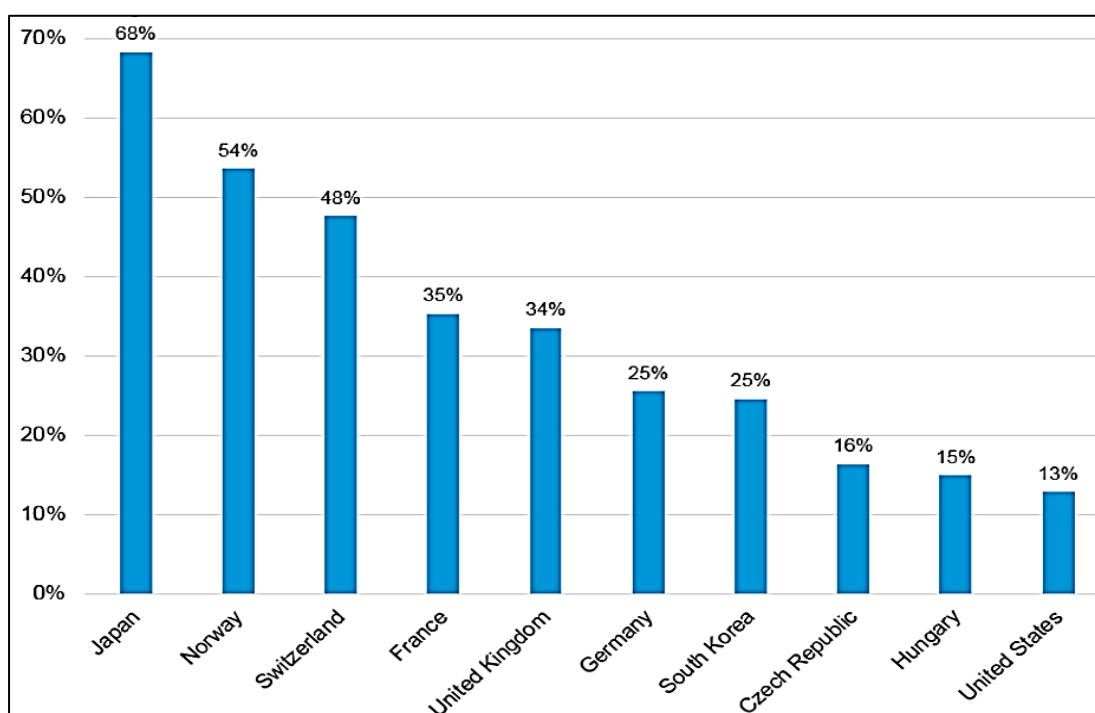
Στην κατηγορία των βιομηχανικών συστημάτων, οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που χρησιμοποιούνται είναι η καύση σε εστίες με εσχάρες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε συστήματα καύσης σκόνης. Οι κλίβανοι εσχάρας περιλαμβάνουν διάφορες τεχνολογίες όπως, την σταθερής εσχάρας, κινητής εσχάρας και καυστήρες τύπου πούρου. Οι κλίβανοι εσχάρας είναι κατάλληλοι για καύσιμα βιομάζας με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, μεγάλο εύρος μεγεθών σωματιδίων και υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη. Τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης χωρίζονται σε τεχνολογίες ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων και σε ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Τα πλεονεκτήματα αυτών των καυστήρων είναι ότι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων και την περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιούνται μείγματα διαφόρων ειδών βιομάζας ή να γίνεται συν-καύση αυτών. Η καύση σκόνης είναι λιγότερο διαδεδομένη τεχνολογία για την καύση

βιομάζας, καθώς απαιτείται κονιοποίηση του καυσίμου σε εξαιρετικά χαμηλή κοκκομετρία, γεγονός που την καθιστά μη οικονομική. Τεχνολογίες τέτοιου τύπου καύσης είναι τα συστήματα με εστίες διασποράς και τα συστήματα κυκλωνικών καυστήρων [9].

Στην Ιαπωνία, περίπου το 70% της παραγόμενης ιλύος αξιοποιείται με την τεχνολογία της καύσης. Ένας τυπικός καυστήρας με χωρητικότητα 100 τόνων ανά ημέρα, η οποία είναι η μέση χωρητικότητα στην Ιαπωνία, καταναλώνει 350kW κατά τη σταθερή λειτουργία του [23]. Στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη, πάνω από το 40% της λυματολάσπης διαχειρίζεται μέσω ΧΥΤΑ και αποτέφρωσης (US EPA, 2012, ΕΟΧ, 2012). Το 2016, 71 σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής των ΗΠΑ παρήγαγαν περίπου 14 δισεκ. κιλοβατώρες ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση περίπου 30 εκ. τόνων ΑΣΑ [25]. Το 2015, οι Ευρωπαίοι αντιμετώπισαν συνολικά 235,4 εκατομμύρια τόνους αστικών αποβλήτων, εκ των οποίων το 23% μεταφέρθηκε σε μονάδες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα (54 εκατομμύρια τόνοι) [8]. Στο Διάγραμμα 2.5 παρουσιάζονται τα ποσοστά λυματολάσπης που αξιοποιούνται μέσω καύσης στις χώρες της ΕΕ για το 2010 και στο Διάγραμμα 2.6 τα ποσοστά των ΑΣΑ που καίγονται για την παραγωγή ενέργειας σε διάφορες χώρες. Στην Κίνα, περίπου το 65% της ιλύος και το 88% των ΑΣΑ διαχειρίστηκαν μέσω ΧΥΤΑ και την διαδικασία της αποτέφρωσης το 2012 (Ministry of Environmental Protection of China (2013); National Bureau of Statistic of China (2013)).



Διάγραμμα 2.5: Ποσοστό καύσης λυματολάσπης στην ΕΕ για το έτος 2010 (χιλιάδες τόνοι) [34]



Διάγραμμα 2.6: Ποσοστό καύσης ΑΣΑ σε επιλεγμένες χώρες για το 2015 και 2016 [25]

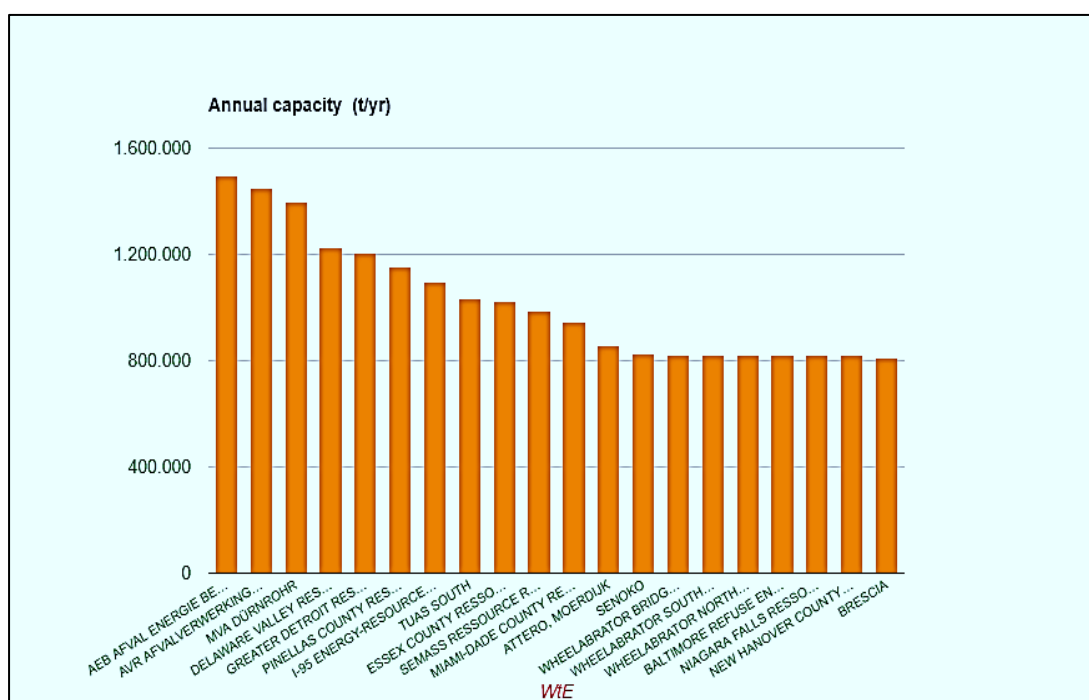
Μέχρι το 2015, υπήρχαν 1179 μονάδες καύσης ΑΣΑ σε όλο τον κόσμο, με συνολική χωρητικότητα μεγαλύτερη από 700.000 τόνους ανά ημέρα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Αριθμός μονάδων καύσης ΑΣΑ ανά τον κόσμο [24]

Region	Number		Total capacity (Mg/d)	Average capacity (Mg/d)		Amount of MSW incineration (10 ³ Mg/a)	Utilization rate (%)
	Plants	Incinerators		Plant	Incinerator		
China (2015)	268	552	231,600	864	420	61,755	80
EU (2012)	469	917	207,104	442	226	59,023	85
Germany	79	192	52,554	665	274	17,192	98
France	127	248	45,334	357	183	11,951	79
Netherlands	13	42	18,660	1435	444	4515	73
Italy	52	97	17,825	343	184	5529	93
Sweden	34	67	14,477	426	216	2233	46
Denmark	29	64	10,900	376	170	2307	63
U.S. (2014)	80	210	88,765	1110	423	29,665	100
Japan (2013)	234	551	92,203	394	167	33,729	110
South Korea (2013)	39	72	13,580	348	189	4475	99
Taiwan area (2006)	24	62	24,650	1027	398	4036	49
Other regions (2013)	65	144	49,903	768	347	—	—
Total	1179	2508	707,805	600	282	—	—

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 2.2, γίνεται πιο κατανοητή η κατάσταση αξιοποίησης των ΑΣΑ, μέσω της διεργασίας της καύσης σε όλο τον κόσμο. Οι περισσότερες εγκαταστάσεις βρίσκονται στην ΕΕ, τις ΗΠΑ και την ανατολική Ασία. Άλλες περιοχές, όπως η Αφρική, χρησιμοποιούν σπάνια επεξεργασία των ΑΣΑ μέσω καύσης. Χώρες στη δυτική και τη βόρεια Ευρώπη, οι οποίες έχουν ανεπτυγμένες οικονομίες, έχουν μεγαλύτερη ικανότητα εφαρμογής μονάδων καύσης σε σχέση με άλλες ευρωπαϊκές χώρες [24].

Στο Διάγραμμα 2.7 αναγράφονται οι 20 μεγαλύτερες μονάδες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα στον κόσμο, με βάση το δυναμικό χωρητικότητας ανά έτος.



Διάγραμμα 2.7: Ετήσια χωρητικότητα σε μονάδες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα [16]

2.3 Σύσταση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων

Με την καύση των αστικών αποβλήτων ανάλογα με την τεχνολογία που εφαρμόζεται, υπάρχουν τρία είδη παραγόμενων κλασμάτων τέφρας, η τέφρα πυθμένα, η ιπτάμενη τέφρα κυκλώνα και η ιπτάμενη τέφρα φίλτρου.

Τα κύρια στοιχεία που περιέχονται στην τέφρα είναι: Ca, Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, S και P. Τα πιο πτητικά συστατικά περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα με τη μορφή οξειδίων και αλάτων. Στην τέφρα επίσης περιέχονται ιχνοστοιχεία όπως, Cr, Sr, Co, Cu, Zn, Mn, As, Ni, Pb, Cd και Hg.

Η σύσταση της τέφρας κατά κύριο λόγο επηρεάζεται από την πηγή προέλευσης της βιομάζας. Στοιχεία που δείχνουν να επηρεάζουν τη σύνθεση της τέφρας των αστικών αποβλήτων είναι οι καταναλωτικές συνήθειες των ανθρώπων, οι συνθήκες καύσης της πρώτης ύλης και το κλάσμα τέφρας [27]. Τέλος, η σύσταση των τεφρών κατέχει καθοριστικό ρόλο για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας αξιοποίησης των δημοτικών αποβλήτων, αλλά και για τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για την αποφυγή σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, και επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία [22].

Τα κύρια ανόργανα συστατικά της τέφρας που παράχθηκαν μετά από καύση δειγμάτων λυματολάσπης και αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) στους 550°C παρουσιάζονται υπό μορφή οξειδίων, στον Πίνακα 2.3. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες αναλύσεις τεφρών παρόμοιων δειγμάτων [9,40-47].

Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα της τέφρας που παρήχθη εργαστηριακά (550°C) σε βαρέα μέταλλα-ιχνοστοιχεία. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σύσταση των βαρέων μετάλλων αφορά στην τέφρα που παρασκευάστηκε εργαστηριακά και η οποία διαφέρει από τις ιπτάμενες τέφρες και τέφρες πυθμένα των μονάδων καύσης. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων διακυμαίνονται στο εύρος τιμών που απαντάται στη βιβλιογραφία για παρόμοιου είδους τέφρες βιομάζας, είτε παρασκευασμένες εργαστηριακά, είτε προερχόμενες από μονάδες καύσης [9,40,48-51].

Πίνακας 2.3: Σύσταση τέφρας αστικών αποβλήτων σε οξείδια κύριων στοιχείων (550°C)

Κύρια οξείδια (%)	Λυματολόαση	ΑΣΑ
CaO	21.1	34.1
K ₂ O	5.5	5.8
P ₂ O ₅	25.7	2.4
MgO	5.8	3.5
SiO ₂	13.0	21.7
Al ₂ O ₃	7.1	3.6
Fe ₂ O ₃	12.6	2.4
TiO ₃	-	0.1
Na ₂ O	-	3.1
Mn ₂ O ₄	0.05	0.03
SO ₃	6.0	1.6

Πίνακας 2.4: Σύσταση τέφρας αστικών αποβλήτων σε ιχνοστοιχεία

Ιχνοστοιχεία (ppm)	Λυματολόαση	ΑΣΑ
As	3.5	1.6
Cd	-	3.0
Co	-	10.1
Cr	80.4	240
Cu	660	148
Hg	-	0.3
Pb	508	321
Zn	2461	425
Ni	68.9	194

2.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από Απόθεση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων σε Εδάφη

Λόγω του αυξανόμενου κόστους και της έλλειψης χώρων υγειονομικής ταφής, αλλά και της ολοένα και πιο αυστηρής νομοθεσίας περί αυτών, η θερμική επεξεργασία σαν τεχνολογία έχει αναπτυχθεί ως η πιο ελκυστική μέθοδος διάθεσης αστικών αποβλήτων. Τα δεδομένα αυτά και η συνεχής αύξηση του όγκου των δημοτικών αποβλήτων έχει σαν αποτέλεσμα την λειτουργία περισσότερων μονάδων θερμικής μετατροπής για την αξιοποίηση τους και επακολούθως την αύξηση παραγωγής ποσοστών τέφρας από αυτά. Καθώς μια από τις κοινές πρακτικές διαχείρισης της τέφρας είναι αυτή της απόθεσής της στο περιβάλλον, οι αρνητικές επιπτώσεις θα είναι η βραχυπρόθεσμη (μη ελεγχόμενες εκπομπές αέριων ρύπων) και μακροπρόθεσμη (έκπλυση βλαβερών ουσιών στο έδαφος) ρύπανση του περιβάλλοντος [28,39].

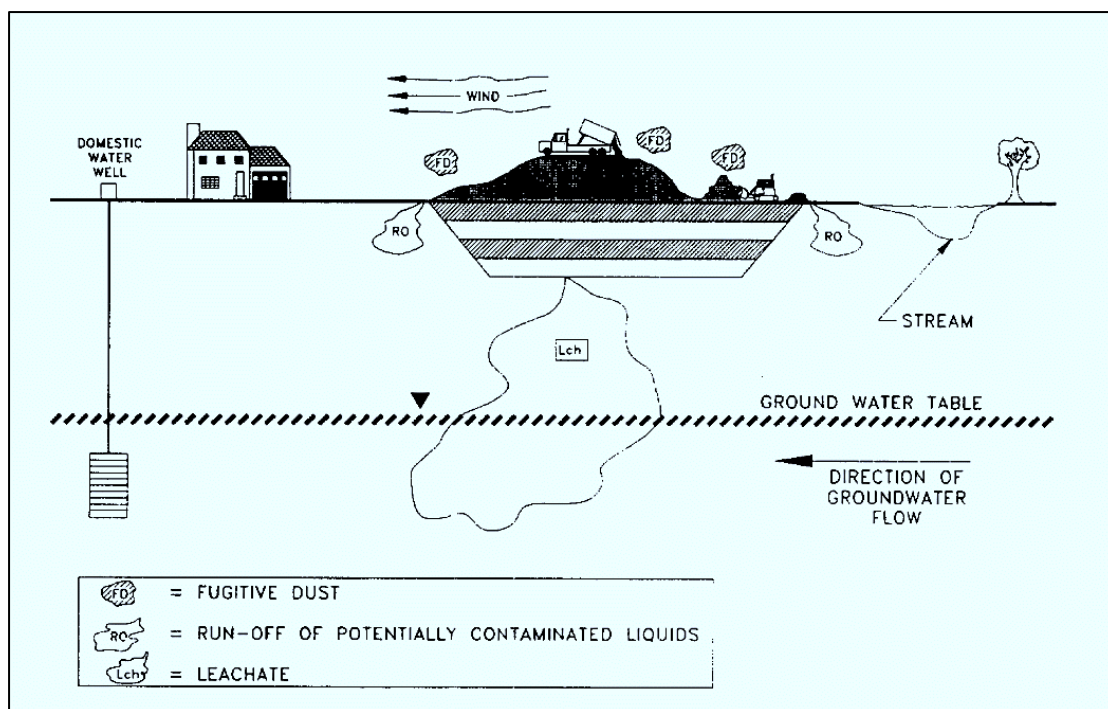
Το κλάσμα της τέφρας που παράγεται, εξαρτάται από αρκετές μεταβλητές, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών του ίδιου του υλικού τροφοδοσίας (π.χ. περιεχόμενο αδρανών υλικών), τον τύπο του κλιβάνου (π.χ. κινούμενη σχάρα, περιστροφική κάμινο, ρευστοποιημένη κλίνη) και την αποδοτικότητα της διαδικασίας θερμικής μετατροπής [37]. Το προφίλ θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα έχει μεγάλη επίδραση στην κατανομή των πτητικών στοιχείων μεταξύ των διαφόρων μεγεθών κλασμάτων τέφρας. Οι Belevi και Langmeier ανακάλυψαν ότι περίπου το 70% του Zn μεταφέρεται στην αέρια φάση στους 700°C και περίπου 80% στους 800-900°C. Το 83% του Sb μεταφέρεται στην αέρια φάση στους 500°C και περίπου το 65% στους 700°C και 25% στους 900°C. Επίσης, περίπου 67% του Cd είναι πτητικό στους 700°C, και περίπου 86% είναι πτητικό στους 900°C. Η παρουσία χλωριδίων ενισχύει την πτητικότητα των βαρέων μετάλλων [38].

Τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης παράγουν υψηλότερες ποσότητες τέφρας σε σύγκριση με τις μονάδες σταθερής κλίνης, λόγω του ότι μέρος του υλικού της κλίνης παρασύρεται έξω από τον κλίβανο [9]. Παραδείγματος χάρη, σε έναν καυστήρα με κινούμενη σχάρα, παράγονται 250-300kg τέφρα πυθμένα και 25-50kg ιπτάμενη τέφρα για 1000kg αστικών στερεών αποβλήτων [53]. Η τέφρα πυθμένα χρησιμοποιείται κυρίως ως δομικό υλικό, για την κατασκευή δρόμων ή για υγειονομική ταφή [54]. Παρόλο που η τέφρα πυθμένα διαχειρίζεται με τις παραπάνω διεργασίες, αναμένεται ότι στο κοντινό μέλλον αυτό θα αλλάξει, δεδομένου ότι θα αναπτυχθούν όλο και πιο

αυστηροί κανονισμοί σχετικά με την επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων καύσης [53].

Η έντονη βροχόπτωση, η ιζηματοποίηση, και η έκπλυση παίζουν σημαντικό ρόλο στην εισχώρηση βλαβερών ουσιών στο έδαφος κατά την απόθεση των τεφρών σε διάφορες διεργασίες, όπως αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τα κύρια σενάρια απελευθέρωσης και μεταφοράς ρύπων, που σχετίζονται με τη διάθεση τέφρας σε χώρο υγειονομικής ταφής, απεικονίζονται στο Εικόνα 2.4. Περιλαμβάνουν τις μη ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα, τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων από την έκπλυση βλαβερών ουσιών και τη μεταφορά μολυσμένων υγρών σε επιφανειακά ύδατα λόγω απορροής [39]. Η τέφρα περιέχει βαρέα μέταλλα, όπως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V και Hg. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον, περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας λόγω της πτητικότητας τους. Τα περισσότερα από τα κύρια στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας (Na, Ca, Mg, Al, Fe) είναι ακίνδυνα για το περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ρυπαντών (PCDD/F, PAH) στις τέφρες του πυθμένα και στις ιπτάμενες τέφρες του κυκλώνα, από βιομάζα, η οποία δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία, είναι γενικά χαμηλές και οικολογικά ακίνδυνες [9,27].

Η δυνατότητα έκπλυσης εξαρτάται ουσιαστικά από τη συγκέντρωση και τη χημική μορφή του στοιχείου στα σωματίδια τέφρας, το pH της τέφρας και του περιβάλλοντος χώρου, καθώς και την ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτού, διότι το κλάσμα των μετάλλων που βρίσκεται στην τέφρα και είναι διαλυμένο στο εδαφικό διάλυμα ως μεταλλικά ιόντα είναι άμεσα λαμβανόμενο από τα φυτά [52]. Επίσης, τα στοιχεία, τα οποία είναι οργανικά συνδεδεμένα, είναι πιο εύκολο να εκχυλιστούν. Η χημική συγκέντρωση των στοιχείων στην τέφρα είναι το πιο σημαντικό μεταξύ των παραμέτρων αυτών [55]. Τα κύρια στοιχεία της τέφρας βιομάζας, τα οποία εκχυλίζονται είναι τα K, S, Ca, Mg και Mn. Τέφρα με υψηλές συγκεντρώσεις σε Fe, Al και Si παράγει μικρότερες ποσότητες εκχυλιζόμενου Ca και K, από ότι τέφρα με χαμηλή συγκέντρωση της παραπάνω ομάδας στοιχείων. Η τέφρα από βιομάζες, η οποία έχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας και επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, εκχυλίζει εύκολα το Ca και το K. Τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία στα εκχυλίσματα είναι σταθερά και κατακρατούνται στα εδάφη, κάτι το οποίο ελαχιστοποιεί την αποδόμησή τους στα υπόγεια ύδατα. Εδάφη με υψηλό pH και δυνατότητα εναλλαγής κατιόντων έχουν βρεθεί να είναι τα πιο αποδοτικά στην κατακράτηση αυτών των στοιχείων [9,29].



