



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ
ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

ΧΡΥΣΑΝΘΗ ΒΑΒΒΑ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2018

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, άρθρο 202)»



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ
ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

της

ΧΡΥΣΑΝΘΗΣ ΒΑΒΒΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Κωνσταντίνος Μαγουλάς *(επιβλέπων)*

Επαμεινώνδας Βουτσάς

Σοφία Σταματάκη

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ανδρέας Ανδρεόπουλος, *Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Επαμεινώνδας Βουτσάς, *Αν. Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Κωνσταντίνος Μαγουλάς, *Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Αγγελική Μουτσάτσου, *Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Σοφία Σταματάκη, *Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών*

Δημήτριος Τσιός, *Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Σταμάτιος Τσίμας, *Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών*

Ημερομηνία εξέτασης: 16 Μαρτίου 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ολοκληρώθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωσταντίνου Μαγουλά, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη και την επιστημονική καθοδήγηση. Ευχαριστώ, επίσης, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Δημήτρη Τασιό και τον Αν. Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά τους καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για τη συνεργασία και υποστήριξη. Ιδιαίτερως ευχαριστώ την Ομότιμη Καθηγήτρια Αγγελική Μουτσάτσου για την επιστημονική καθοδήγηση και ουσιαστική συνεισφορά στην εκπόνηση αυτής της διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή τον Καθηγητή κ. Ανδρέα Ανδρεόπουλο, την Καθηγήτρια κ. Σοφία Σταματάκη και τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Σταμάτιο Τσίμα. Θα ήθελα, επίσης, να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στο προσωπικό του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τον επιστημονικό εξοπλισμό και τη βοήθεια και ιδιαίτερως στη Δρ. Θεοπίστη Λυμπεροπούλου για την καθοριστική συνεισφορά της στην υλοποίηση και αξιολόγηση των αναλύσεων των υγρών δειγμάτων. Για τη χρήση διαφόρων συσκευών και τη βοήθεια ευχαριστώ και το προσωπικό του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την επιστημονική τους καθοδήγηση και βοήθεια τον Καθηγητή του Columbia University κ. Νικόλαο Θέμελη, τον Καθηγητή ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης κ. Πέτρο Σαμαρά και τον Πρόεδρο του Συμβουλίου Ενεργειακής Αξιοποίησης Αποβλήτων (WTERT Ελλάδας) Δρ. Ευστράτιο Καλογήρου. Ευχαριστίες οφείλω και στον Καθηγητή κ. Γεώργιο Τσακίρη που υπήρξε ο διευθυντής του Κέντρου Εκτίμησης Φυσικών Κινδύνων και Προληπτικού Σχεδιασμού της Σχολής Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, στο οποίο εργάζομαι από το 2007, για την κατανόηση και συμπαράσταση καθ' όλα τα χρόνια εκπόνησης αυτής της διατριβής. Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου για την υποστήριξη, την υπομονή και την αγάπη με την οποία περιβάλλει τις επιλογές μου.

Περίληψη

Ένα από τα βασικά προβλήματα που προκύπτουν από τη λειτουργία των σύγχρονων μονάδων καύσης αποβλήτων είναι η διαχείριση της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας, για την οποία απαιτούνται υψηλές δαπάνες αλλά και προσεκτική αξιολόγηση των μεθόδων που θα επιλεγούν, λόγω της υψηλής τοξικότητάς της. Επιπλέον, τα ιδιαίτερα αυστηρά όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) τα τελευταία χρόνια για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων καθιστούν απαραίτητη την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας πριν την ταφή της. Η παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνά την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας από την καύση αποβλήτων με στόχο τον περιορισμό της απελευθέρωσης ρύπων και τη συμμόρφωση με τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκαν, το ένα προέρχεται από μία μονάδα καύσης αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) στη Γαλλία και το άλλο από μία μονάδα καύσης ιατρικών αποβλήτων (ΙΑ) στην Ελλάδα, καθώς στη χώρα μας δεν υπάρχει μονάδα καύσης ΑΣΑ. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με δεδομένα της βιβλιογραφίας για αντίστοιχα δείγματα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει μετρήσεις υγρασίας, pH, πυκνότητας, ειδικής επιφάνειας, κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα και με laser, στοιχειακή ανάλυση με φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF), ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και ανάλυση μορφολογίας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Οι δύο τέφρες αποτελούν τυπικά δείγματα του κάθε είδους, ενώ μεταξύ τους εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες αλλά και ορισμένες διαφορές.

Για την κατηγοριοποίηση των τεφρών εφαρμόστηκε η πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Οι αναλύσεις των εκπλυμάτων περιλαμβάνουν τη μέτρηση του pH, της αγωγιμότητας, των Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS), του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC), των ιόντων (Cl^- , F^- και SO_4^{2-}) με Ιοντική Χρωματογραφία (IC), και όλων των μετάλλων για τα οποία έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) ή με φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης δείχνουν ότι για την τέφρα ΑΣΑ η συγκέντρωση του Pb, των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS), των ιόντων χλωρίου και των θεικών ιόντων στο έκπλυμα υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Για την τέφρα ΙΑ, τα όρια υπερβαίνουν ο Pb, τα TDS και τα ιόντα χλωρίου και φθορίου. Σύμφωνα με την απόφαση του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ), και οι δυο τέφρες αποτελούν επικίνδυνα απόβλητα που θα πρέπει να εναποτεθούν σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνουν τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Η επεξεργασία των τεφρών διερευνήθηκε πειραματικά με στόχο την ανάδειξη μίας μεθόδου που θα περιορίζει την εκπλυσιμότητα των ρυπογόνων ουσιών από την τέφρα σε τιμές χαμηλότερες από τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Για τη μείωση της εκπλυσιμότητας του Pb επιλέχθηκε ως τεχνική επεξεργασίας

η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικά (chemical stabilization with phosphates), ενώ για την απομάκρυνση των αλάτων επιλέχθηκε η τεχνική της έκπλυσης με νερό (water washing). Με τη μέθοδο της χημικής σταθεροποίησης με φωσφορικά μειώνεται η εκπλυσιμότητα του Pb αλλά και άλλων μετάλλων με μία απλή τεχνική και χωρίς να παράγονται υγρά απόβλητα. Η βασική αρχή είναι η δέσμευση των ρύπων σε σταθερές ενώσεις με τα φωσφορικά ιόντα μέσα στη μάζα της τέφρας. Ωστόσο, επειδή δεν πραγματοποιείται έκπλυση με νερό το επεξεργασμένο προϊόν διατηρεί τα άλατα που περιείχε το αρχικό υπόλειμμα. Η τεχνική της έκπλυσης με νερό χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων από τα υπολείμματα. Η έκπλυση με νερό συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους. Ένας σημαντικός στόχος για τη μέθοδο είναι να χρησιμοποιηθεί, κατά το δυνατό, ο μικρότερος λόγος υγρού προς στερεό (Liquid/Solid – L/S) και ο μικρότερος χρόνος ανάδευσης. Τέλος, ένα από τα βασικά προβλήματα της έκπλυσης με νερό είναι η διαχείριση του υγρού αποβλήτου (wastewater) που παράγεται, καθώς εκτός από τα εύκολα διαλυτά άλατα απομακρύνονται από τα υπολείμματα και σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων.

Οι δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό. Η επίδραση διάφορων παραμέτρων που επηρεάζουν την επεξεργασία, όπως η αναλογία φωσφορικών και τέφρας, η αναλογία υγρού προς στερεό, το pH, η σειρά