Εικόνα 2.4: Παραδείγματα σεναρίων έκλυσης ρύπων σε χώρους διάθεσης τέφρας

2.5 Σταθεροποίηση Τεφρών Αστικών Αποβλήτων με Φυσικές Μεθόδους

Η τεχνολογία της καύσης είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και καθιερωμένη τεχνολογία για την διαχείριση αστικών αποβλήτων. Σήμερα, οι πιο σύγχρονες μονάδες καύσης κατασκευάζονται με μονάδες ανάκτησης ενέργειας. Το κύριο πρόβλημα των εγκαταστάσεων αυτών είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τα καυσαέρια. Οι σύγχρονες μονάδες καύσης είναι εξοπλισμένες με βελτιωμένα συστήματα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (APC), τα οποία μειώνουν τους ρύπους πολύ κάτω από τα καθορισμένα όρια. Η περιβαλλοντική ανησυχία έχει ως εκ τούτου μετακινηθεί από τις εκπομπές αέριων ρύπων, στα στερεά κατάλοιπα που παράγονται. Τα στερεά υπολείμματα που παράγονται από έναν καυστήρα συλλέγονται στο κάτω μέρος του θαλάμου καύσης και από τις συσκευές όπου περνούν τα αέρια προτού απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Η τέφρα του πυθμένα αντιπροσωπεύει το 85-90% της ολικής παραγόμενης τέφρας, ενώ η ιπτάμενη τέφρα που είναι το λεπτότερο κλάσμα των υπολειμμάτων καύσης αντιπροσωπεύει το 10-15% της παραγόμενης τέφρας (Kalogirou, 2009). Η τέφρα θεωρείται γενικά ως ένα επικίνδυνο υλικό και στις περισσότερες χώρες διατίθεται σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής. Το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι η διεύθυνση ρυπαντικών ουσιών (βαρέα μέταλλα, άλατα, διοξίνες) στο έδαφος, όταν τα στερεά υπολείμματα της καύσης χρησιμοποιηθούν ή αξιοποιηθούν με διάφορες διαδικασίες.

Οι ιδιότητες των στερεών καταλοίπων που παράγονται κατά την καύση αποβλήτων, ποικίλουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, τον τύπο του καυστήρα, τις συνθήκες λειτουργίας και τον τύπο του συστήματος καθαρισμού καυσαερίων. Συνήθως, οι παραγόμενες τέφρες υφίστανται επεξεργασία πριν από την απόθεση τους. Οι τεχνικές επεξεργασίας μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες: α) έκπλυση και διαχωρισμό, β) χημική σταθεροποίηση, γ) στερεοποίηση και δ) θερμική επεξεργασία (ISWA, 2008). Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται συνδυασμοί μεθόδων επεξεργασίας, διάθεσης και χρήσης για τη διαχείριση αυτών των υπολειμμάτων [30,31]. Μερικές από αυτές τις τεχνολογίες είναι πολύ δαπανηρές ή μπορεί να μην είναι τεχνικά βιώσιμες σε ορισμένες χώρες. Κατά συνέπεια, θα πρέπει επίσης να εξεταστεί η διερεύνηση και η ανάπτυξη πιο οικονομικών και πιο φιλικών προς το περιβάλλον τεχνικών [32].

Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση φωσφορικού οξέος ως σταθεροποιητή και η έκπλυση της ιπτάμενης τέφρας στερεών δημοτικών αποβλήτων, έχει θετικά

αποτελέσματα στην παραγωγή μη επικίνδυνων αποβλήτων. Το φωσφορικό οξύ αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματικό για τη σταθεροποίηση του Pb και η έκπλυση με νερό μείωσε αποτελεσματικά το διαλυτό κλάσμα της τέφρας. Με βάση τα αποτελέσματα των ερευνών, η χρήση φωσφορικού οξέος με αναλογία οξέος προς τέφρα 7% w/w, ακολουθούμενη από έκπλυση με νερό, επιτυχώς σταθεροποιεί την ιπτάμενη τέφρα και παράγει μη επικίνδυνα απόβλητα [30,31,35].

Μια άλλη μελέτη δείχνει ότι η χρήση "fishbone" συμβάλει στην σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων από ιπτάμενη τέφρα δημοτικών στερεών αποβλήτων. Εξετάστηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μολυσμένα εδάφη που βασίζονται στην ικανότητα ανταλλαγής Ca, το οποίο βρίσκεται στον υδροξυαπατίτη από το "fishbone", με ιόντα βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων από αυτή την έρευνα δείχνουν ότι οι ιδανικές συνθήκες για την δέσμευση του Pb (24,76%) είναι η απόπλυση για 72 ώρες με προσθήκη ποσοστού 20% "fishbone" στη τέφρα [32].

Τέλος, διάφορες έρευνες [36] δείχνουν ότι η χρήση άμορφου πυριτίου συμβάλει στη παγίδευση βαρέων μετάλλων από τέφρες δημοτικών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, μελέτη στο πανεπιστήμιο της Μπρέσια στην Ιταλία δείχνει ότι η τέφρα από το φλοιό του ρυζιού, η οποία περιέχει διοξείδιο του πυριτίου, είναι αποτελεσματική στην σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων ιπτάμενης τέφρας αστικών στερεών αποβλήτων. Επειδή το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι πρακτικά ανενεργό, για ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι απαραίτητο να διατηρείται το διοξείδιο του πυριτίου από την τέφρα του φλοιού του ρυζιού σε άμορφη φάση, μετά από κατάλληλες θερμικές επεξεργασίες. Το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε για την σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων περιλάμβανε ιπτάμενη τέφρα δημοτικών στερεών αποβλήτων (97,5 g), αποθιωμένη ιπτάμενη τέφρα αυτών (20 g), ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (15 g) και τέφρα φλοιού του ρυζιού (8,65 g). Το μείγμα αυτό τοποθετήθηκε σε 200 ml νερού και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάδευση επί μία ώρα στους 100°C. Κατόπιν το δείγμα παρέμεινε σε συνθήκες περιβάλλοντος για 30 ημέρες, επιτρέποντας στο νερό να εξατμιστεί πλήρως και τέλος διεξήχθησαν τα πειράματα έκπλυσης. Η περιεκτικότητα σε άμορφο πυρίτιο οδήγησε σε διαφορετικά αποτελέσματα ως προς τη χημική σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων. Συνολικά, τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με τέφρα φλοιού ρυζιού πλούσια σε K σταθεροποιήθηκαν καλύτερα, διότι η περιεκτικότητα σε αλκάλια μεγάλου μοριακού μεγέθους συμβάλει στην επιβράδυνση της δημιουργίας κρυσταλλικής φάσης κατά την θερμική επεξεργασία του πυριτίου. Την

συνεισφορά στην καλύτερη σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων, είχε και η εμφάνιση του CaCO_3 .

Ακόμη μια έρευνα που σχετίζεται με το διοξείδιο του πυριτίου (silica fume), το οποίο είναι υποπροϊόν της διαδικασίας τήξης στη βιομηχανία πυριτίου και σιδηροπυριτίου, έχει δείξει ότι το άμορφο πυρίτιο έχει καλή ικανότητα για παγίδευση βαρέων μετάλλων ιπτάμενης τέφρας άνθρακα. Για την διαδικασία της σταθεροποίησης χρησιμοποιήθηκε ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου 10% της μάζας της ιπτάμενης τέφρας. Το μείγμα διαβρέχθηκε με νερό και αναμίχθηκε για 1 ώρα. Το νερό είναι αναγκαίο για τη διαδικασία σταθεροποίησης, αλλά η ποσότητα του μπορεί να μεταβληθεί. Το δείγμα παρέμεινε σε ατμοσφαιρικό αέρα για 48 ώρες και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η δοκιμή έκπλυσης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι, παρά την μικρότερη εκχυλισσιμότητα του βαναδίου σε σχέση με το αρσενικό, η προτεινόμενη μέθοδος είναι αποτελεσματική στην παγίδευση και των δύο στοιχείων. Και τέλος, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη μελέτη, έτσι και εδώ η εμφάνιση του CaCO_3 συνέβαλε στην καλύτερη σταθεροποίηση των τοξικών μετάλλων και πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι το Ca διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην μείωση της συγκέντρωσης του As στα εκπλύματα [33].

Τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου είναι πολύ μικρά, με περισσότερο από το 95% των σωματιδίων να είναι μικρότερα από 1 μm . Τα περισσότερα σωματίδια είναι σε σφαιρικό σχήμα με μέση διάμετρο 0.2 μm . Κατά συνέπεια, τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια και υψηλή αντιδραστικότητα. Αυτή η νέα τεχνολογία παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα: α) η διαδικασία είναι πολύ απλή και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και β) όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη διεργασία είναι απόβλητα. Έτσι, η διαδικασία αυτή καθίσταται βιώσιμη από οικονομική και περιβαλλοντική άποψη [33,36].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Παραγωγή Τεφρών

Οι τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωση των πειραμάτων έκπλυσης μέσω εδάφους παρήχθησαν από πυρηνόξυλο, λυματολάσπη και αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ).

Ο ελαιοπυρήνας (Εικόνα 3.1) παράγεται σαν υποπροϊόν στα ελαιοτριβεία κατά την επεξεργασία των ελίων για την παραλαβή του ελαιόλαδου. Η συλλογή του για την παρούσα πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε από τα ελαιοτριβεία της εταιρείας ΑΒΕΑ, τα οποία εδράζονται στα Χανιά.



Εικόνα 3.1: Πυρηνόξυλο

Το δείγμα της αχώνευτης αφυδατωμένης λυματολάσπης (Εικόνα 3.2) προήλθε από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων Χανίων. Η συλλογή της γίνεται κατά τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης.



Εικόνα 3.2: Λυματολάσπη

Η συλλογή των ΑΣΑ (Εικόνα 3.3) πραγματοποιήθηκε από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ (Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων) του Νομού Χανίων. Στο εργοστάσιο εκτελούνται οι εξής ενέργειες κατά την επεξεργασία των απορριμμάτων: άλεση, μαγνητικός διαχωρισμός μετάλλων και χειροδιαλογή για την αφαίρεση γυαλιών, πλαστικών και μετάλλων. Για την συγκέντρωση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, διεξάχθηκε μηνιαία δειγματοληψία σε βάθος ενός χρόνου, εξαιτίας της μεταβολής της σύστασης των στερεών αποβλήτων.



Εικόνα 3.3: Αστικά στερεά απόβλητα

Όλα τα δείγματα υπέστησαν συγκεκριμένες διεργασίες στο εργαστήριο του Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, ώστε να είναι κατάλληλα για την διαδικασία παραγωγής των τεφρών τους. Οι διεργασίες αυτές είναι, ξήρανση του υλικού, άλεση για την παραγωγή μικρότερων κλασμάτων και κοσκίνιση για την συλλογή της επιλεγμένης κοκκομετρίας (850-2.8mm) για την παραγωγή των τεφρών.

Το σύστημα καύσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τεφρών είναι μια εργαστηριακής κλίμακας στερεά/ρευστοποιημένη κλίνη (Εικόνα 3.4). Οι συνθήκες υπό λειτουργία σταθερής κλίνης ήταν, θερμοκρασία 800-900°C, ρυθμός τροφοδοσίας 12g/min και περίσσεια αέρα 40%.



Εικόνα 3.4: Στερεά/ρευστοποιημένη κλίνη

3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση Τεφρών και Εδάφους

Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών και του εδάφους έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction-XRD). Το σύστημα περίθλασης που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D-8 Advance, της εταιρείας Bruker (Εικόνα 3.5).

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους ερμηνεύεται με το νόμο του Bragg [56].

Το προς ανάλυση δείγμα μετατρέπεται σε σκόνη με την διαδικασία λειοτρίβησης και τοποθετείται μέσα στη κοιλότητα ενός πλαστικού πλακιδίου, έτσι ώστε να

σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και διάμετρο 25cm. Στη συνέχεια το παρασκεύασμα τοποθετείται 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. Η αξιολόγηση γίνεται με ειδικό λογισμικό, το DIFFRAC plus και της βάσης δεδομένων JCPDS, υπό τη μορφή ποιοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων.



Εικόνα 3.5: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X

3.3 Χημική Ανάλυση Τεφρών και Εδάφους

Κατά την χημική ανάλυση των τεφρών και του εδάφους προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία, τα ιχνοστοιχεία, το πυρίτιο και ο φώσφορος που εμπεριέχονται στα δείγματα. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία είναι η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), για τον προσδιορισμό του φωσφόρου πραγματοποιήθηκε εφαρμογή χρωματομετρικής μεθόδου και για το ποσοτικό προσδιορισμό σε πυρίτιο η μέθοδος φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

Οι μετρήσεις ICP-MS διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και ο

εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Agilent Technologies (ICP – MS τύπου 7500 cx) (Εικόνα 3.6). Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος είναι σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Παρέχει υψηλή θερμοκρασία, η οποία διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται ικανοποιητικός ιοντισμός των στοιχείων που διασπάστηκαν. Στη συνέχεια, τα ιόντα που δημιουργούνται, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας. Τέλος, η καταγραφή των αποτελεσμάτων γίνεται σε mg/L για τα κύρια στοιχεία και μg/L για τα ιχνοστοιχεία. Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1, 3.2 [27].

Για την έναρξη των μετρήσεων είναι απαραίτητη η διαλυτοποίηση των δειγμάτων, καθώς οι μετρήσεις της μεθόδου αυτής πραγματοποιούνται σε υγρά δείγματα. Η διαλυτοποίηση εκτελέστηκε σύμφωνα με την μέθοδο EPA 3051α.



Εικόνα 3.6: ICP – MS 7500 cx

Πίνακας 3.1: Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για κύρια στοιχεία

Κύρια Στοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (mg/L)
Na	9.9×10^{-2}
Ca	2.03×10^{-1}
K	1.46×10^{-2}
Mg	5.33×10^{-4}
Al	3.89×10^{-3}
Fe	1.4

Πίνακας 3.2: Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για ιχνοστοιχεία

Ιχνοστοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (μg/L)
Mn	4.75×10^{-2}
Sr	2.9×10^{-3}
Zn	2.68×10^{-1}
Cu	2.95×10^{-1}
As	3.49×10^{-1}
Cd	1.12×10^{-1}
Pb	4.71×10^{-3}
Hg	3.65×10^{-3}

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο χρωματομετρικού προσδιορισμού, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρείας Hach (Εικόνα 3.7), στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η φασματοφωτομετρία ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην ιδιότητα διαφόρων χρωματισμένων ουσιών να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Η ένταση της απορρόφησης είναι συνάρτηση της έντασης του χρώματος, άρα και της συγκέντρωσης του στοιχείου ή της ένωσης που έδωσε το χρώμα. Η απορρόφηση του φωτός και η συγκέντρωση της ουσίας συνδέονται με τον νόμο των Lambert-Beer [57].

Τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης EPA 3051a, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.



Εικόνα 3.7: Φασματοφωτόμετρο DR/4000 U

Η συγκέντρωση του πυριτίου προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης, με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100 της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 3.8), στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer [27].

Για τη λήψη των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε αρχικά μικρή ποσότητα τέφρας με συντηκτικό μέσο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και LiBO_2) για την δημιουργία ενός υαλώδους τήγματος και στην συνέχεια ακολούθησε διαλυτοποίηση των δειγμάτων με μικρή ποσότητα αραιού νιτρικού οξέος, καθώς η μέτρηση του πυριτίου έγινε σε υγρά δείγματα.



Εικόνα 3.8: Φασματόμετρο AAnalyst 100

3.4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Τεφρών και Εδάφους

Στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των δειγμάτων τέφρας και του εδάφους.

Το pH εκφράζει την συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, με "pH" συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου $[H^+]$ στο διάλυμα. Δηλαδή: $pH = -\log[H^+]$. Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, για αυτό και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα. Η μέτρηση του pH έγινε με την χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου (precision pH meter 920), της εταιρείας BENCHTOP METER (Εικόνα 3.9). Περίπου 2g αντιπροσωπευτικής ποσότητας απαιτούνται από κάθε δείγμα για τη μέτρηση, η οποία έγινε με διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1:5 [58,59]



Εικόνα 3.9: Ψηφιακό πεχάμετρο 920

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) είναι η αριθμητική έκφραση των ηλεκτρικών φορτίων που φέρει ένα διάλυμα ή ένα εδαφικό δείγμα. Η αγωγιμότητα ενός δείγματος εξαρτάται, κυρίως, από την ολική συγκέντρωση των ιονισμένων στοιχείων, που περιέχονται στο δείγμα και τη θερμοκρασία, στην οποία έγινε η μέτρηση. Τα περισσότερα ανόργανα οξέα, βάσεις και άλατα, που είναι πλήρως ευδιάλυτα στο νερό έχουν μεγάλη αγωγιμότητα, ενώ αντίθετα τα οργανικά μόρια έχουν μικρή αγωγιμότητα. Παλαιότερα η μονάδα μέτρησης της EC ήταν το mho/cm και τα

υποπολλαπλάσιά του, mmho/cm και μmho/cm. Σήμερα, η αποδεκτή μονάδα είναι το Siemens και τα υποπολλαπλάσιά του, η δε ισοδυναμία των δυο μονάδων είναι: $\text{dS/m} = \text{mS/cm} = \text{mmho/cm}$. Το όριο μεταξύ κανονικών και αλατούχων εδαφών έχει οριστεί η τιμή των 4 dS/m. Η διαδικασία της μέτρησης έγινε όπως αυτή του pH, με την χρήση αγωγιμόμετρου Bench Conductivity EC 215 της εταιρείας HANNA Instruments (Εικόνα 3.10) [58,60,61]



Εικόνα 3.10: Αγωγιμόμετρο EC 215

Η ικανότητα των εδαφών να συγκρατούν και να ανταλλάσσουν τα κατιόντα, χαρακτηρίζεται ως Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (ΙΑΚ) ή ξενικά ως CEC (Cation Exchange Capacity). Τα ανταλλάξιμα κατιόντα βρίσκονται σε χημική ισορροπία με τα κατιόντα του εδαφικού διαλύματος. Σε περίπτωση που διαταραχθεί η ισορροπία αυτή (απομάκρυνση μέσω των φυτών ή έκλυση, ή προσθήκη λιπασμάτων), παρατηρείται μετακίνηση κατιόντων από ή προς τη στερεή φάση, προκειμένου να αποκατασταθεί η ισορροπία [60,61].

Ο προσδιορισμός της εναλλακτικής ικανότητας έγινε με κορεσμό των δειγμάτων με οξικό αμμώνιο σύμφωνα με τη μέθοδο [62]. Στην συνέχεια, ακολούθησε έκπλυση και φυγοκέντριση του κάθε δείγματος για την παραγωγή ενός ιζήματος, το οποίο μεταφέρθηκε σε σφαιρικό αντιδραστήριο, όπου και έγινε θέρμανση του αιωρήματος και πρόσθεση περίσσειας καυστικού νατρίου 5N. Το προϊόν της απόσταξης μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε διάλυμα 25mL βορικού οξέος, 2

σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 5 σταγόνες δείκτη πρασίνου της βρωμοκρεζόλης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση του διαλύματος με θειικό οξύ 0,05N. Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής προσδιορίστηκε από τον τύπο:

$$CEC = (A*V)/W*100$$

Όπου CEC : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

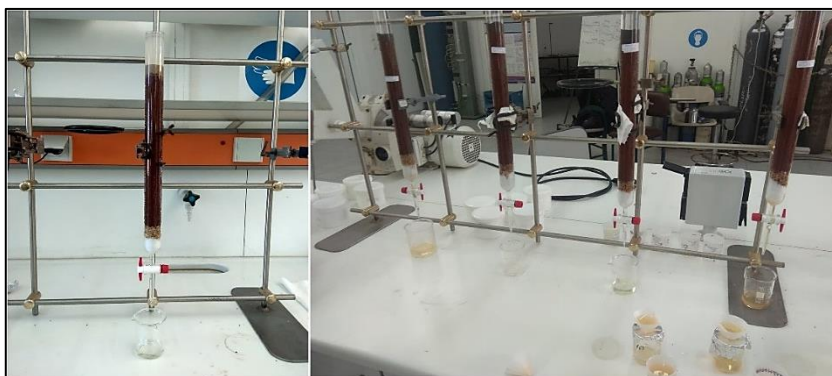
A: κανονικότητα του θειικού οξέος σε N

V: όγκος του θειικού οξέος σε mL που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g

3.5 Πειραματική Διάταξη Έκπλυσης Τεφρών μέσω του Εδάφους

Τα πειράματα έκπλυσης τεφρών μέσω του εδάφους πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων περιλαμβάνει γυάλινους σωλήνες διαμέτρου 4.5cm και ύψους 48cm, άμμο, υαλοβάμβακα, βάση στήριξης, ποτήρια ζέσεως των 100ml και πλαστικά δοχεία για την αποθήκευση των εκπλυμάτων. Όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 3.11, αρχικά τοποθετείται στην βάση κάθε σωλήνα υαλοβάμβακας και πάνω από αυτόν μια ποσότητα άμμου για την καλύτερη συγκράτηση του υλικού. Στη συνέχεια, τοποθετείται το έδαφος και η τέφρα και η έναρξη του πειράματος ξεκινάει με την εισαγωγή απιονισμένου νερού.



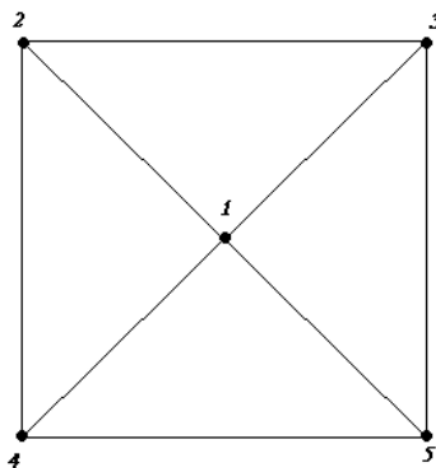
Εικόνα 3.11: Πειραματική διάταξη έκπλυσης τεφρών μέσω εδάφους

3.6 Μεθοδολογία Πειραμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρήχθησαν οι τέφρες των δειγμάτων πυρηνόξυλου, λυματολάσπης, μείγματος πυρηνόξυλου λυματολάσπης σε ποσοστό 50:50 και μείγματος πυρηνόξυλου με ΑΣΑ σε ποσοστά 90:10 και 80:20, όπως αναλύεται στο Υποκεφάλαιο 3.1. Επίσης, προετοιμάστηκαν οι τέφρες των σταθεροποιητών, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα για την παγίδευση των βαρέων μετάλλων των τεφρών που αναφέρθηκαν. Οι σταθεροποιητές αυτοί ήταν: ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Μελίτης του νομού Φλώρινας, "silica fume", το οποίο είναι μια πολύ λεπτή σκόνη πυριτίου αποτελούμενη από σφαιρικά σωματίδια με μέση διάμετρο περίπου 0,11 μm , με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (15-25 m^2/g) και αποτελείται από τουλάχιστον 85% κατά βάρος μη κρυσταλλικό SiO_2 , από την εταιρεία Elkem, η οποία βρίσκεται στο Όσλο της Νορβηγίας και τέφρα από άχυρο σίτου από την ΔΕΗ Πτολεμαΐδας. Η παραγωγή της τέφρας του άχυρου σίτου έγινε σε σταθερή κλίνη στους 500°C. Το έδαφος που συλλέχθηκε σαν μέσο έκπλυσης των τεφρών ήταν από την περιοχή του Ακρωτηρίου, σε κοντινό σημείο του εργοστασίου της ΔΕΔΙΣΑ, για την προσομοίωση των αποτελεσμάτων έκπλυσης τεφρών στο έδαφος αυτό από πιθανή εγκατάσταση μονάδας καύσης ΑΣΑ στο εργοστάσιο. Η δειγματοληψία του εδάφους πραγματοποιήθηκε από πέντε σημεία όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.12, σε βάθος περίπου 30 εκατοστά. Ο σχεδιασμός αυτός έγινε έτσι ώστε, τα εδαφικά δείγματα να είναι αντιπροσωπευτικά της περιοχής αυτής. Αφού πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση αυτού, λήφθηκε κλάσμα -2mm για την εκτέλεση των εκχυλίσεων.

Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας και άμμος στις στήλες κατάλληλης κοκκομετρίας για την συγκράτηση των κόκκων του εδάφους. Τα πειράματα των εκχυλίσεων χωρίστηκαν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο οι εκπλύσεις περιλάμβαναν τις τέφρες των υλικών χωρίς τους σταθεροποιητές. Πρώτα, προστέθηκαν 161.5g εδάφους και 8.5g τέφρας. Στη συνέχεια, έγινε εισαγωγή του απιονισμένου νερού από το επάνω μέρος του σωλήνα. Το ύψος του νερού στη στήλη διατηρήθηκε σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της έκπλυσης, ώστε να είναι αποτελεσματικός ο κορεσμός του εδάφους από το νερό και σε σωστή αναλογία. Το ποσό του νερού που προστίθεται αντιστοιχεί στη μέση ετήσια ποσότητα βροχόπτωσης της περιοχής της Κρήτης (~ 620mm). Όταν εμφανίστηκε η πρώτη σταγόνα από την ροή του νερού στη στήλη καταγράφηκε ο χρόνος έναρξης της έκπλυσης και συλλέχθηκαν 5 δείγματα συνολικά των 56ml το καθένα.

Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις των τεφρών παρουσία σταθεροποιητών. Η διαδικασία της σταθεροποίησης εκτελέστηκε με την μίξη των τεφρών με τους σταθεροποιητές σε ποσοστό 90:10 αντίστοιχα. Ακολούθως, το μείγμα υγροποιήθηκε και αναδεύτηκε επί μία ώρα σε εργαστηριακό αναμικτήρα στους 100°C. Μετά το τέλος αυτής της διαδικασίας τα δείγματα αφέθηκαν να ωριμάσουν σε συνθήκες περιβάλλοντος για περίπου 30 ημέρες, επιτρέποντας στο νερό να εξατμιστεί πλήρως, οι αντιδράσεις σταθεροποίησης να ολοκληρωθούν και τα δείγματα να στερεοποιηθούν. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για ποσοστό 20% συμμετοχής των σταθεροποιητών στο μείγμα τεφρών, καθώς και για μίξη σταθεροποιητών σε ποσοστό 10% έκαστος, το οποίο αντιστοιχεί σε αναλογία τεφρών/σταθεροποιητών 70:30. Τέλος, έλαβαν μέρος οι εκπλύσεις με τους σταθεροποιητές. Η διαδικασία της έκπλυσης περιλάμβανε τα ίδια βήματα με το πρώτο στάδιο που αναφέρθηκε προηγουμένως.



Εικόνα 3.12: Θέσεις δειγματοληψίας εδάφους

3.7 Αναλύσεις εκπλυμάτων

Μετά την συλλογή των εκπλυμάτων ακολούθησε διήθηση αυτών μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης μικροπόρων, για την απομάκρυνση λεπτόκοκκου υλικού που πιθανόν είχε περάσει στα δείγματα και έτσι την αποφυγή επιπλοκών στις αναλύσεις των δειγμάτων. Οι αναλύσεις αυτές περιλάμβαναν την μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την διαδικασία που αναφέρθηκε στην Παράγραφο 3.4. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των εκπλυμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία, όπως περιεγράφηκε στην Παράγραφο 3.3 και στην συνέχεια υπολογίστηκε και καταγράφηκε το ποσοστό έκπλυσης του κάθε στοιχείου πριν και μετά την ανάμιξη των σταθεροποιητών. Τέλος, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου, θείου και φωσφόρου στα υδατικά εκπλύματα. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με την χρήση χρωματογράφου Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte (Εικόνα 3.13). Για τον υπολογισμό των ιόντων χλωρίου επιλέχθηκε η μέθοδος "Argentometric 3693-SC", η οποία στηρίζεται στην αντίδραση του νιτρικού άργυρου με το χλώριο για να σχηματίσει χλωριούχο άργυρο σε αναλογία με την ποσότητα χλωρίου στο δείγμα. Για τα ιόντα θείου χρησιμοποιείται η μέθοδος χλωριούχου βαρίου 3665-SC, με την οποία τα θειικά ιόντα διαλύονται σε όξινο μέσο με χλωριούχο βάριο, για να σχηματιστεί ένα αιώρημα θειικού βαρίου σε αναλογία με την ποσότητα θείου που υπάρχει στο δείγμα. Τέλος, για τα ιόντα φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος βαναδομολυβδιφωσφορικού οξέος 3655-SC. Στην μέθοδο αυτή, το ορθοφωσφορικό οξύ αντιδρά σε όξινες συνθήκες με βαναδομολυβδαινικό αμμώνιο, για να σχηματίσει βαναδομολυδροφωσφορικό οξύ. Αυτό το κίτρινο χρώμα που σχηματίζεται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης ορθοφωσφορικού και διαβάζεται χρωματομετρικά.



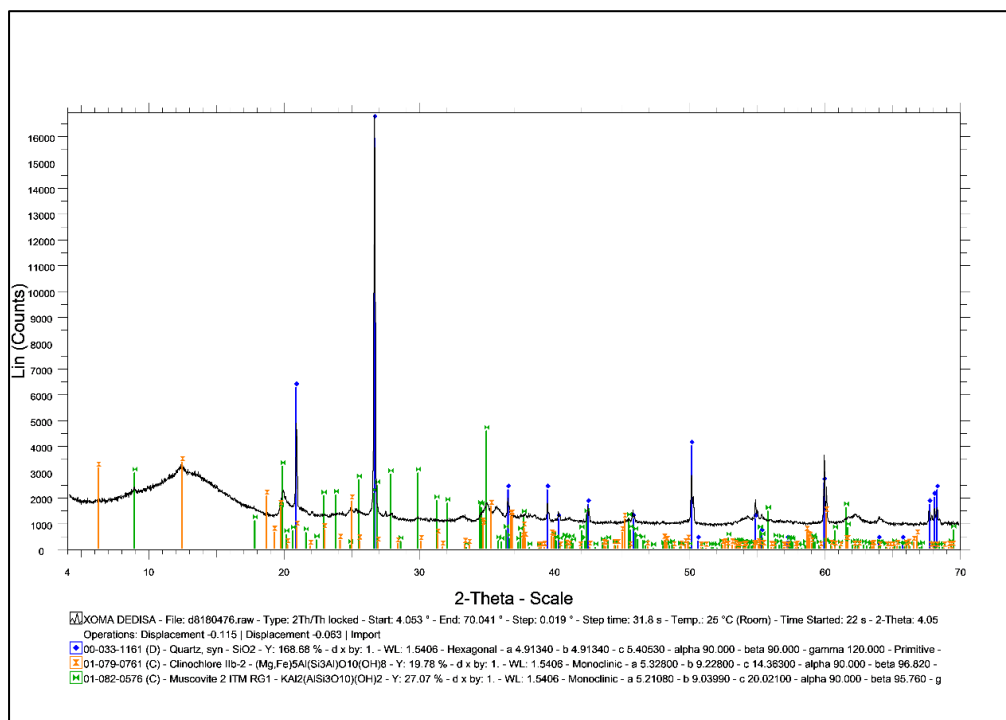
Εικόνα 3.13: Χρωματογράφος Smart 3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους

4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Από την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα εδάφους της περιοχής Ακρωτηρίου και το ακτινοδιάγραμμα που παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα 4.1.1), παρατηρείται ότι το κυρίαρχο ορυκτό είναι χαλαζίας. Με χαμηλότερη ένταση εντοπίστηκαν τα ορυκτά μοσχοβίτης και χλωρίτης. Στα ορυκτά αυτά οφείλουν την εμφάνισή τους τα στοιχεία του καλίου, αργιλίου και μαγνησίου και σιδήρου αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.1.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου

4.1.2 Χημική ανάλυση

Από τον Πίνακα 4.1.1, παρατηρείται ότι στο δείγμα του εδάφους υπήρχε αυξημένη ποσότητα πυριτίου και σε μικρότερο βαθμό ποσότητες αργιλίου και σιδήρου. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των υπολοίπων κύριων στοιχείων που υπολογίστηκαν για το έδαφος ήταν σχετικά χαμηλές.

Στον Πίνακα 4.1.2 καταγράφονται οι τιμές των ιχνοστοιχείων του εδάφους. Παρατηρείται υψηλό ποσοστό μαγγανίου, ενώ τα υπόλοιπα ποσοστά των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλές τιμές.

Πίνακας 4.1.1: Χημική ανάλυση εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου σε κύρια στοιχεία (g/kg)

Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P
ΕΔΑΦΟΣ	0.17	2.03	16.93	1.32	7.27	23.8	173.7	1.44

Πίνακας 4.1.2: Χημική ανάλυση εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου σε ιχνοστοιχεία (mg/kg)

Δείγμα	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ti	As
ΕΔΑΦΟΣ	1158.3	51	23.3	18	29.2	51.4	22.8	15.9	13.8	6.7

4.1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), του εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.3. Το pH είναι ουδέτερο και οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων πολύ χαμηλές.

Πίνακας 4.1.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου

Δείγμα	pH	EC (mS/cm)	CEC (meq/100g)
ΕΔΑΦΟΣ	7.1	0.02	0.76

4.2 Χαρακτηρισμός Τεφρών

4.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Στον Πίνακα 4.2.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε ορυκτά των τεφρών των καυσίμων από σταθερή κλίνη.

Στην τέφρα του πυρηνόξυλου (ΠΞ) κυριαρχούν τα ορυκτά ανυδρίτης και αρκανίτης. Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζονται τα ορυκτά χαλαζίας, φαιρχιλντίτης, συλβίτης, υδροξυαπατίτης, καθώς και άλλα.

Στην λυματολάσπη (ΛΛ) κυριαρχεί σαν ορυκτό ο μαγνησιούχος γουιτλοκίτης και σε χαμηλότερες περιεκτικότητες διάφορα ορυκτά όπως ασβεστίτης, ανυδρίτης, χαλαζίας, αιματίτης και άλλα.

Στο μείγμα ΠΞ/ΛΛ 50:50 την μεγαλύτερη περιεκτικότητα εμφανίζει το ορυκτό αρκανίτης και το ορυκτό γουιτλοκίτης μαγνησιούχος. Τα υπόλοιπα ορυκτά των δυο αρχικών καυσίμων εμφανίζονται στο μείγμα, διατηρώντας σχεδόν πάντα την αρχική τους αναλογία.

Στο μείγμα ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 πρωταγωνιστούν τα ορυκτά χαλαζίας, ανυδρίτης και αρκανίτης. Κάποια από τα ορυκτά που εμφανίζονται σε μικρότερες ποσότητες είναι ο ασβεστίτης, δολομίτης, περίκλαστο, μαγνησίτης και μικροκλίνης. Στο μείγμα ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 εμφανίζονται τα ίδια ορυκτά και στις ίδιες περιεκτικότητες, με διαφορά την εμφάνιση ενός νέου ορυκτού, του πορτλανδίτη, ο οποίος παρήχθη δευτερογενώς.

Παρατηρείται ότι η χημική ανάλυση των τεφρών των καυσίμων συμφωνεί με τα ακτινοδιαγράμματα XRD αυτών, τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα 4.2.

Πίνακας 4.2.1: Ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας των καυσίμων σε σταθερά κλίνη

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΠΞ	ΛΛ	ΠΞ/ΛΛ 50:50	ΠΞ/ΑΣΑ 90:10	ΠΞ/ΑΣΑ 80:20
Ασβεστίτης (CaCO ₃)		+	+	+	+
Χαλαζίας (SiO ₂)	+	+	+	++	++
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	++	+	+	++	++
Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂	+			+	+
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)		+	+		
Αρκανίτης (K ₂ SO ₄)	++		++	++	+
Περίκλαστο (MgO)	+		+	+	+
Φαιρχιλνίτης [K ₂ Ca(CO ₃) ₂]	+	+	+	+	+
Συλβίτης (KCL)	+			+	+
Πορτλανδίτης (Ca(OH) ₂)	+				+
Υδροξυαπατίτης [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)]	+			+	+
Σρεβροδολοσκήτης Ca ₂ Fe ³⁺ ₂ O ₅	+			+	+
Ακερμανίτης Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	+				
Αφθιταλίτης [NaK ₃ (SO ₄) ₂]				+	+
Μαγνησίτης MgCO ₃				+	+
Μικροκλίνη [KAISiO ₃ O ₈]			+	+	+
Γμελινίτης Na ₄ (Si ₈ Al ₄)O ₂₄ ·11H ₂ O		+	+		
Γουιτλοκίτης Μαγνησιούχος [(CaMg) ₃ (PO ₄) ₂]		++	++		
Κενεδύτης Fe ₂ TiO ₅		+			
Δασωνίτης NaAlCO ₃ (OH) ₂		+			
Μοσχοβίτης KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂				+	+
Μοντικελίτης Ca(MgFe)SiO ₄				+	+

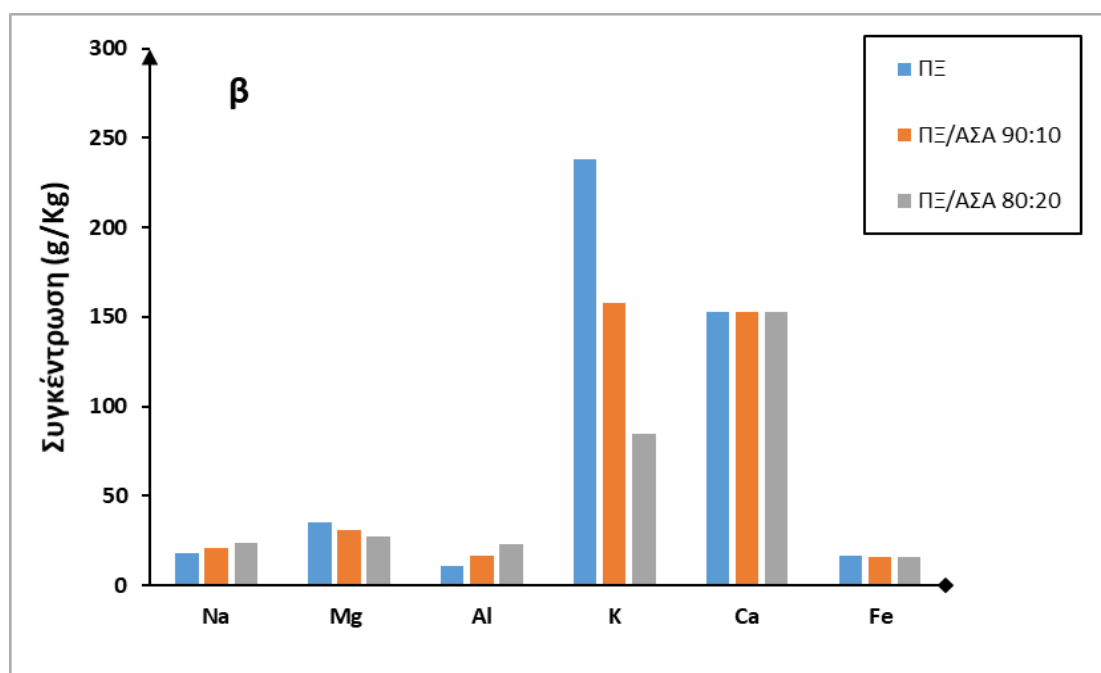
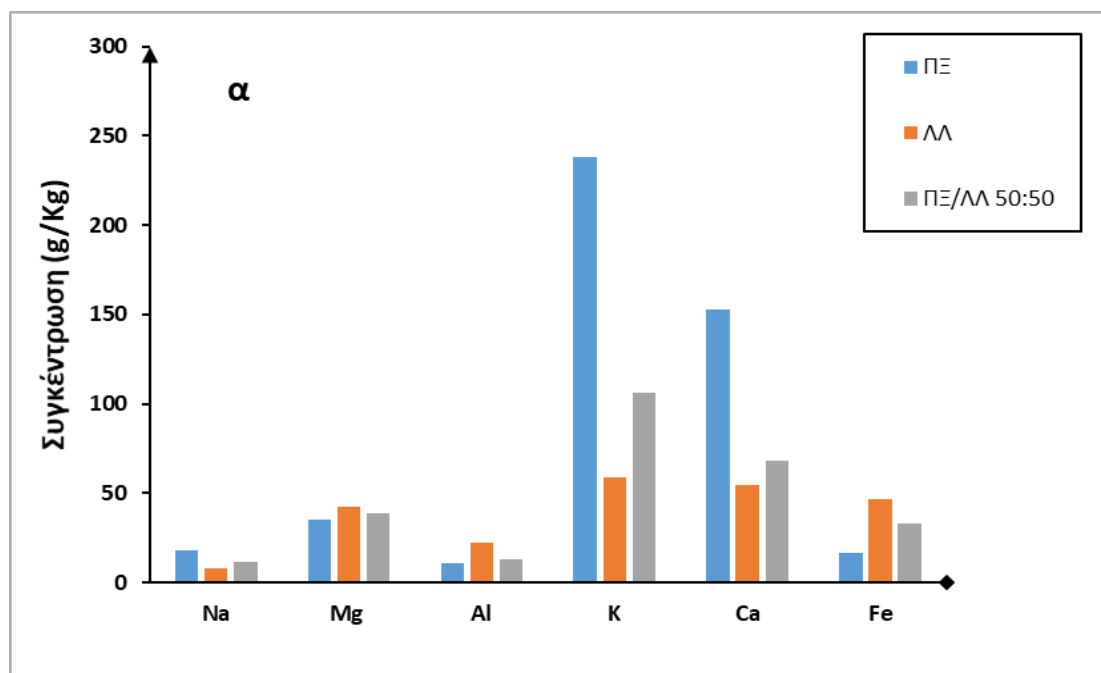
4.2.2 Χημική ανάλυση

Στο Διάγραμμα 4.2.1 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση της τέφρας των καυσίμων ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και ΠΞ/ΑΣΑ 80:20, σε κύρια στοιχεία.

Στην τέφρα του πυρηνόξυλου εμφανίζονται υψηλές τιμές στο κάλιο, το οποίο οφείλεται στο ορυκτό αρκανίτης, όπως παρατηρήθηκε προηγουμένως στην ορυκτολογική ανάλυση και στο ασβέστιο, το οποίο οφείλεται στον ανυδρίτη, ο οποίος υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα στο πυρηνόξυλο.

Στην λυματολάσπη δεν παρατηρείται κάποιο στοιχείο σε υψηλά ποσοστά, καθώς και στο μείγμα ΠΞ/ΛΛ 50:50 τα ποσοστά των στοιχείων των δύο καυσίμων είναι μοιρασμένα αναλογικά σχεδόν για όλα τα στοιχεία.

Στα μείγματα των ΑΣΑ με το πυρηνόξυλο εμφανίζονται όπως είναι αναμενόμενο αυξημένες τιμές του καλίου και του ασβεστίου, λόγω των ορυκτών που επικρατούν στο πυρηνόξυλο. Τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλές τιμές.



Διάγραμμα 4.2.1: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων (α) ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50 και (β) ΠΞ, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 σε κύρια στοιχεία

Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 4.2.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ιχνοστοιχείων της τέφρας των καυσίμων.

Στο πυρηνόξυλο και στην λυματολάσπη επικρατούν τα βαρέα μέταλλα, τιτάνιο και μαγγάνιο. Σχετικά υψηλή τιμή επίσης παρουσιάζει ο ψευδάργυρος στη λυματολάσπη. Τα στοιχεία Cu και Sr κάνουν την εμφάνισή τους και στα δύο δείγματα, ενώ τα

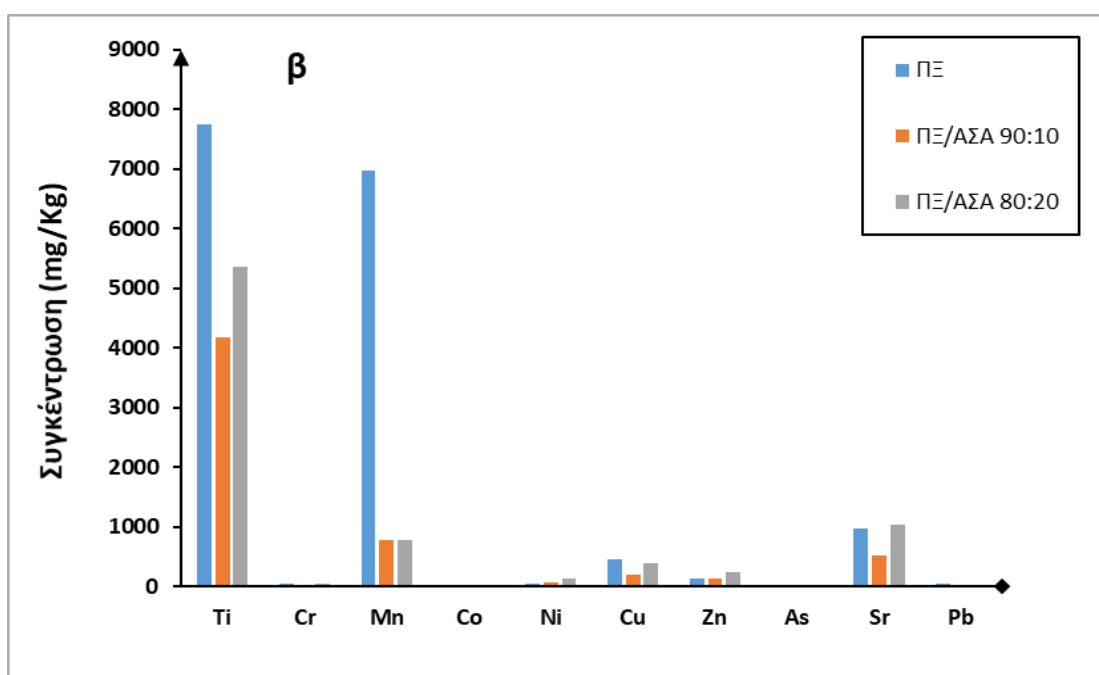
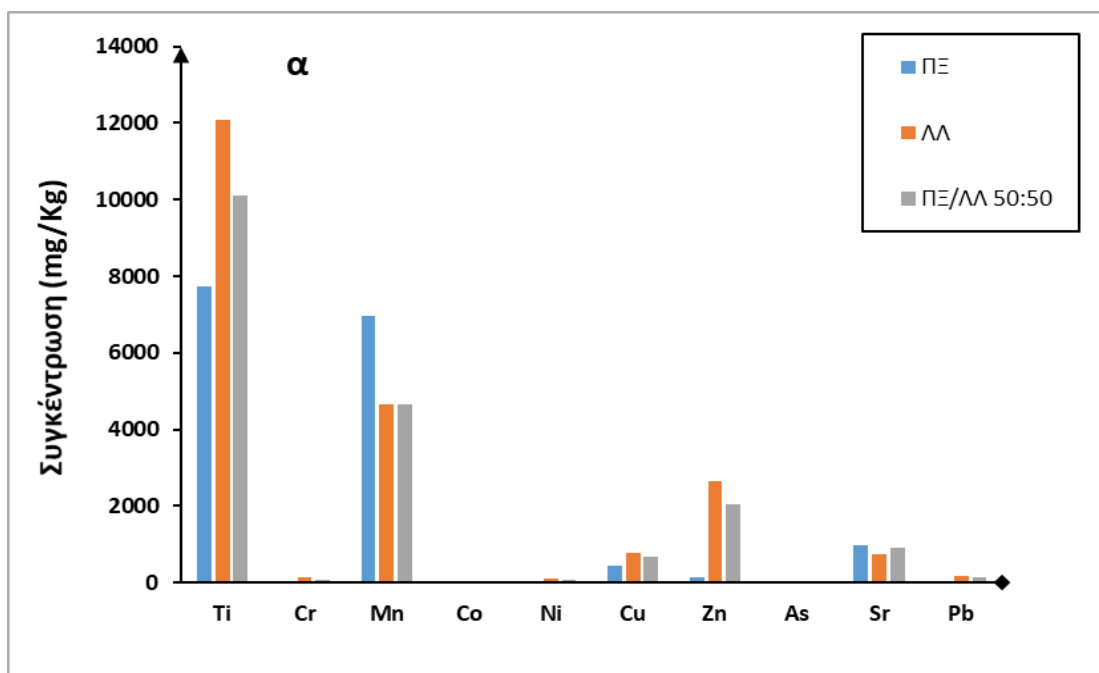
υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζουν πολύ χαμηλές έως μηδενικές τιμές. Αντίστοιχα, στο μείγμα ΠΞ/ΛΛ 50:50 παρουσιάζονται οι ανάλογες τιμές των αρχικών δειγμάτων.

Στα δύο μείγματα του πυρηνόξυλου με τα ΑΣΑ κυριαρχεί το τιτάνιο και το μαγγάνιο, εφόσον είναι και τα κυρίαρχα μέταλλα στο δείγμα του πυρηνόξυλου. Εν συνεχεία, εμφανίζεται στρόντιο και χαλκός και σε πολύ μικρές τιμές ψευδάργυρος και νικέλιο.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή διάταξη 86/278/EEC αναγράφονται στον παρακάτω Πίνακα 4.2.2 τα επιτρεπόμενα όρια των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιλύ για χρήση στη γεωργία. Σε σύγκριση με τις τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στις τέφρες των υπό εξέταση δειγμάτων, διαπιστώνεται ότι είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων.

Πίνακας 4.2.2: Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία

Μέταλλο	Όριο (ppm)
Cd	20-40
Cr	Cr(III): 500, Cr(VI): 10
Cu	1000-1750
Hg	16-25
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000



Διάγραμμα 4.2.2: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων (α) ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50 και (β) ΠΞ, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 σε ιχνοστοιχεία

4.2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον Πίνακα 4.2.3 καταγράφονται οι τιμές για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής των δειγμάτων τέφρας (ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20).

Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την χαμηλή περιεκτικότητα διαλυμένων αλάτων στις τέφρες. Όσον αφορά το pH, εμφανίζει υψηλές τιμές σε όλες τις τέφρες, χαρακτηρίζοντας τις βασικές, με αυτές των πυρηνόξυλου και ΑΣΑ να είναι οι μεγαλύτερες. Τέλος, σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση την πολύ χαμηλή τιμή της λυματολάσπης, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής δεν ήταν μετρήσιμη.

Πίνακας 4.2.3: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων τεφρών των δειγμάτων

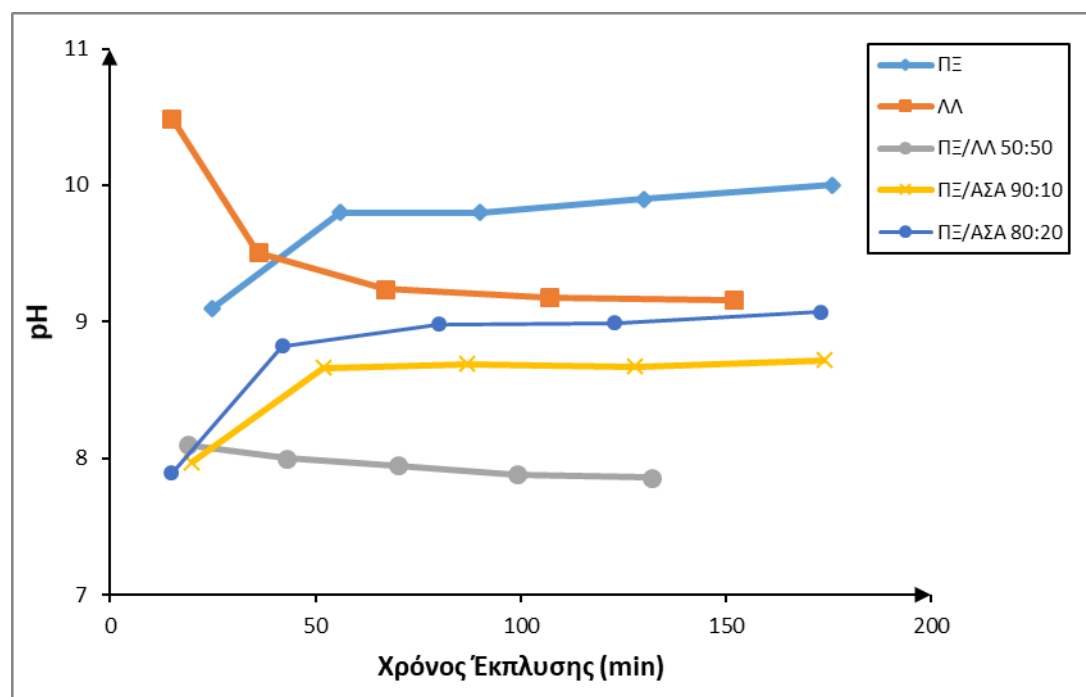
Δείγμα	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	pH	Ικανότητα Ιοντοανταλλαγής (CEC) (meq/100gr)
ΠΞ	1.8	12.9	-
ΛΛ	0.06	10.9	0.1
ΠΞ/ΛΛ 50:50	1	11.8	-
ΠΞ/ΑΣΑ 90:10	1.5	13	-
ΠΞ/ΑΣΑ 80:20	1.3	13.3	-

4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρών

4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})

Στο Διάγραμμα 4.3.1 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης των δειγμάτων τέφρας (ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20).

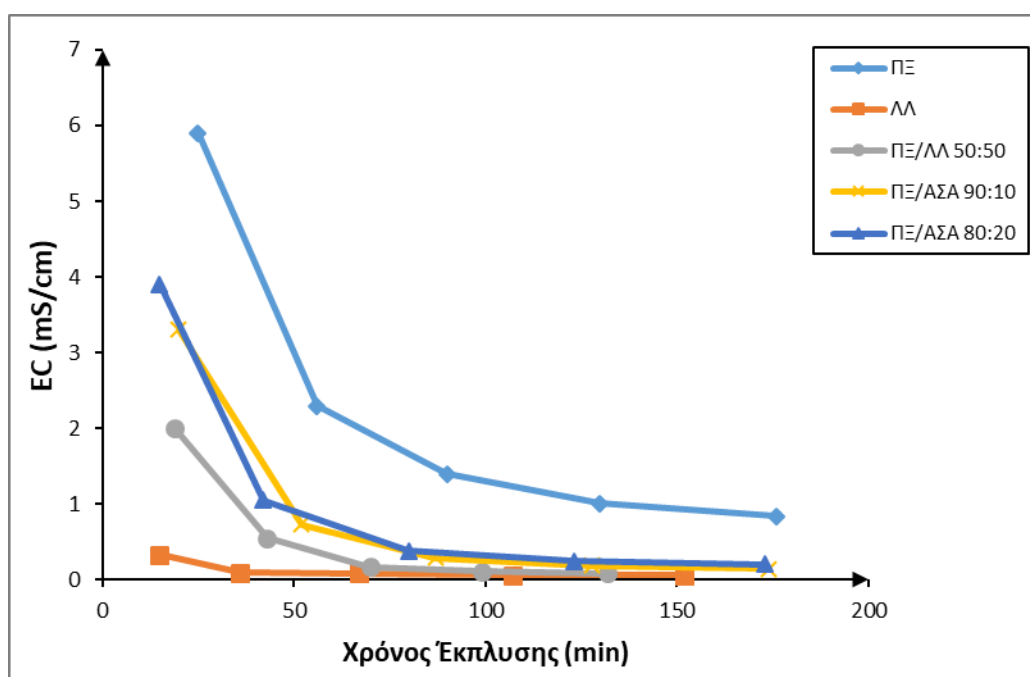
Σε όλα τα δείγματα, εκτός της λυματολάσπης και του μείγματος που περιέχει λυματολάσπη, παρατηρείται μια αύξηση του pH σε σχέση με τον χρόνο έκπλυσης, το οποίο είναι βασικό, καθώς οι τιμές του κυμαίνονται από 7,9 και πάνω. Οι μεγαλύτερες αυτές τιμές εξηγούνται με την περιεκτικότητα περισσότερων αλκαλίων (Ca, Mg, K) στην τέφρα του πυρηνόξυλου και των δειγμάτων που περιέχουν ποσοστό αυτού, σε σύγκριση με την τέφρα της λυματολάσπης.



Διάγραμμα 4.3.1: pH υδατικών εκπλυμάτων παρουσία τεφρών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 4.3.2 καταγράφεται η αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης των ίδιων δειγμάτων με το προηγούμενο διάγραμμα.

Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μείωση της EC συναρτήσει του χρόνου για όλα τα εκπλύματα. Αυτό συμβαίνει διότι με την πάροδο του χρόνου κατά το στάδιο της έκπλυσης μειώνεται το ποσοστό ιόντων που εκπλύθηκαν από κάθε δείγμα.



Διάγραμμα 4.3.2: EC υδατικών εκπλυμάτων παρουσία τεφρών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Στους Πίνακες 4.3.1 και 4.3.2 καταγράφονται οι τιμές των ιόντων (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) από τα υδατικά εκπλύματα του εδάφους παρουσία των τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20.

Τις μεγαλύτερες τιμές ανάμεσα στις τρεις κατηγορίες ιόντων τις παρουσιάζουν τα ιόντα του θείου σε όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στην παρουσία του ανυδρίτη σε όλα τα δείγματα, καθώς και του αρκανίτη, με εξαίρεση την λυματολάσπη. Μεγαλύτερες τιμές σε ιόντα Cl παρουσιάζουν τα μείγματα που περιέχουν ΑΣΑ και πυρηνόξυλο, καθώς και τα δύο δείγματα περιέχουν το ορυκτό του συλβίτη. Μικρότερες τιμές αυτών των ιόντων παρουσιάζει η λυματολάσπη. Τέλος, μηδενικές τιμές παρουσιάζουν όλα τα δείγματα στις μετρήσεις ιόντων φωσφόρου, εκτός από το πέμπτο εκχύλισμα του πυρηνόξυλου και της λυματολάσπης, το οποίο εμφανίζει μια πολύ μικρή συγκέντρωση.

Πίνακας 4.3.1: Σύγκριση ιόντων στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους παρουσία των τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50

Εκχύλισμα	ΠΞ			ΛΛ			ΠΞ/ΛΛ 50:50		
	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
1	23	401	-	6.5	61	-	15.3	381	-
2	9.0	150	-	5	14	-	7.9	255	-
3	7.9	64	-	3.6	11	-	5.9	47	-
4	7.3	55	-	1.5	5	-	4.4	32	-
5	7.1	26	5	0.1	1	3	3.6	28	-

Πίνακας 4.3.2: Σύγκριση ιόντων στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους παρουσία των τεφρών ΠΞ, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20

Εκχύλισμα	ΠΞ			ΠΞ/ΑΣΑ 90:10			ΠΞ/ΑΣΑ 80:20		
	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
1	23	401	-	51.8	402	-	57.2	409	-
2	9.0	150	-	15.8	154	-	38.7	257	-
3	7.9	64	-	6	52	-	8.5	55	-
4	7.3	55	-	5.2	37	-	7.4	41	-
5	7.1	26	5	4	14	-	5.7	17	-

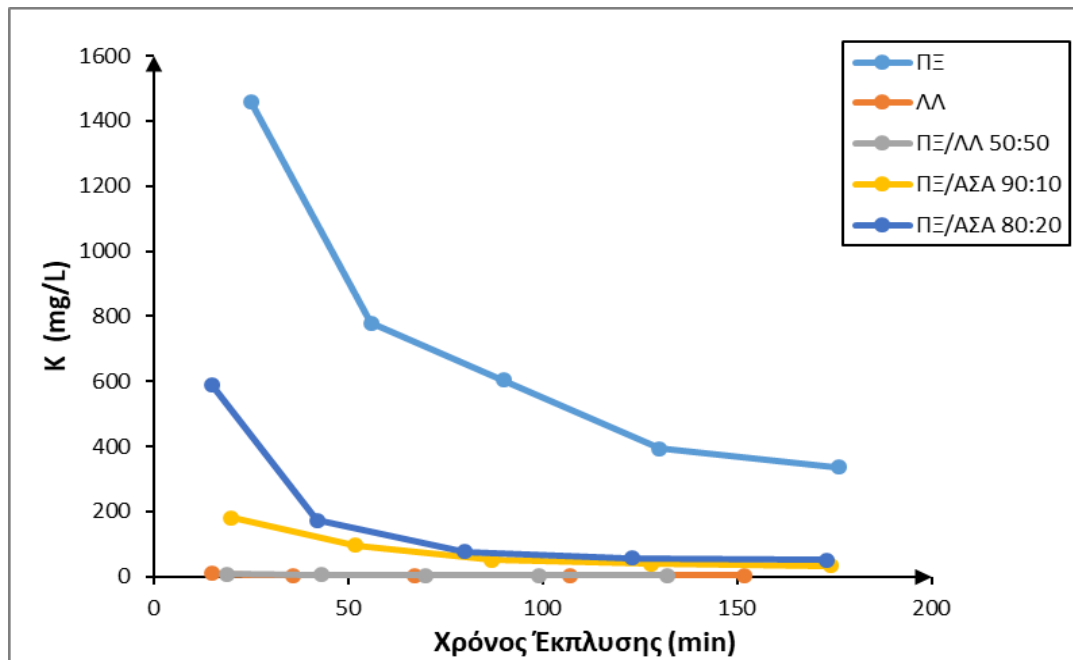
4.3.2 Ανόργανα στοιχεία

Στα επόμενα διαγράμματα (4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης δύο κύριων στοιχείων (K, Mg) και δύο ιχνοστοιχείων (Cr, Sr) κατά την συλλογή των υδατικών εκπλυμάτων εδάφους παρουσία των τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20, με την πάροδο του χρόνου. Στο Παράρτημα 4.3 καταγράφεται η μεταβολή όλων των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των τεφρών, καθώς και του χόματος.

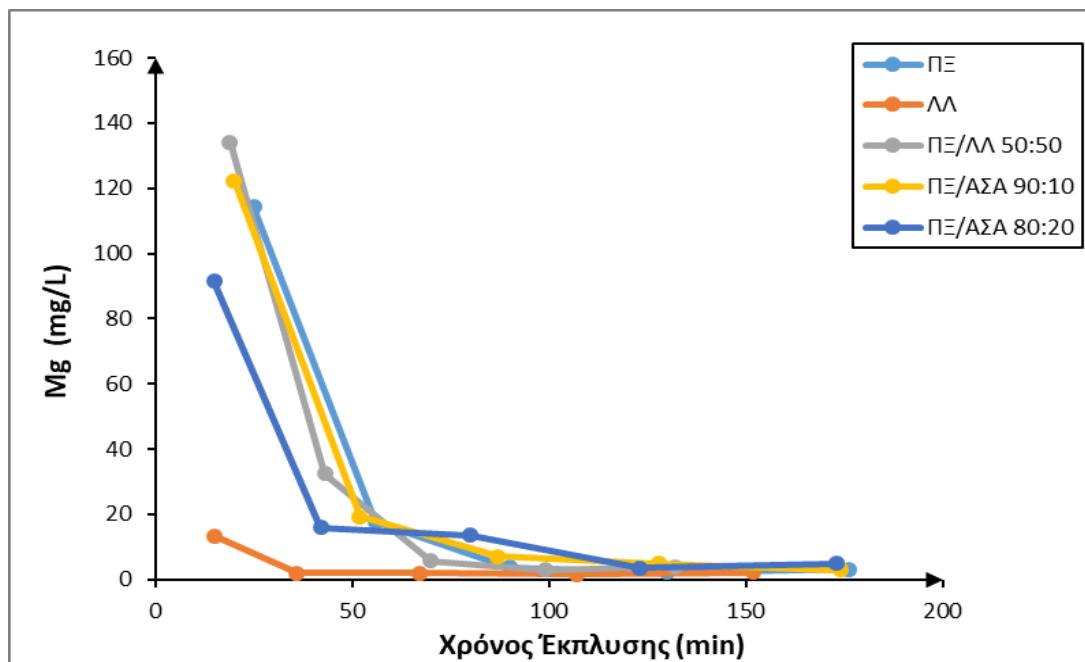
Και στις τέσσερις περιπτώσεις η συγκέντρωση των στοιχείων μειώνεται ανά δείγμα εκπλύματος κατά την διάρκεια τις έκπλυσης.

Στον Πίνακα 4.3.4 καταγράφονται οι αθροιστικές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία των τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20.

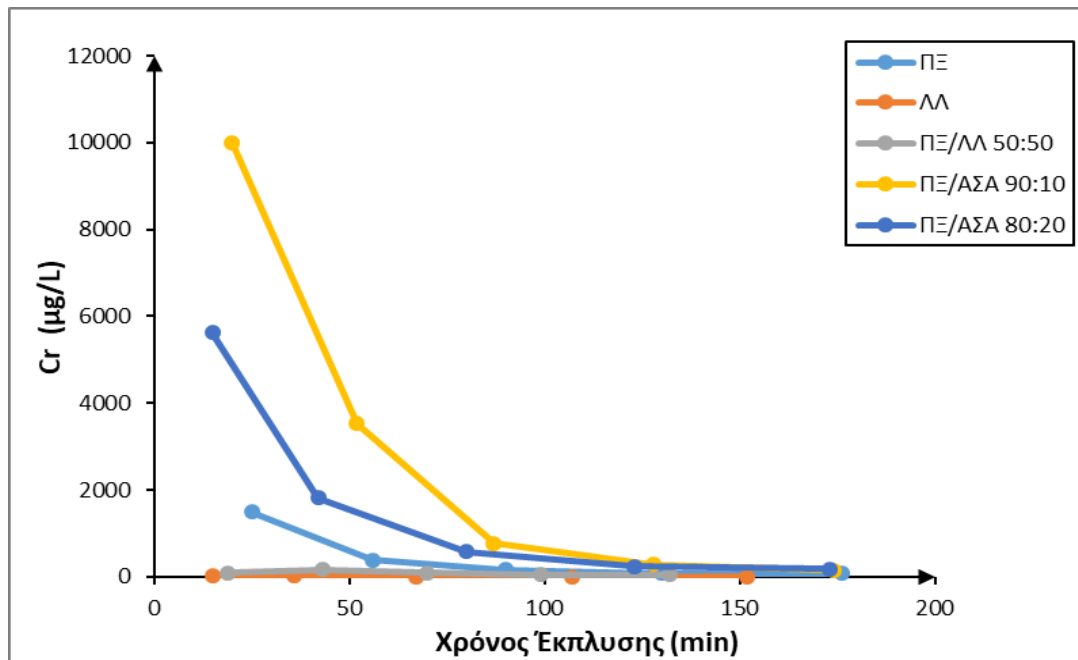
Από τα κύρια στοιχεία αυτό που εκχυλίζεται περισσότερο από την κάθε στήλη είναι το Na, με αρκετά μεγάλο ποσοστό έκπλυσης και ακολούθως το K. Στα ιχνοστοιχεία παρουσιάζονται πολύ χαμηλά ποσοστά σχεδόν σε όλα τα εκπλύματα, με εξαίρεση του Cr, το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές στα μείγματα που περιέχουν ΑΣΑ.



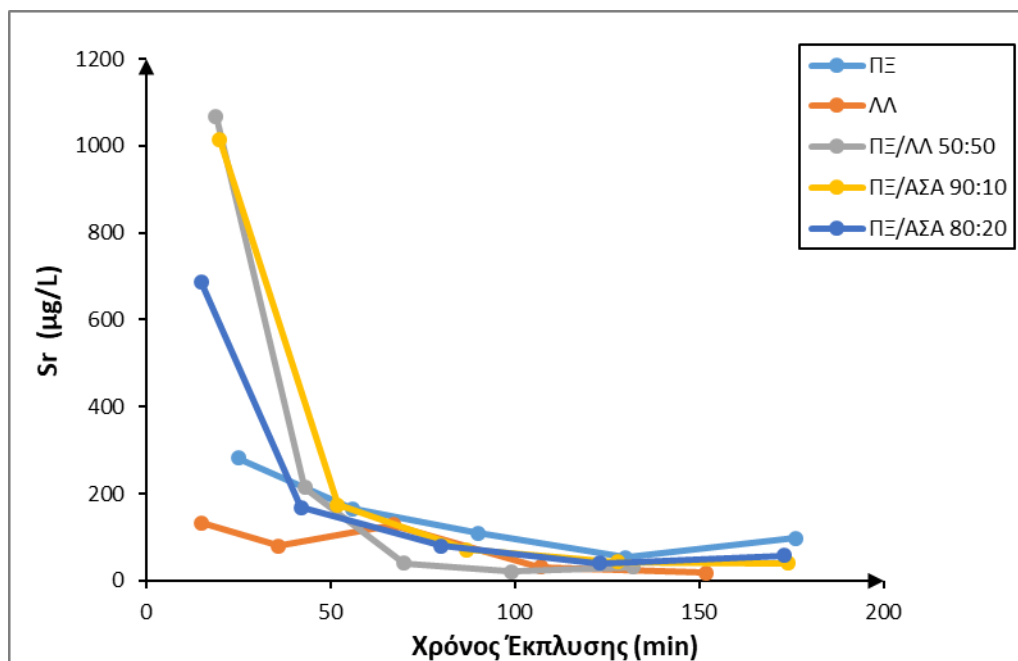
Διάγραμμα 4.3.3: Σύγκριση Κ στα υδατικά εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



Διάγραμμα 4.3.4: Σύγκριση Mg στα υδατικά εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



Διάγραμμα 4.3.5: Σύγκριση Cr στα υδατικά εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



Διάγραμμα 4.3.6: Σύγκριση Sr στα υδατικά εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Πίνακας 4.3.4: Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20

	ΕΔΑΦΟΣ	ΠΞ	ΛΛ	ΠΞ/ΛΛ 50:50	ΠΞ/ΑΣΑ 90:10	ΠΞ/ΑΣΑ 80:20
	Κύρια στοιχεία (mg/kg)					
Na	170 (45.7%)*	17806.5 (64.3%)	8161.3 (27.5%)	11871 (20.5%)	20770 (65,7%)	23741.9 (47.6%)
Mg	2030 (0.9%)	35400 (2.9%)	42600 (0.4%)	39000 (3.2%)	31200 (7,1%)	27600 (3.7%)
Al	16930 (0.06%)	11117.7 (0.7%)	22235.3 (0.02%)	13235.3 (0.1%)	16900 (0,2%)	22764.7 (0.2%)
K	1320 (9.1%)	238148.9 (20.8%)	58914.9 (0.4%)	106212.8 (0.3%)	157600 (6,3%)	84638.3 (12.1%)
Ca	7270 (0.2%)	152857.1 (0.8%)	54285.7 (1.1%)	68000 (5.8%)	152800 (1,4%)	152857.1 (2%)
Fe	23800 (0.02%)	16800 (0.2%)	46900 (0.01%)	32900 (0.03%)	16100 (0,07%)	16100 (0.07%)
	Ιχνοστοιχεία (µg/kg)					
Ti	13800 (1.7%)	7734177.2 (0.6%)	12077215 (0.01%)	10113924 (0.08%)	6500000 (0,02%)	5354430.4 (0.2%)
Cr	51000 (0.5%)	44050 (3.3%)	147140 (0.05%)	83440 (0.6%)	48000 (39,8%)	51200 (11.6%)
Mn	1158300 (-)	6971831 (0.03%)	4647887.3 (-)	4647887.3 (-)	3873000 (0,005%)	774647.9 (0.01%)
Co	23300 (-)	6880 (-)	6320 (-)	5700 (-)	9000 (-)	11000 (-)
Ni	18000 (0.4%)	53900 (0.8%)	89000 (-)	62700 (0.07%)	95000 (0,1%)	137100 (0.09%)
Cu	29200 (0.3%)	447500 (4.2%)	759900 (0.001%)	687010 (0.007%)	420000 (0,2%)	399700 (0.09%)
Zn	51400 (0.06%)	131200 (0.9%)	2640900 (0.04%)	2038300 (0.2%)	185000 (0,07%)	242600 (0.08%)
As	6700 (0.4%)	- (15.9%)	- (0.2%)	- (0.08%)	- (0,2%)	- (0.6%)
Sr	15900 (0.2%)	963400 (0.9%)	755800 (0.5%)	898800 (1.6%)	990000 (3,5%)	1026000 (1.1%)
Pb	22800 (-)	38330 (0.03%)	166500 (-)	148000 (-)	35000 (-)	33600 (-)

*Οι τιμές στις παρενθέσεις αναφέρονται στο ποσοστό έκπλυσης.

4.4. Αναλύσεις Υδατικών Εκσχυλισμάτων Εδάφους παρουσία Τεφρών και Σταθεροποιητών

4.4.1 Χαρακτηρισμός σταθεροποιημένων δειγμάτων

Στον Πίνακα 4.4.1 αποτυπώνονται οι ορυκτολογικές φάσεις των σταθεροποιητών ιπτάμενη τέφρα, “silica fume” και τέφρα άχυρου σίτου.

Στην ιπτάμενη τέφρα φαίνεται να κυριαρχεί του ορυκτό του χαλαζία και σε μικρότερο ποσοστό ο αιματίτης, ο μουλίτης και ο ανορθίτης.

Στο “silica fume”, όπως είναι λογικό, κυριαρχεί το πυρίτιο και σε χαμηλότερα ποσοστά ο αλίτης και ο μοϊσανίτης.

Τέλος, στην τέφρα από άχυρο σίτου επικρατούν τα ορυκτά του χαλαζία και του αρκανίτη, ενώ σε χαμηλότερο ποσοστό εμφανίζεται ο ασβεστίτης.

Στον Πίνακα 4.4.2 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των σταθεροποιητών. Στην ιπτάμενη τέφρα τα μεγαλύτερα ποσοστά τα καταλαμβάνουν το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος. Σε χαμηλότερα ποσοστά βρίσκονται το ασβέστιο, το κάλιο και το μαγνήσιο, ενώ σε χαμηλότερα ποσοστά εμφανίζονται το νάτριο και ο φώσφορος.

Στο “silica fume” το πυρίτιο κυριαρχεί σαν στοιχείο, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν αρκετά χαμηλές τιμές.

Τέλος, στην τέφρα άχυρου σίτου κυριαρχούν το πυρίτιο και το κάλιο και σε μικρότερα ποσοστά το ασβέστιο και το μαγνήσιο, με τα υπόλοιπα στοιχεία να παρουσιάζουν χαμηλές τιμές.

Παρατηρείται ότι η χημική ανάλυση των σταθεροποιητών συμφωνεί με τα ακτινοδιαγράμματα XRD αυτών, τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα 4.4.

Πίνακας 4.4.1: Ορυκτολογική ανάλυση σταθεροποιητών

Ορυκτολογικές Φάσεις	Ιπτάμενη Τέφρα (IT)	Silica Fume (SiO ₂)	Τέφρα Άχυρου Σίτου (ΑΣ)
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	+		++
Χαλαζίας (SiO ₂)	+++		+++
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	+		+
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	++		
Αρκανίτης (K ₂ SO ₄)			+++
Φαιρχλιντίτης [K ₂ Ca(CO ₃) ₂]			+
Συλβίτης (KCL)			+
Υδροξυαπατίτης [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)]			+
Αλίτης (NaCl)		+	
Πυρίτιο (Si)		+++	
Μοϊσανίτης (SiC)		+	
Ερκυνίτης (Fe ²⁺ Al ₂ O ₄)	+		
Μουλλίτης (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	++		
Αλβίτης [Na(AlSi ₃ O ₈)]			+
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈			+
Ανορθίτης (Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	++		

Πίνακας 4.4.2: Χημική ανάλυση σταθεροποιητών (g/kg)

Δείγμα	Na	K	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P
IT	7.3	27.7	235.9	114.5	69.8	42.9	17.2	0.8
SiO ₂	2.12	1.68	420	0.12	0.64	1.32	1.19	-
ΑΣ	4.4	148.5	248.7	-	1.4	46.4	28.8	10.9

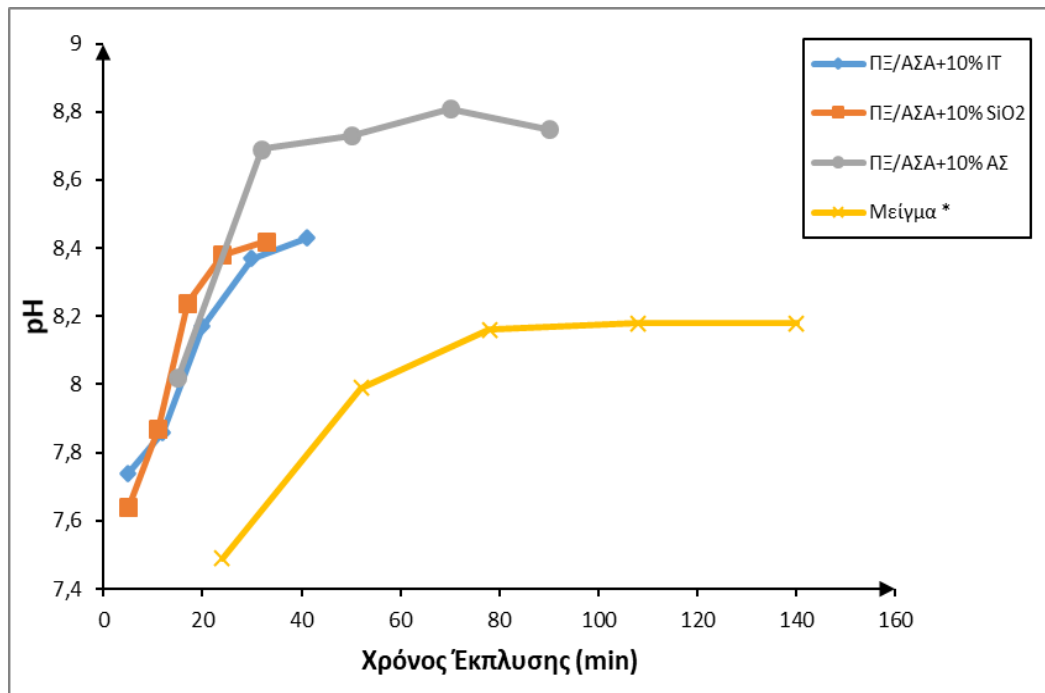
4.4.2 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})

Στο Διάγραμμα 4.4.1 παρουσιάζεται η διαφοροποίηση του pH με την πάροδο του χρόνου έκπλυσης των δειγμάτων τεφρών και σταθεροποιητών. (ΠΞ/ΑΣΑ+10%ΙΤ, ΠΞ/ΑΣΑ+10% SiO_2 , ΠΞ/ΑΣΑ+10%ΑΣ, Μείγμα*). Επιλέχθηκε το μείγμα τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 για αυτές τις εκπλύσεις (εφεξής συμβολισμένο χάριν συντομίας ΠΞ/ΑΣΑ), καθώς όπως αναλύθηκε παραπάνω παρουσίασε τα περισσότερα τοξικά στοιχεία.

Σε όλα τα δείγματα παρουσιάζεται αύξηση του pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης, εξαιτίας της περιεκτικότητας της τέφρας του πηρυνόξυλου σε αλκάλια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Επίσης, σημειώνονται χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις τιμές του μείγματος τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, οι οποίες κυμαίνονται από 8 έως 8,7. Οι χαμηλότερες τιμές pH που παρατηρούνται στο μείγμα οφείλονται στην χαμηλότερη περιεκτικότητα αλκαλίων στις τέφρες των σταθεροποιητών, το οποίο παρατηρείται και από την χημική και ορυκτολογική ανάλυση τους, σε συνδυασμό και με το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ (70%) στο μείγμα.

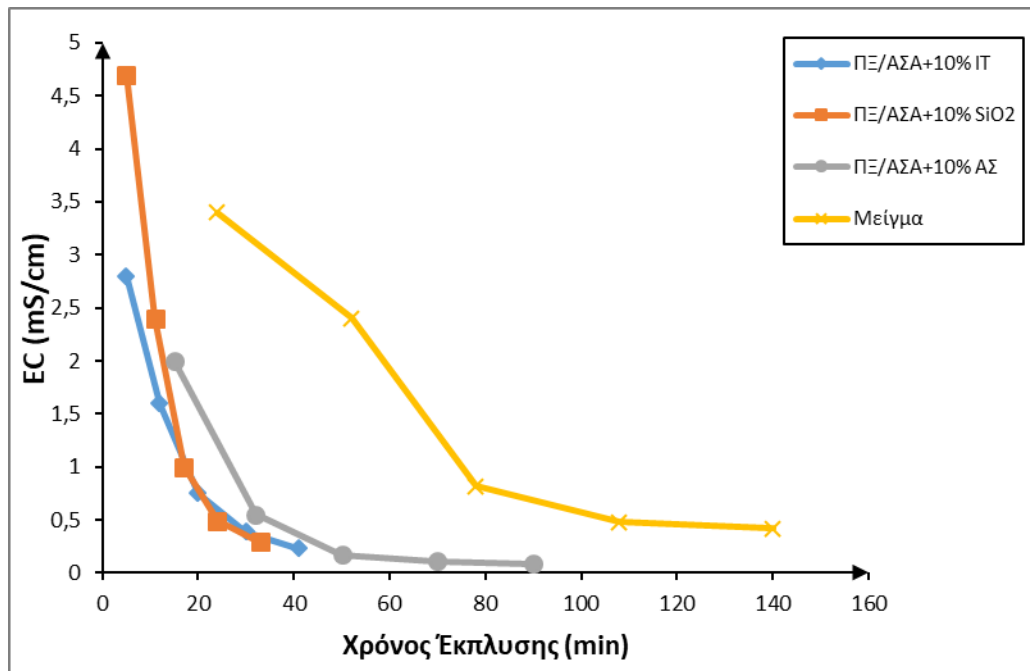
Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 4.4.2 καταγράφεται η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης. Όπως και στο διάγραμμα του προηγούμενου υποκεφαλαίου, με την ηλεκτρική αγωγιμότητα των τεφρών, παρατηρείται μείωσή της με την πάροδο του χρόνου, για τον ίδιο λόγο με πριν, δηλαδή την μείωση του ποσοστού των ιόντων που εκχylίζονται από τα δείγματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 4.4.3, 4.4.4) του pH και της EC, με την διαφορά στο ποσοστό των σταθεροποιητών στα δείγματα, το οποίο αυξήθηκε σε 20% στο καθένα. Τα αποτελέσματα είναι ίδια με προηγουμένως, δηλαδή αύξηση του pH και μείωση της EC συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης. Οι τιμές του pH μειώθηκαν σε σχέση με αυτές όπου οι σταθεροποιητές συμμετείχαν με ποσοστό 10% στο δείγμα τέφρας (Διάγραμμα 4.4.1), λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας των σταθεροποιητών σε αλκάλια.

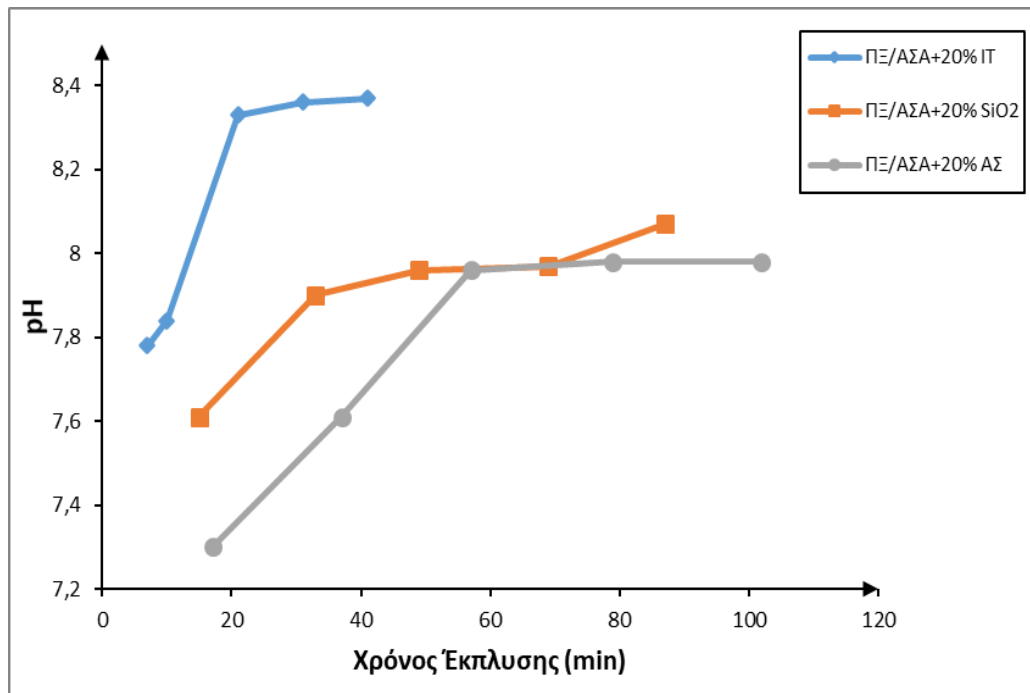


Διάγραμμα 4.4.1: pH υδατικών εκπλυμάτων εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

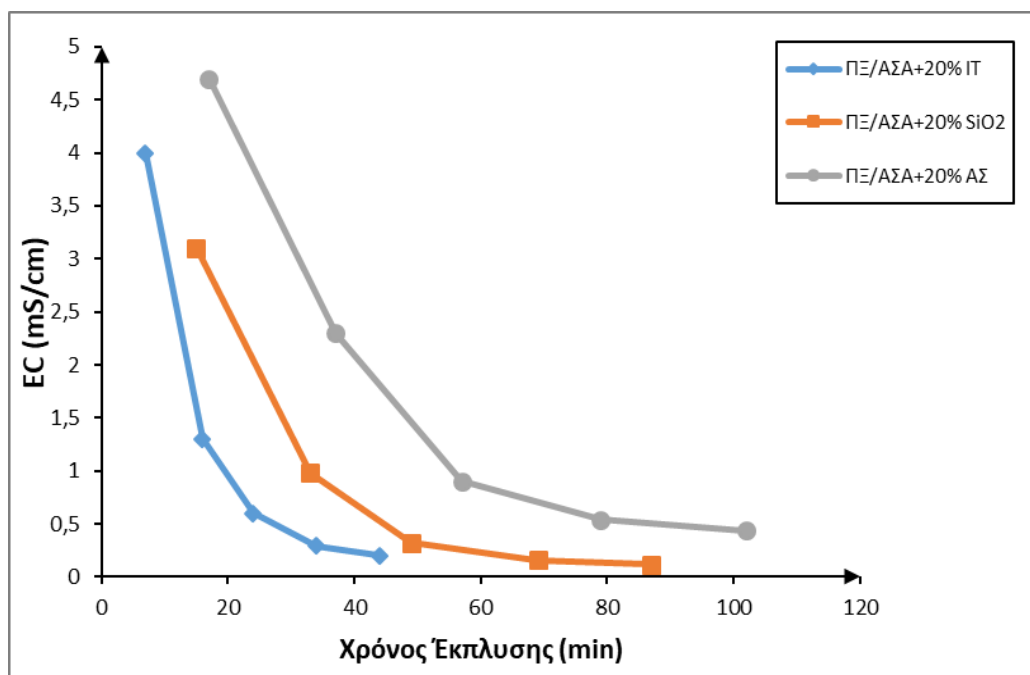
*Μείγμα: ΠΞ/ΑΣΑ+10%ΙΤ+10%SiO₂+10%ΑΣ



Διάγραμμα 4.4.2: EC υδατικών εκπλυμάτων εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



Διάγραμμα 4.4.3: pH υδατικών εκπλυμάτων εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



Διάγραμμα 4.4.4: EC υδατικών εκπλυμάτων εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Στους Πίνακες 4.4.3 και 4.4.4 παρουσιάζονται οι τιμές των ιόντων (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) από τα εκπλύματα του εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών για 10%, 20% και του μείγματος.

Οι μετρήσεις για ιόντα φωσφόρου έδωσαν μηδενικές τιμές, για αυτό και δεν αναφέρονται στους πίνακες. Γενικά, παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζονται σημαντικές αλλαγές στις μετρήσεις για την προσθήκη 10% σταθεροποιητών, σε σύγκριση με αυτές της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 (Πίνακας 4.3.2). Με την προσθήκη σταθεροποιητών εκπλύθηκαν παρόμοιες ποσότητες ιόντων χλωρίου και κάπως αυξημένες σε ιόντα θείου.

Όσο αφορά την προσθήκη σταθεροποιητών ποσοστού 20% στο δείγμα τέφρας, σε σχέση με το 10%, υπήρξε μια μικρή αύξηση και μείωση των ιόντων χλωρίου και θείου αντίστοιχα.

Γενικά, σε σύγκριση με την τέφρα ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, με την παρουσία των σταθεροποιητών αυξήθηκαν λίγο τα ιόντα χλωρίου και θείου, που εκπλύθηκαν. Αυτό εξηγείται από την ορυκτολογική ανάλυση των σταθεροποιητών, από τα ορυκτά ανυδρίτη και αρκανίτη, τα οποία περιέχουν θείο και συμβάλουν σε αυτή την μικρή αύξηση των ιόντων του θείου στα εκπλύματα και τα ορυκτά συλβίτη και αλίτη, αντίστοιχα, για την αύξηση των ιόντων του χλωρίου.

Πίνακας 4.4.3: Συγκεντρώσεις ιόντων στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών

Εκχύλισμα	ΠΞ/ΑΣΑ 10% ΙΤ		ΠΞ/ΑΣΑ 10% SiO ₂		ΠΞ/ΑΣΑ 10% ΑΣ		ΠΞ/ΑΣΑ Μείγμα	
	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1	53.2	359	30	447	44.7	367	32.8	361
2	16.2	323	16.2	162	9.1	312	65.4	332
3	9.1	212	9.3	59	8.4	77	5.3	91
4	8.5	101	7.8	50	8	9	4	45
5	6.9	40	7.6	47	7.7	1	3.6	12

Πίνακας 4.4.4: Συγκεντρώσεις ιόντων στα υδατικά εκπλύματα του εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών

Εκχύλισμα	ΠΞ/ΑΣΑ 20% ΙΤ		ΠΞ/ΑΣΑ 20% SiO ₂		ΠΞ/ΑΣΑ 20% ΑΣ	
	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1	58.1	304	33.4	366	25	343
2	28.2	318	27.5	318	57.6	290
3	14.4	194	26.7	140	6.7	78
4	10.2	62	9.6	106	6	11
5	8.7	27	8.7	51	5.5	2

4.4.3 Ανόργανα στοιχεία

Στους Πίνακες 4.4.5 και 4.4.6 παρουσιάζονται οι αθροιστικές συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, 10% και 20% κατά βάρος στο μείγμα του δείγματος, καθώς και του μείγματος (ΠΞ/ΑΣΑ+10%ΙΤ+10%SiO₂+10%ΑΣ).

Και στις δύο περιπτώσεις η έκπλυση του Na παραμένει υψηλή, όπως και προηγουμένως στα εκπλύματα της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 χωρίς σταθεροποιητές. Αντίθετα το K, το Mg και το Ca δείχνουν μια μικρή μείωση στο ποσοστό έκπλυσης τους παρουσία των σταθεροποιητών. Το μείγμα παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές. Σε γενική εικόνα δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές στα κύρια στοιχεία συγκριτικά με την τέφρα ΠΞ/ΑΣΑ όταν το ποσοστό των σταθεροποιητών ήταν 10%, ενώ για ποσοστό 20% παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης όλων των κύριων στοιχείων που εκπλύθηκαν, εκτός του Ca, το οποίο αυξήθηκε λίγο, λόγω της μεγάλης ποσότητας Ca στην ιπτάμενη τέφρα και στο άχυρο σίτου.

Όσο αφορά την επιρροή των σταθεροποιητών, για ποσοστό 10% στο δείγμα τέφρας, στα ιχνοστοιχεία, παρατηρείται μείωση του ποσοστού έκπλυσης όλων των ιχνοστοιχείων. Την καλύτερη απόδοση στην μείωση των ιχνοστοιχείων την καταγράφει το μείγμα. Αυτή η μείωση συνεχίστηκε με την αύξηση των σταθεροποιητών σε 20% στο δείγμα τέφρας, ειδικά στην περίπτωση του Cr, το οποίο πραγματοποίησε μείωση από 76% έως και 89%. Επίσης, 100% μείωση καταγράφηκε σε όλα τα ιχνοστοιχεία εκτός το Sr και το Cr, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Γενικότερα, τα περισσότερα στοιχεία συγκρατήθηκαν στο δείγμα της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 με την προσθήκη σταθεροποιητών, κάτι που επιφέρει περιβαλλοντικά οφέλη κατά τις αποθέσεις των τεφρών σε εδάφη, ιδιαίτερα όσον αφορά τα τοξικά στοιχεία Cr και As.

Πίνακας 4.4.5: Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσίας τεφρών και σταθεροποιητών

	ΠΞ/ΑΣΑ	ΠΞ/ΑΣΑ 10% ΙΤ	ΠΞ/ΑΣΑ 10% SiO ₂	ΠΞ/ΑΣΑ 10% ΑΣ	Μείγμα
	Κύρια στοιχεία (mg/kg)				
Na	20770 (65,7%)	19423 (26,3%)	18905 (63,8%)	19133 (81,9%)	15921 (35,6%)
Mg	31200 (7,1%)	29800 (1,9%)	28199 (4,1%)	30960 (7,7%)	26559 (2,5%)
Al	16900 (0,16%)	26660 (0,04%)	15222 (0,04%)	15210 (0,06%)	23292 (-)
K	157600 (6,3%)	144610 (0,25%)	14200 (1,8%)	156690 (1,4%)	128108 (0,09 %)
Ca	152800 (1,4%)	141810 (0,5%)	137652 (0,8%)	142160 (1,5%)	116022 (3,1%)
Fe	16100 (0,07%)	21470 (0,02%)	14554 (0,02%)	14630 (0,02%)	18454 (-)
	Ιχνοστοιχεία (µg/kg)				
Ti	6500000 (0,02%)	5854862 (0,01%)	5850024 (0,01%)	5850931 (-)	4555817 (-)
Cr	48000 (39,8%)	44288 (11,3%)	43435 (22,4%)	45054 (27,7%)	36777 (8,5%)
Mn	3873000 (-)	3499845 (-)	3497354 (-)	3779957 (-)	3031156 (-)
Co	9000 (-)	8175 (-)	8100 (-)	8100 (-)	6375 (-)
Ni	95000 (0,1%)	9924 (-)	8550 (-)	12241 (0,07%)	11715 (-)
Cu	420000 (0,2%)	380830 (-)	379813 (0,01%)	385942 (0,1%)	306585 (0,02%)
Zn	185000 (0,07%)	170575 (-)	178009 (-)	182577 (0,01%)	161161 (-)
As	- (0,2%)	3727 (-)	3019 (-)	- (0,09%)	6746 (-)
Sr	990000 (3,5%)	899841 (1,1%)	891663 (2,1%)	923159 (3,4%)	734663 (1,5%)
Pb	35000 (-)	31847 (-)	37073 (-)	32361 (-)	31281 (-)

Πίνακας 4.4.6: Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσίας τεφρών και σταθεροποιητών

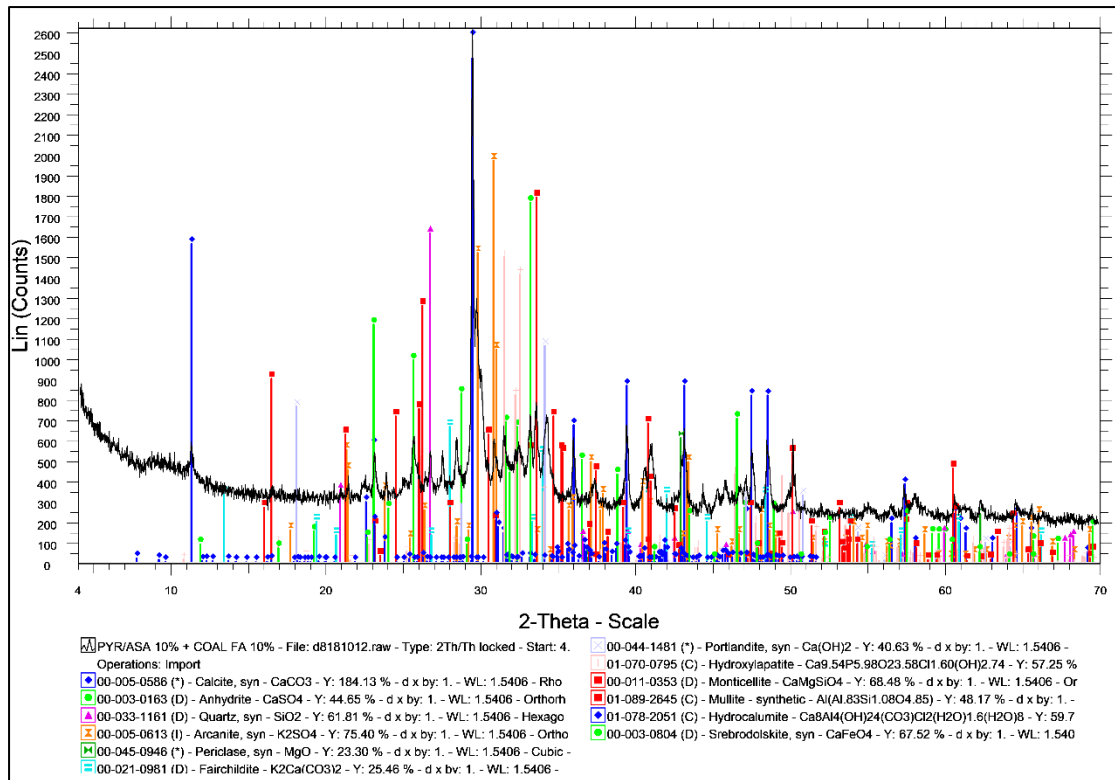
	ΠΞ/ΑΣΑ	ΠΞ/ΑΣΑ 20% IT	ΠΞ/ΑΣΑ 20% SiO ₂	ΠΞ/ΑΣΑ 20% ΑΣ
	Κύρια στοιχεία (mg/kg)			
Na	20770 (65,7%)	18076 (20,9%)	17040 (14,2%)	17496 (27,2%)
Mg	31200 (7,1%)	28400 (1,4%)	25198 (1,2%)	30720 (3%)
Al	16900 (0,2%)	36420 (-)	13544 (0,01%)	13520 (-)
K	157600 (6,3%)	131620 (0,1%)	126416 (0,8%)	155780 (0,1%)
Ca	152800 (1,4%)	130820 (1,7%)	122504 (1,8%)	131520 (3,6%)
Fe	16100 (0,07%)	26840 (-)	13007 (-)	13160 (-)
	Ιχνοστοιχεία (µg/kg)			
Ti	6500000 (0,02%)	5209724 (-)	5200048 (-)	5201863 (-)
Cr	48000 (39,8%)	40577 (6,2%)	38870 (4,4%)	42107 (9,5%)
Mn	3873000 (-)	3126689 (-)	3121710 (-)	3686913 (-)
Co	9000 (-)	7349 (-)	7200 (-)	7200 (-)
Ni	95000 (0,1%)	10349 (-)	7600 (-)	14982 (-)
Cu	420000 (0,2%)	341660 (-)	339626 (-)	351885 (-)
Zn	185000 (0,07%)	156150 (-)	171018 (-)	180153 (-)
As	- (0,2%)	7455 (-)	6038 (-)	- (-)
Sr	990000 (3,5%)	809682 (0,9%)	793325 (0,9%)	856318 (1,5%)
Pb	35000 (-)	28693 (-)	39147 (-)	29722 (-)

4.4.4 Χαρακτηρισμός βέλτιστων σταθεροποιημένων δειγμάτων

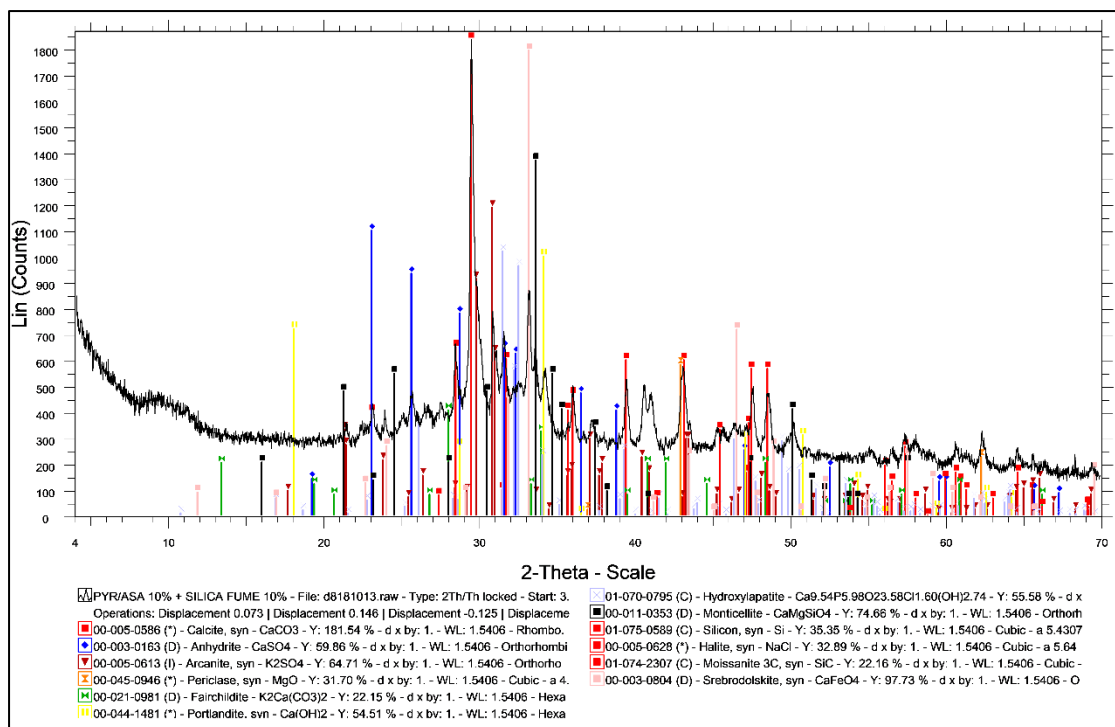
Στα Διαγράμματα 4.4.5, 4.4.6, 4.4.7 και 4.4.8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των τεφρών παρουσία σταθεροποιητών (ΠΞ/ΑΣΑ +10% ΙΤ, ΠΞ/ΑΣΑ +20% SiO₂, ΠΞ/ΑΣΑ +20% ΑΣ, Μείγμα) και στον Πίνακα 4.4.7 καταγράφεται η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση.

Τα ποσοστά της ορυκτολογικής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον πίνακα αυτόν, συμφωνούν με τις ορυκτολογικές αναλύσεις της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 (Πίνακας 4.2.1) και των σταθεροποιητών (Πίνακας 4.4.1). Παρουσιάζεται μεγάλο ποσοστό άμορφης φάσης, το οποίο εξηγείται από το μεγάλο ποσοστό που καταλαμβάνει το Si στους σταθεροποιητές, το οποίο έχει μη κρυσταλλική μορφή. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση τέφρας, η οποία περιλαμβάνει άμορφο πυρίτιο, συμβάλλει στην παγίδευση βαρέων μετάλλων κατά την ανάμειξη της με τέφρα είτε από καύση λιγνίτη, είτε βιομάζας, λόγω της μεγάλης επιφάνειας και της υψηλής αντιδραστικότητας που παρουσιάζουν τα σωματίδια του άμορφου πυριτίου [33,36]. Το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφης φάσης το καταλαμβάνει το δείγμα με ποσοστό 20% SiO₂, καθώς έχει και το μεγαλύτερο ποσοστό Si (Πίνακας 4.4.2) σε σύγκριση με τους υπόλοιπους σταθεροποιητές. Το μικρότερο ποσοστό το καταλαμβάνει το δείγμα με ποσοστό 10% ΙΤ, ενώ το μείγμα παρουσιάζει μια ενδιάμεση τιμή.

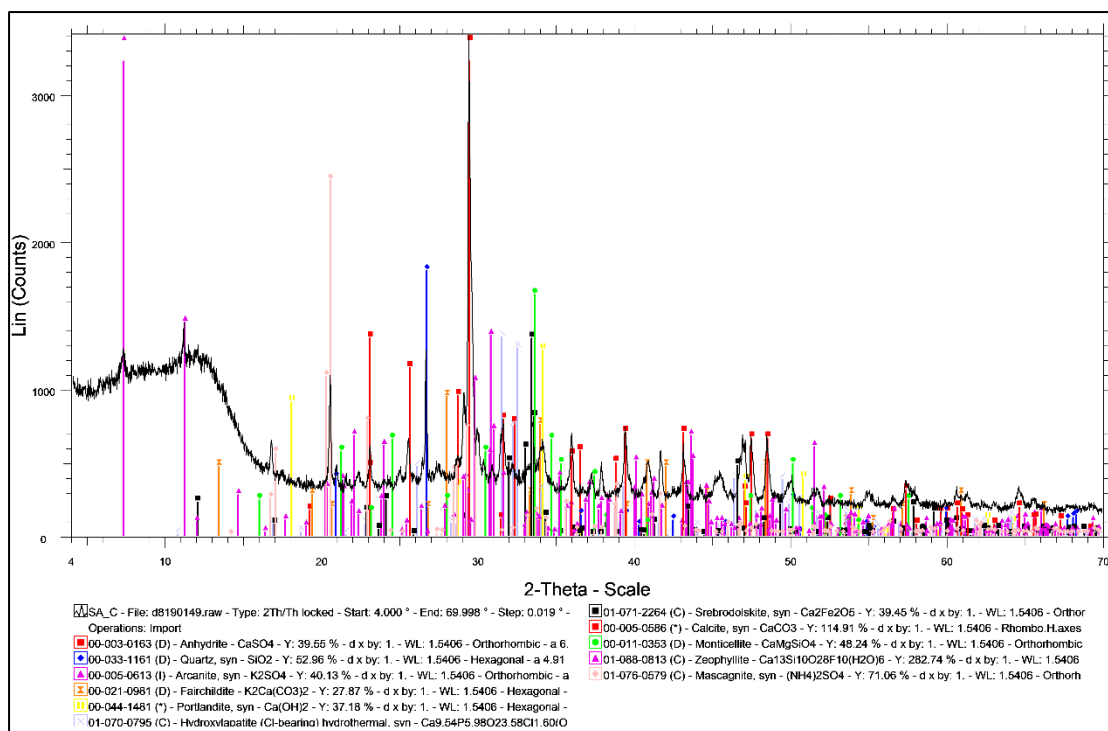
Από τις ορυκτολογικές φάσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4.7, σε μεγαλύτερα ποσοστά απαντώνται ο ασβεστίτης, ο σρεβροδολοσκίτης και ο αρκανίτης, κάτι το οποίο συνεπάγεται από την μεγάλη συμμετοχή του Ca και του K στα δείγματα ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ιπτάμενη τέφρα και άχυρα σίτου. Την εμφάνισή τους έκαναν τέσσερα νέα ορυκτά, ο υδροκαλουμίτης, ο μασκανίτης, ο ζεοφυλλίτης και ο μπιφοσαμίτης, τα οποία πιθανόν να δημιουργήθηκαν κατά την επεξεργασία των τεφρών με τους σταθεροποιητές.



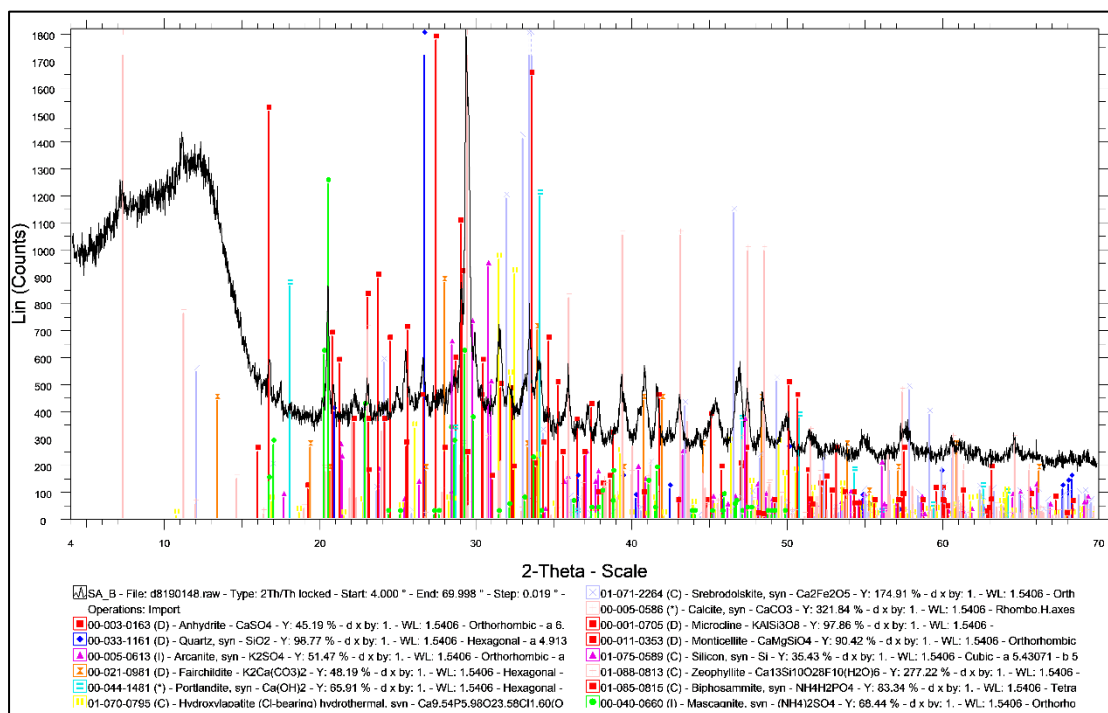
Διάγραμμα 4.4.5: Ακτινοδιάγραμμα XRD ΠΞ/ΑΣΑ +10% IT



Διάγραμμα 4.4.6: Ακτινοδιάγραμμα XRD ΠΞ/ΑΣΑ +20% SiO_2



Διάγραμμα 4.4.7: Ακτινοδιάγραμμα XRD ΠΞ/ΑΣΑ +20% ΑΣ



Διάγραμμα 4.4.8: Ακτινοδιάγραμμα XRD μείγμα

Πίνακας 4.4.7: Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση τεφρών παρουσία σταθεροποιητών

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΠΞ/ΑΣΑ + 10% ΙΤ	ΠΞ/ΑΣΑ + 20% SiO ₂	ΠΞ/ΑΣΑ + 20% ΑΣ	ΠΞ/ΑΣΑ + μείγμα
Άμορφο	36	45	38	41
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	3	2	3	2
Αρκανίτης (K ₂ SO ₄)	7	7	7	7
Σρεβροδολοσκήτης (Ca ₂ Fe ³⁺ ₂ O ₅)	10	10	8	6
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	18	16	15	15
Φαιρχιλνίτης [K ₂ Ca(CO ₃) ₂]	3	3	3	2
Αλίτης (NaCl)	-	2	-	-
Υδροκαλουμίτης Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (Cl,CO ₃ ,OH) ₂ · 4H ₂ O	3	-	-	-
Υδροξυαπατίτης [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)]	3	3	4	3
Μασκανίτης (NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	7	7
Μικροκλίνη [KAlSiO ₃ O ₈]	-	-	4	3
Μοντικελίτης Ca(MgFe)SiO ₄	3	2	3	3
Περίκλαστο (MgO)	3	2	-	-
Πορτλανδίτης (Ca(OH) ₂)	3	2	3	3
Χαλαζίας (SiO ₂)	3	-	3	3
Μοϊσανίτης (SiC)	-	3	-	-
Πυρίτιο (Si)	-	3	-	2
Μουλλίτης (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	5	-	-	-
Ζεοφυλλίτης Ca ₁₃ Si ₁₀ O ₂₈ (OH) ₂ F ₈ · 6H ₂ O	-	-	2	2
Μπιφοσαμίτης NH ₄ H ₂ PO ₄	-	-	-	2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Το έδαφος που συλλέχτηκε από την περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων ήταν πλούσιο σε χαλαζία. Το pH του ήταν ουδέτερο και οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων πολύ χαμηλές.
- Στην τέφρα του πυρηνόξυλου μετρήθηκαν υψηλές τιμές σε κάλιο και σε ασβέστιο, κυρίως υπό μορφή αρκανίτη και ανυδρίτη, αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα δείγματα που εμπεριείχαν πυρηνόξυλο (ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20) εμφανίστηκαν ανάλογα αποτελέσματα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε όλες τις τέφρες ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων για χρήση των τεφρών στη γεωργία.
- Το pH των υδατικών εκπλυμάτων του εδάφους παρουσία των τεφρών πυρηνόξυλου(ΠΞ), λυματολάσπης(ΛΛ), αστικών στερεών αποβλήτων(ΑΣΑ) και μιγμάτων αυτών (ΠΞ/ΛΛ 50:50, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20) αυξήθηκε σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης (εκτός των τεφρών ΛΛ και ΠΞ/ΛΛ 50:50), λόγω της περιεκτικότητας περισσότερων αλκαλίων (Ca,Mg,K) στις τέφρες αυτές. Αντιθέτως, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε συναρτήσει του χρόνου. Όσο αφορά τις αναλύσεις σε ιόντα των υδατικών εκπλυμάτων, τα θεικά ιόντα παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές σε όλα τα δείγματα. Από την έκπλυση των κύριων στοιχείων, το μεγαλύτερο ποσοστό παρουσίασε το Na και ακολούθως το K. Από τα ιχνοστοιχεία, το Cr παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές στα εκπλύματα από μείγματα τεφρών που περιείχαν ΑΣΑ, ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσίασαν χαμηλά ποσοστά σε όλα τα εκπλύματα.
- Οι τιμές του pH των εκπλυμάτων του εδάφους παρουσία των τεφρών και των σταθεροποιητών ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Μελίτης(IT), "silica fume"(SiO₂) και τέφρας άχυρου σίτου(ΑΣ), σε αναλογίες ΠΞ/ΑΣΑ +10%IT, ΠΞ/ΑΣΑ +10%SiO₂, ΠΞ/ΑΣΑ +10%ΑΣ, Μείγμα: ΠΞ/ΑΣΑ +10%IT +10%SiO₂ +10%ΑΣ, ήταν χαμηλότερες στο μείγμα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα που περιείχαν σταθεροποιητές, το οποίο οφείλεται στην χαμηλότερη περιεκτικότητα αλκαλίων στις τέφρες των σταθεροποιητών. Επίσης, με την προσθήκη των σταθεροποιητών παρατηρήθηκε αύξηση στα ιόντα χλωρίου και θείου, που εκπλύθηκαν, σε σύγκριση με την τέφρα ΠΞ/ΑΣΑ 90:10.

- Κατά την έκπλυση του εδάφους παρουσία τεφρών και σταθεροποιητών, το ποσοστό έκπλυσης του Na παρέμεινε υψηλό, ενώ τα K, Mg και Ca παρουσίασαν μια μικρή μείωση για ποσοστό σταθεροποιητών 10%. Αντίθετα, για ποσοστό σταθεροποιητών 20% παρουσιάστηκε μείωση της συγκέντρωσης όλων των κύριων στοιχείων, εκτός του Ca.
- Για ποσοστό 10% σταθεροποιητών στην τέφρα του ΠΞ/ΑΣΑ καταγράφηκε μείωση του ποσοστού έκπλυσης όλων των ιχνοστοιχείων, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε το μείγμα των σταθεροποιητών σε ποσοστό 10% έκαστο, η μείωση έκπλυσης των ιχνοστοιχείων ήταν υψηλότερη. Για ποσοστό σταθεροποιητών 20%, η μείωση των ιχνοστοιχείων συνεχίστηκε έως και 100% για όλα τα ιχνοστοιχεία, εκτός του Sr, το οποίο είχε πολύ χαμηλές τιμές και του Cr, το οποίο όμως παρουσίασε ιδιαίτερη μείωση από 76% έως και 89%.
- Γενικά, παρατηρήθηκε συγκράτηση της πλειοψηφίας των στοιχείων στο δείγμα της τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 με την προσθήκη των σταθεροποιητών κατά την έκπλυση από το έδαφος. Το μεγάλο ποσοστό σε άμορφο πυρίτιο των σταθεροποιητών φαίνεται ότι συνέβαλε στην παγίδευση των βαρέων μετάλλων, κάτι που αναμένεται να επιφέρει θετικά περιβαλλοντικά οφέλη κατά τις αποθέσεις τεφρών σε εδάφη, ιδιαίτερα στην περίπτωση των τοξικών στοιχείων Cr και As.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Rajesh P. Rastogia, Ashok Pandeyb, Christian Larrochec, Datta Madamward, «Algal Green Energy – R & D and technological perspectives for biodiesel production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 2946–2969.
- [2] N. Gaurava, S. Sivasankarib, GS Kiranc, A. Ninawea, J. Selvin, «Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 205–214.
- [3] Yongxiu He, Yang Xu, Yuexia Pang, Huiying Tian, Rui Wu, «A regulatory policy to promote renewable energy consumption in China: Review and future evolutionary path», *Renewable Energy*, 89 (2016) 695e705.
- [4] Mehdi Jahangiria, Rana Abdelahi Rizib, Akbar Alidadi Shamsabadi, «Feasibility study on simultaneous generation of electricity and heat using renewable energies in Zarrin Shahr, Iran», *Sustainable Cities and Society*, 38 (2018) 647–661.
- [5] Σημειώσεις στα πλαίσια του μαθήματος Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Δέσποινα Βάμβουκα, Δρ. Στυλιανός Σφακιωτάκης, ΜΠΣ: Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [6] Carlos Rodríguez-Monroya, Gloria Mármol-Acitoresb, Gabriel Nilsson-Cifuentes, «Electricity generation in Chile using non-conventional renewable energy sources – A focus on biomass», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 937–945
- [9] Βάμβουκα Δ., «Βιομάζα: Βιοενέργεια και Περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα (2009).
- [10] Pay Drechsel, Manzoor Qadir, Dennis Wichelns, «Wastewater - Economic Asset in an Urbanizing World», March 2015.
- [12] Peitao Zhao, Yafei Shen, Shifu Ge, Zhenqian Chen, Kunio Yoshikawa, «Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment», *Applied Energy*, 131 (2014) 345–367.
- [13] M.C. Samolada, A.A. Zabaniotou, «Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece», *Waste Management*, 34 (2014) 411–420.
- [14] Ευθύμιος Νταράκας, «Όρια συγκέντρωσης και αδρανοποίηση των τοξικών ρύπων για περιβαλλοντικά αποδεκτούς τρόπους διάθεσης υλούς εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων», Λέκτορας Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ., Σεπτέμβριος - Οκτώβριος 2006.

- [15] Natarianto Indrawan, Sunil Thapa, Prakashbhai R. Bhoi, Raymond L. Huhnke, Ajay Kumar, «Electricity power generation from co-gasification of municipal solid wastes and biomass: Generation and emission performance», *Energy*, 162 (2018) 764e775.
- [17] Mohammad Ali Rajaeifara, Hossein Ghanavatib, Behrouz B. Dashtid, Reinout Heijungse, Mortaza Aghbashlof, Meisam Tabatabaei, «Electricity generation and GHG emission reduction potentials through different municipal solid waste management technologies: A comparative review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 414–439.
- [18] Παπαγιάννης Ιωάννης, «Μελέτη για την ενεργειακή αξιοποίηση των ΑΣΑ μέσω συν-καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη - απόδοση, εκπομπές αέριων ρύπων, στερεά απόβλητα», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά Μάιος 2018.
- [20] Syed Shatir A. Syed-Hassana, Yi Wanga, Song Hua, Sheng Sua, Jun Xiang, «Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (2017) 888–913.
- [21] Paul Chen, Qinglong Xie, Min Addy, Wenguang Zhou, Yuhuan Liu, Yunpu Wang, Yanling Cheng, Kun Li, Roger Ruan, «Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production», *Bioresource Technology* 215 (2016) 163–172.
- [22] Αλεξανδράκης Στυλιανός, «Απόδοση και εκπομπές αέριων ρύπων κατά την θερμική αξιοποίηση λυματολάσπης βιολογικού καθαρισμού Χανίων, από συν-καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά Φεβρουάριος 2018.
- [23] Takahiro Murakami, Yoshizo Suzuki, Hidekazu Nagasawa, Takafumi Yamamoto, Takami Koseki, Hitoshi Hirose, Seiichiro Okamoto, «Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery», *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 778–783.
- [24] Jia-Wei Lu, Sukun Zhang, Jing Hai, Ming Lei, «Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: A comparison with developed regions», *Waste Management*, 69 (2017) 170–186.
- [27] Παπαπολυκάρπου Ζωή, «Μελέτη εκχύλισης βαρέων και τοξικών μετάλλων σε καλλιεργούμενα εδάφη της Κρήτης από ιπτάμενες τέφρες αγροτικών αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά Οκτώβριος 2018.
- [28] Jie Yu, Yu Qiao, Lushi Sun, Limei Jin, Wenxia Wang, Chuan Ma, «Detoxification of ashes from a fluidized bed waste incinerator», *Chemosphere*, 134 (2015) 346–354.
- [29] Teng Wang, Yongjie Xue, Min Zhou, Yunjuan Yuan, Suyun Zhao, Gang Tan, Xian Zhou, Junjun Geng, Shaopeng Wu, Haobo Hou, «Comparative study on the mobility and speciation of heavy metals in ashes from co-combustion of sewage sludge/dredged sludge and rice husk», *Chemosphere*, 169 (2017) 162e170.

- [30] Chrisanthi Vavva, Epaminondas Voutsas, Kostis Magoulas, «Process development for chemical stabilization of fly ash from municipal solid waste incineration», chemical engineering research and design, 125 (2017) 57–71.
- [31] A. Karagiannidis, St. Kontogianni, D. Logothetis, «Classification and categorization of treatment methods for ash generated by municipal solid waste incineration: A case for the 2 greater metropolitan regions of Greece», Waste Management, 33 (2013) 363–372.
- [32] Yue Mua, Amirhomayoun Saffarzadehb, Takayuki Shimaoka, «Feasibility of using natural fishbone apatite on removal of Pb from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash», Procedia Environmental Sciences, 31 (2016) 345 – 350.
- [33] N. Rodellaa, A. Bosioa, A. Zaccoa, L. Borgesea, M. Pasqualia, R. Dalipia, L.E. Deperoa, V. Patelb, P.A. Binghamb, E.Bontempia, «Arsenic stabilization in coal fly ash through the employment of waste materials», Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 1352–1357.
- [35] Simiao Wu, Yunfeng Xu, Jun Sun, Zhenbang Cao, Jizhi Zhou, Yun Pan, Guangren Qian, «Inhibiting evaporation of heavy metal by controlling its chemical speciation in MSWI fly ash», Fuel, 158 (2015) 764–769.
- [36] L. Benassi, A. Bosio, R. Dalipi, L. Borgese, N. Rodella, M. Pasquali, L.E. Depero, P. Bergese, E. Bontempi, «Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator», Journal of Environmental Management, 159 (2015) 128e134.
- [37] R.V.Silva, J.de Brito, C.J.Lynn, R.K.Dhir, «Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: A review», Conservation and Recycling, 140 (2019) 23-35.
- [38] Joseph AM, Snellings R, Van den Heede P, Matthys S, De Belie N, «The Use of Municipal Solid Waste Incineration Ash in Various Building Materials: A Belgian Point of View», Materials (Basel). 2018 Jan 16;11.
- [39] David A, Kellermeyer, Sheree L. Stewart, «Environmental Impacts And Management Alternatives Of Municipal Waste Combustor Ash», Environ Impact Assess Rev 1989;9:223-238.
- [40] Στυλιανός Ι. Σφακιωτάκης, «Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας - θερμικές και κινητικές αναλύσεις», Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2016.
- [41] Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr T.R., Miles T.R., «Combustion properties of biomass», Fuel Processing Technology 54, 17–46, (1998).
- [42] Vamvuka D., Zografos D., Alevizos G., «Control methods for mitigating biomass ashrelated problems in fluidized beds, Bioresource Technology», 99, 3534–3544, (2008).

- [43] Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., «An overview of the chemical composition of biomass», *Fuel* 89, 913–933, (2010).
- [44] Vamvuka D., Saxioni S., «Investigation of slagging/fouling and environmental impact of ashes produced from co-combustion of urban wastes with lignite», 16th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Ioannina, 24-27 September, (2011).
- [45] Cascarosa E., Gea G., Arauzo J., «Thermochemical processing of meat and bone meal: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 942– 957, (2012).
- [46] Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., «An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1.Phase–mineral and chemical composition and classification», *Fuel*, 105, 40–76, (2013).
- [47] Magdziarz A., Wilk M., «Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal Combustion», *Energy Conversion and Management* 75, 425–430, (2013).
- [48] Alberta Environment, Standards and Guidelines for the Use of Wood Ash as a Liming Material for Agricultural Soils, ISBN: 0-7785-2281-4 (On-line Edition), (2002).
- [49] Κάρτσωνας Ν., «Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων», Βιβλιοθήκη ΤΕΕ, (2005).
- [50] Thy P., Leshner C., Jenkins B., Gras M., Shiraki R., «Trace metal mobilization during combustion of biomass fuels», Pier final project report, University of California Davis, (2008).
- [51] Vassilev S., Vassileva, C.G., Baxter D., «Trace element concentrations and associations in some biomass ashes», *Fuel*, 129, 292–313, (2014b).
- [52] Ατσαλάκης Κωνσταντίνος, «Φυτοεξυγίανση εδάφους από κάδμιο με χρήση του αλοφύτου», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2014.
- [53] Jakob, A., Stucki, S., Kuhn, P., 1995. «Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash». *Environ. Sci. Technol.* 29, 2429–2436.
- [54] Banks, C.J., Lo, H.-M., 2003. «Assessing the effects of municipal solid waste incinerator bottom ash on the decomposition of biodegradable waste using a completely mixed anaerobic reactor». *Waste Manage. Res.* 21, 225–234.
- [55] Malliou, O., Katsioti, M., Georgiadis, A., Katsiri, A., 2007. «Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge». *Cem. Concr. Compos.* 29,55e61.
- [56] Αθανάσιος Δ. Βλαμίδης, «Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγορσκή της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά Μάρτιος, 2009.

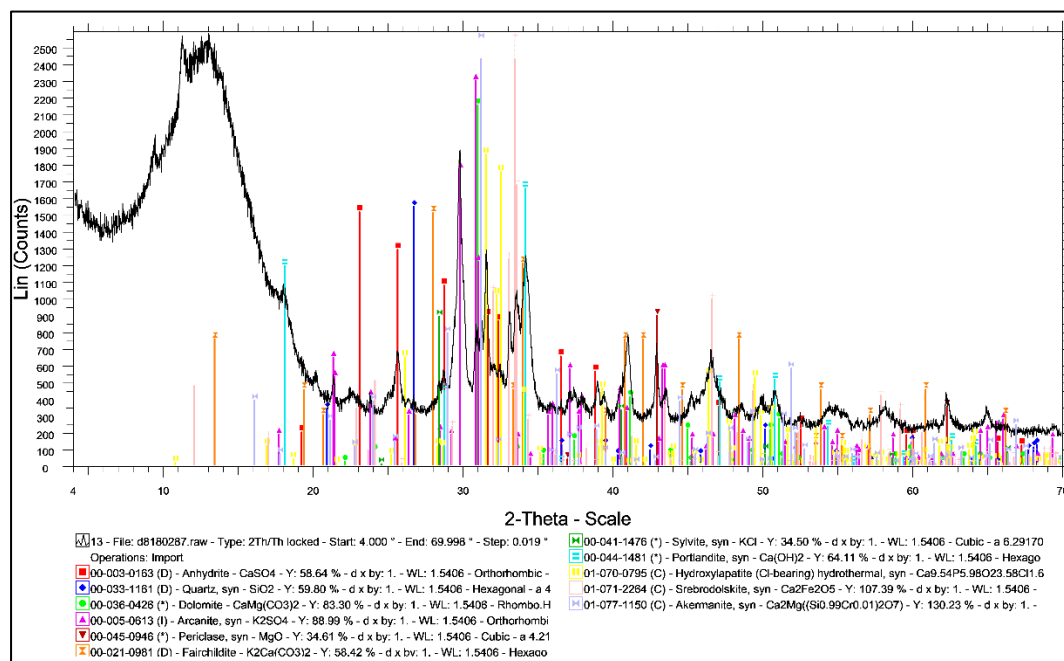
- [57] Αποθετήριο Κάλλιπος, Σημειώσεις: «Προσδιορισμός του αφομοιώσιμου ή διαθέσιμου φωσφόρου», Κεφάλαιο 10.
- [58] Δραγάζης Ελευθέριος, «Αξιολόγηση των Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Υπόγειου Νερού στην Παράκτια Περιοχή της Χαλέπας», τεχνολογικό εκπαιδευτικό ίδρυμα Κρήτης, Χανιά 2010.
- [59] Παπαδάκης Βασίλειος, «Αξιολόγηση και σύγκριση τεφρών από συν-καύση αστικών αποβλήτων σε σταθερή και ρευστοποιημένη κλίνη», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Οκτώβριος 2018.
- [60] Έσσερ Κατερίνα, «Εκτίμηση της Ποιότητας Βιοεξανθρακωμάτων ως Βελτιωτικά Εδάφους», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά Φεβρουάριος 2019.
- [61] Κωνσταντίνος Σινάνης, Εργαστηριακές Ασκήσεις Διαχείρισης Εδαφών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.
- [62] Schollenberger CJ, Simon RH. «Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method» Soil Science, 1945: 59: 13-24.

Διαδικτυακές Πηγές

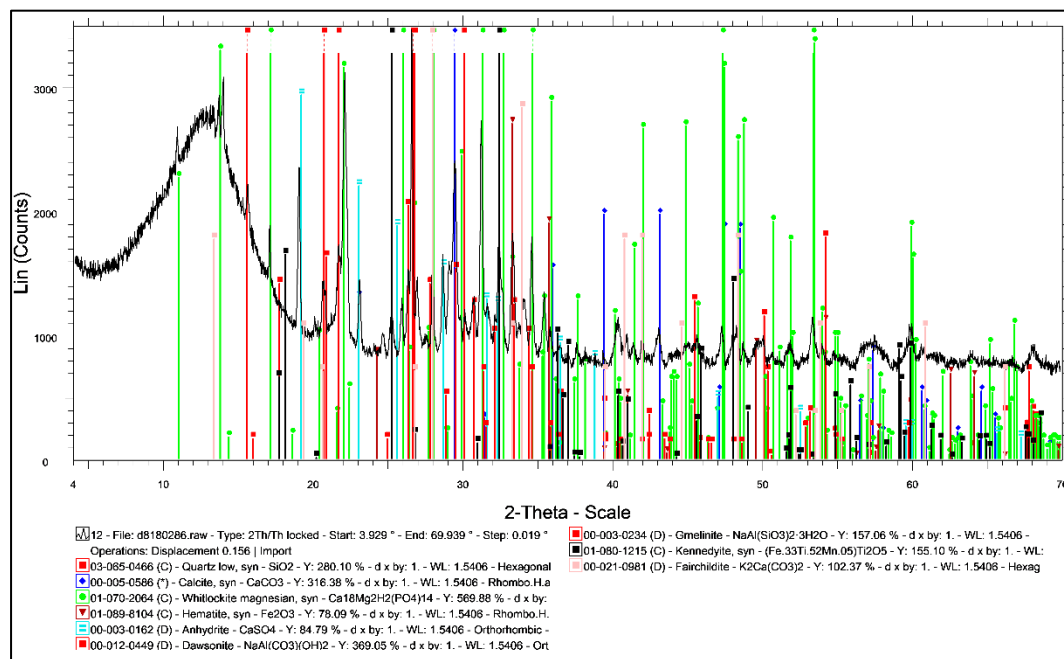
- [7] <https://www.iea.org/>
- [8] <https://bioenergyeurope.org>
- [11] <https://www.statista.com>
- [16] <http://www.atlas.d-waste.com/>
- [19] <https://ourworldindata.org/>
- [25] www.eia.gov
- [26] <https://www3.epa.gov>
- [34] <https://ec.europa.eu/eurostat>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

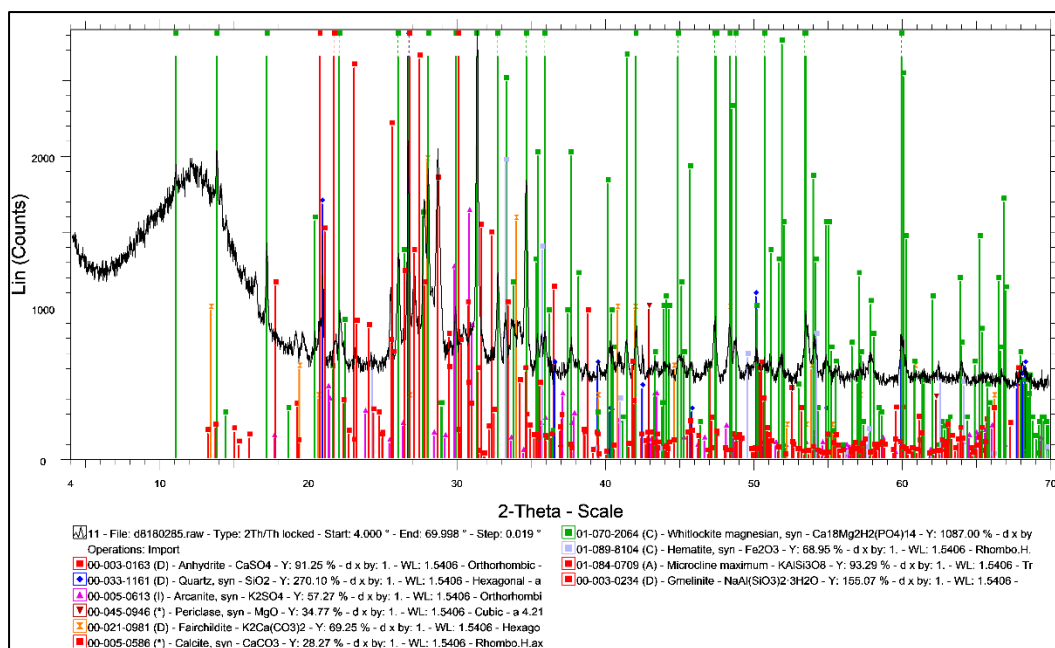
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.2



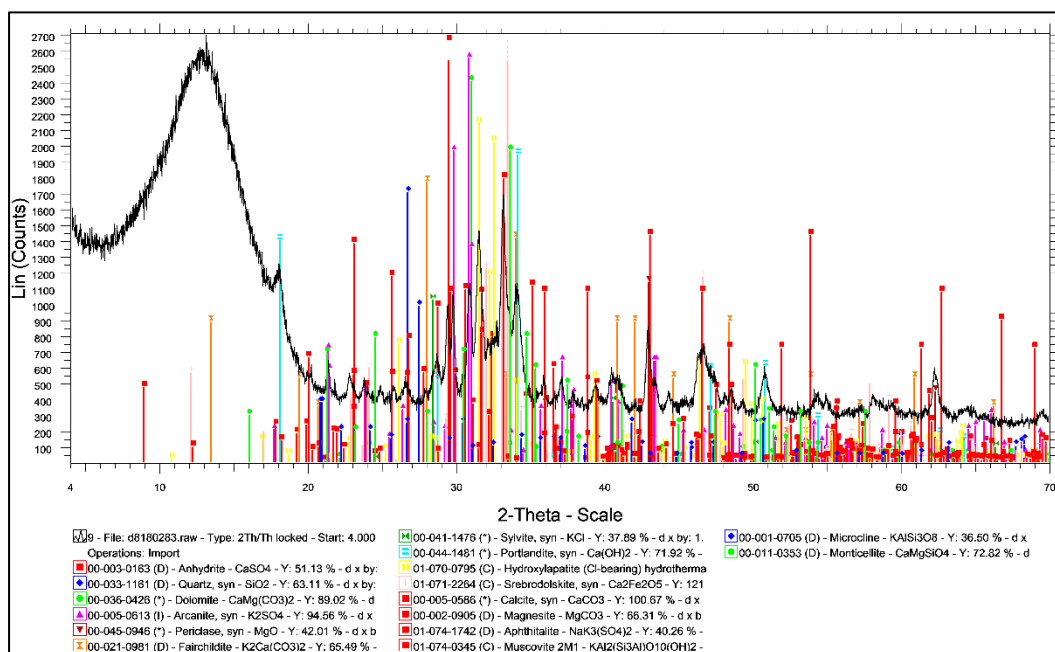
Διάγραμμα 1: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας πυρηνόξυλου (ΠΞ) από σταθερή κλίνη



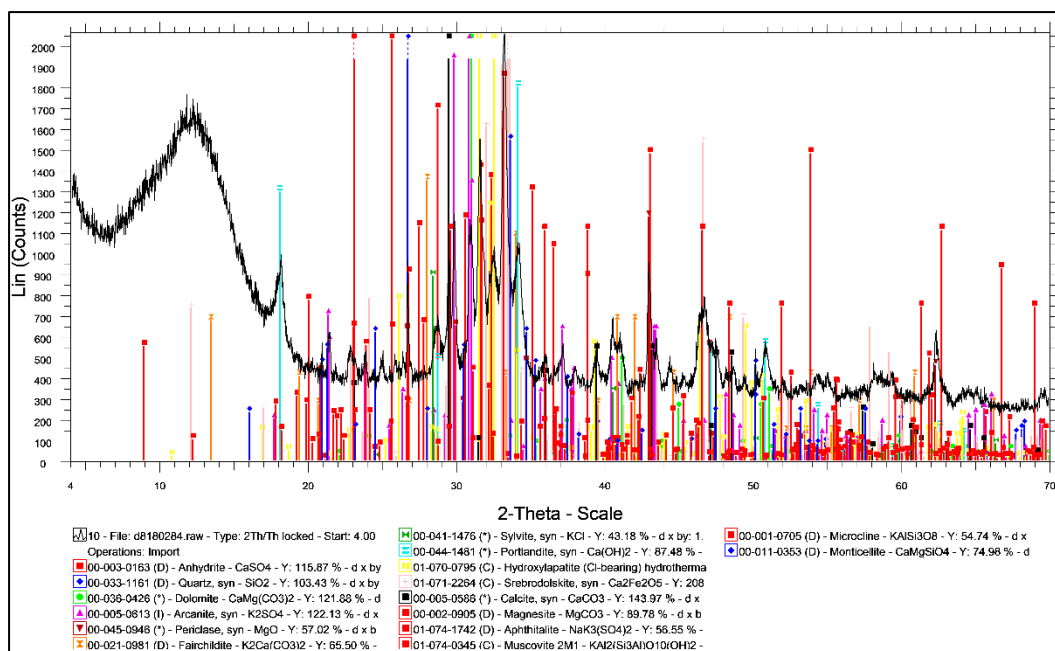
Διάγραμμα 2: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας λυματολάσσης (ΛΛ) από σταθερή κλίνη



Διάγραμμα 3: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας ΠΞ/ΛΛ 50:50 από σταθερή κλίνη



Διάγραμμα 4: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 από σταθερή κλίνη



Διάγραμμα 5: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 από σταθερή κλίνη

Πίνακας 3: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50 σε κύρια στοιχεία (g/kg)

Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
ΠΞ	17.8	35.4	11.1	238.1	152.9	16.8
ΛΛ	8.2	42.6	22.2	58.9	54.3	46.9
ΠΞ/ΛΛ 50:50	11.9	39	13.2	106.2	68	32.9

Πίνακας 4: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων ΠΞ, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 σε κύρια στοιχεία (g/kg)

Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
ΠΞ	17.8	35.4	11.1	238.1	152.9	16.8
ΠΞ/ΑΣΑ 90:10	20.8	31.2	16.9	157.6	152.8	16.1
ΠΞ/ΑΣΑ 80:20	23.7	27.6	22.8	84.6	152.9	16.1

Πίνακας 5: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων ΠΞ, ΛΛ, ΠΞ/ΛΛ 50:50 σε ιχνοστοιχεία (mg/kg)

Δείγμα	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΠΞ	7734.1	44	6971.8	6.9	53.9	447.5	131.2	-	963.4	38.3
ΛΛ	12077.2	147.1	4647.9	6.32	89	759.9	2640.9	-	755.8	166.5
ΠΞ/ΛΛ 50:50	10113.9	83.44	4647.9	5.7	62.7	687	2038.3	-	898.8	148

Πίνακας 6: Χημική ανάλυση τέφρας των καυσίμων ΠΞ, ΠΞ/ΑΣΑ 90:10, ΠΞ/ΑΣΑ 80:20 σε ιχνοστοιχεία (mg/kg)

Δείγμα	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΠΞ	7734.1	44	6971.8	6.9	53.9	447.5	131.2	-	963.4	38.3
ΠΞ/ΑΣΑ 90:10	6500	48	3873	9	9.5	420	185	-	990	35
ΠΞ/ΑΣΑ 80:20	5354.4	51.2	774.6	11	137.1	399.7	242.6	-	1026	33.6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.3

Πίνακας 5: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας πυρηνόξυλου (ΠΞ)

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	556.83	114.36	3.38	1459.34	60.28	2.72			
2	162.83	17.75	36.39	778.78	41.47	14.13			
3	81.34	3.83	40.73	603.91	19.80	14.13			
4	42.64	2.20	28.50	394.16	10.01	9.24			
5	38.57	3.25	40.25	337.18	14.63	15.11			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (μg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	177.87	1491.23	21.20	38.67	465.07	74.59	151.98	281.92	-
2	753.66	382.55	193.86	55.43	864.71	149.28	418.26	164.73	5.52
3	732.44	156.63	160.13	48.66	621.85	211.40	330.40	109.78	3.23
4	461.60	72.90	89.21	24.37	359.32	120.81	220.48	53.09	-
5	788.78	74.37	107.94	35.71	463.79	124.35	200.10	98.16	-

Πίνακας 6: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας λυματολάσσης (ΛΛ)

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	166.09	13.34	0.74	9.03	72.82	0.54			
2	23.21	1.90	0.79	3.05	29.70	0.67			
3	14.28	2.00	0.89	3.95	34.60	0.67			
4	10.39	1.50	0.78	3.64	11.10	0.67			
5	9.80	2.10	0.84	3.53	9.60	0.67			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	78.32	10.14	2.47	-	1.36	76.46	5.42	132.63	-
2	8.92	8.68	0.47	-	-	-	2.38	80.32	-
3	15.19	8.35	4.14	-	-	5.45	2.24	128.35	-
4	11.43	6.90	7.09	-	-	8.64	2.80	30.99	-
5	12.96	7.12	15.13	-	-	-	2.94	17.64	-

Πίνακας 7: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΛΛ 50:50

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	150.40	134.08	-	8.94	664.62	0.43			
2	37.11	32.48	0.10	6.51	142.34	0.22			
3	15.34	5.68	3.06	4.34	21.23	1.20			
4	10.04	2.90	9.50	3.57	10.01	3.26			
5	8.52	3.94	16.26	3.82	16.17	5.43			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	92.79	-	11.17	1.36	262.61	-	1068.01	-
2	55.08	170.37	-	-	4.88	7.48	7.48	214.63	-
3	66.70	92.40	-	-	-	70.74	-	40.44	-
4	180.90	47.08	7.95	2.45	-	65.86	-	20.89	-
5	303.94	39.38	18.65	5.58	-	45.92	-	31.69	-

Πίνακας 8: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας πυρηνόξυλου/αστικών στερεών αποβλήτων 90:10 (ΠΞ/ΑΣΑ 90:10)

ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΡΡΙΨΕΩΝ 30.10 (ΠΕ/ΑΖΑ 30.10)									
Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	464.11	122.40	-	180.77	471.30	0.11			
2	120.94	19.20	2.08	97.32	81.80	1.01			
3	40.94	7.00	30.16	50.73	19.40	12.47			
4	31.09	4.90	24.14	40.33	9.80	9.33			
5	31.04	3.00	22.85	33.93	9.20	8.88			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	9979.85	20.46	37.97	24.04	62.37	82.03	1012.99	-
2	44.45	3524.00	8.87	1.78	10.59	-	24.82	174.71	-
3	398.69	774.81	77.21	19.49	19.91	57.95	20.61	71.15	-
4	280.94	278.16	64.21	11.02	12.18	45.93	12.76	43.38	-
5	239.41	143.70	64.21	10.36	20.97	141.17	14.30	39.69	-

Πίνακας 9: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 80:20

ΠΕΡΑΖΕΑ 00.20

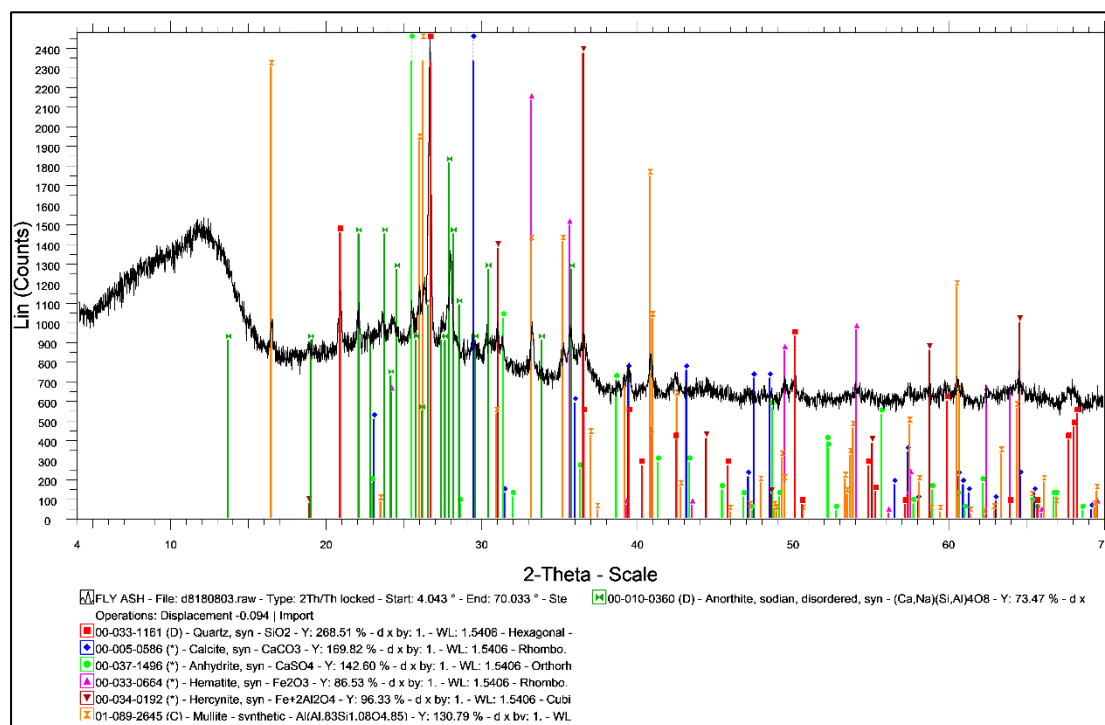
Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	614.31	91.50	0.02	589.63	312.70	0.45			
2	162.41	16.00	2.83	172.46	61.50	1.46			
3	63.53	13.50	14.01	77.57	19.70	5.62			
4	41.37	3.60	18.27	56.38	7.80	7.19			
5	36.33	5.00	23.72	51.15	7.80	9.55			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	3.21	5615.47	-	6.01	25.84	-	9.82	686.81	-
2	32.61	1816.54	8.51	-	8.90	-	7.85	167.92	-
3	185.06	569.00	35.83	4.34	6.46	10.99	10.52	79.49	-
4	185.76	238.09	44.93	7.57	6.88	26.86	12.34	40.40	-
5	283.31	182.10	63.73	13.25	12.07	32.22	13.74	57.92	-

Πίνακας 10: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους περιοχής Ακρωτηρίου

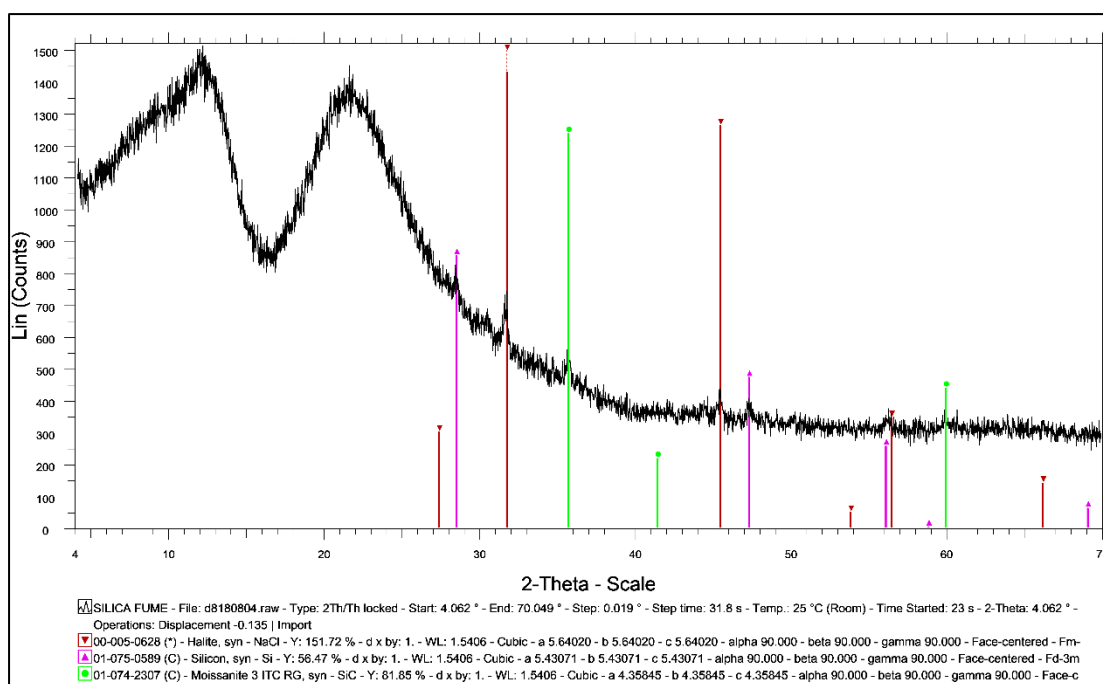
Ακρωτήριο

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	65.29	5.20	5.19	147.83	12.07	2.70			
2	15.54	1.39	3.96	7.98	2.61	1.75			
3	10.77	0.93	1.98	4.22	2.05	0.95			
4	8.08	0.86	1.13	2.30	1.91	0.61			
5	11.42	17.55	1.60	8.88	4.52	0.80			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	133.24	200.44	28.15	112.06	9.14	33.10	-	36.08	-
2	71.59	98.36	12.55	3.08	6.99	2.15	-	2.58	-
3	34.69	36.68	6.28	-	6.36	1.82	-	-	-
4	22.19	17.65	5.06	-	-	-	-	-	-
5	78.94	25.01	11.95	-	91.06	9.43	34.74	6.22	-

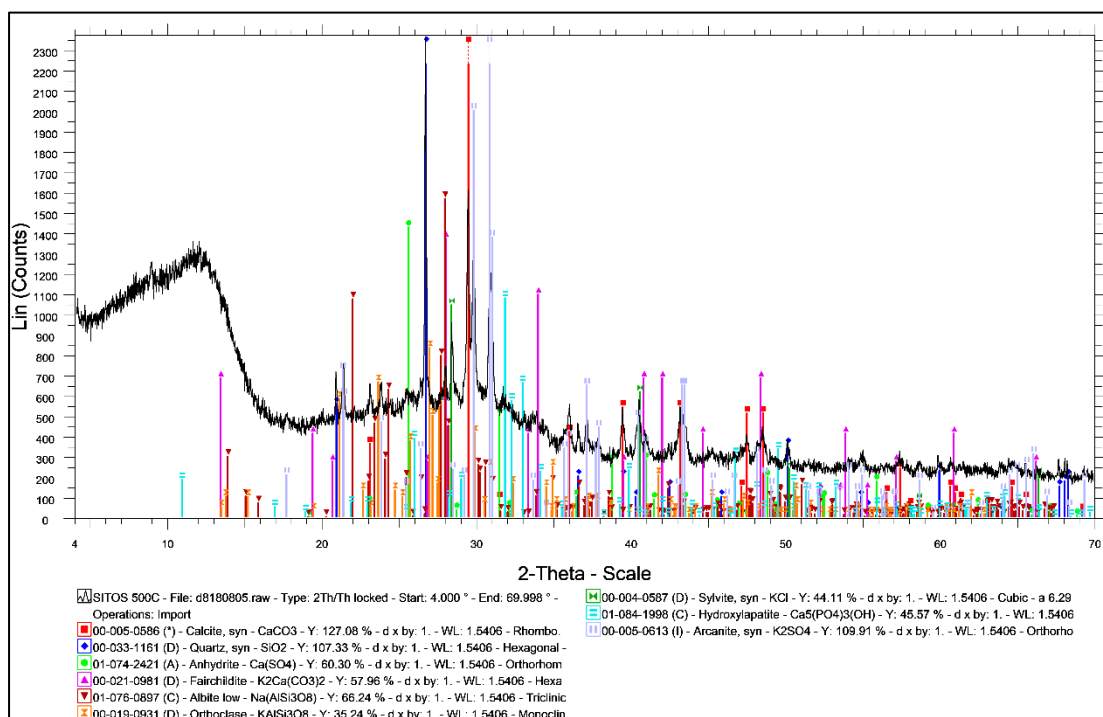
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.4



Διάγραμμα 6: Ακτινοδιάγραμμα XRD υπάμενης τέφρας (IT)



Διάγραμμα 7: Ακτινοδιάγραμμα XRD silica fume (SiO_2)



Διάγραμμα 8: Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας άχυρου σίτου (ΑΣ)

Πίνακας 11: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	1571.88	583.53	-	158.36	507	0.71			
2	547	124.22	0.12	663	50.5	0.52			
3	142.77	23.34	8.52	413.73	29.7	4.37			
4	81.59	11.69	37.55	298.42	16.4	20.98			
5	51.20	6.37	36.72	205.27	11.4	19.69			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	5.1	32726.27	-	23.84	3.74	-	-	5306.59	-
2	5.1	21114.79	-	-	11	-	-	1079.23	-
3	18.3	5101.55	11.68	-	33.53	-	-	293.63	-
4	74.6	1758.28	102.64	20.84	95.56	71.12	11.75	145.49	-
5	75.7	718.1	81.01	17.96	79.44	43.53	19.11	73.85	-

Πίνακας 12: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 10% IT

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	260.07	97.48	-	16.43	104.8	0.22			
2	269.35	58.83	-	15.11	61.1	0.22			
3	178.71	25.14	0.25	11.87	32.2	0.38			
4	103.08	10.68	1.65	8.64	18	1.16			
5	93.72	7.8	18.26	11.23	13.3	9.37			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	2.2	4487.86	-	-	-	-	-	979.12	-
2	2.7	5729.58	-	-	-	-	-	578.13	-
3	3.9	4056.29	-	-	-	-	-	258.9	-
4	6.8	1994.48	-	-	-	-	-	106.92	-
5	33.6	1172.19	29.63	0.55	10.78	-	-	82.09	-

Πίνακας 13: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 10% SiO₂

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	898.1	246.39	-	54.19	214.6	0.44			
2	752.96	120.99	0.13	159.64	67.1	0.5			
3	269.35	31.82	0.19	108.4	32.3	0.53			
4	136.95	12.96	5.29	80.19	18.5	3.23			
5	85.74	5.92	16.81	62.84	11.7	8.98			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	5.5	12770.42	-	0.67	-	-	-	2267.03	-
2	8.3	12538.63	-	-	1.82	-	-	1021.98	-
3	7.1	5447.02	-	-	18.04	-	-	322.42	-
4	16.3	2573.95	3.89	-	-	-	-	129.01	-
5	41.4	1103.53	37.96	-	-	-	-	35.82	-

Πίνακας 14: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 10% ΑΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ									
Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na		Mg	Al		K	Ca		Fe
1	1857.23		719.42	0.01		55.21	572.4		0.66
2	480.85		37.95	0.02		15.94	10.1		0.49
3	227.19		33.25	0.7		26.48	19.2		0.75
4	137.74		15.33	0.4		160.93	12.1		0.62
5	77.69		11.33	27		126.09	13.5		14.01
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	3.9	30894.04	-	26.39	20.07	-	-	5797.8	-
2	2.9	8065.12	-	-	-	-	-	39.67	-
3	5.1	2567.33	-	-	26.16	-	-	245.82	-
4	4.6	843.82	-	-	57.66	-	-	87.47	-
5	55.4	325.06	49.75	11.2	59.47	22.99	16.48	97.47	-

Πίνακας 15: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και μείγματος

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	378.3	165.4	-	9.06	1061	-			
2	362.3	53.9	-	5.52	136.4	-			
3	156.5	13.6	0.06	2.78	-	-			
4	87.58	9	0.97	2.11	-	-			
5	49.44	7.4	1.57	1.71	-	0.5			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	5381	-	-	-	-	-	1605	-
2	-	5612	-	-	-	-	-	447.1	-
3	-	1381	-	-	-	-	-	96.1	-
4	-	457.8	-	-	-	-	-	73	-
5	-	214.5	-	-	23.2	-	-	88.8	-

Πίνακας 16: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 20% IT

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	301.5	95.4	-	11.8	658.4	-			
2	201.5	29.7	-	6.6	44.9	-			
3	93.44	8.9	0.05	4.75	-	-			
4	47.94	2.7	0.19	3.78	-	0.13			
5	31.96	1.6	0.63	3.76	-	0.54			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	3702	-	-	-	-	-	1137	-
2	-	3227	-	-	-	-	-	325.7	-
3	-	1616	-	-	-	-	-	90.7	-
4	-	672.5	-	-	-	-	-	47	-
5	-	305.6	-	-	-	-	-	34.9	-

Πίνακας 17: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 20% SiO₂

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	163.4	74.2	-	6.77	573.9	-			
2	92.42	12.8	0.01	3.25	-	-			
3	51.65	4	0.59	2.03	-	0.34			
4	29.69	1.6	1.7	1.87	-	1.14			
5	2278	0.05	0.19	146.4	-	0.14			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	2175	-	-	-	-	-	953.9	-
2	-	1996	-	-	-	-	-	123.7	-
3	-	970.4	-	-	-	-	-	57.9	-
4	-	385.8	-	-	-	-	-	33.5	-
5	-	21.03	-	-	-	-	-	2.29	-

Πίνακας 18: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους παρουσία τέφρας ΠΞ/ΑΣΑ 90:10 και 20% ΑΣ

Εκχύλισμα	Κύρια στοιχεία (mg/L)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe			
1	250	204.9	-	9.56	1399	-			
2	250	57.3	-	5.93	-	-			
3	196.7	22.8	0.06	3.54	36.3	-			
4	98.79	20.2	0.05	3	32.1	-			
5	60.34	12.3	0.46	8.49	17.4	-			
Εκχύλισμα	Ιχνοστοιχεία (µg/L)								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
1	-	6370	-	-	-	-	-	1926	-
2	-	6364	-	-	-	-	-	227.6	-
3	-	1295	-	-	-	-	-	190.9	-
4	-	431.5	-	-	6.1	-	-	123.8	-
5	-	176.4	-	-	-	-	-	108.2	-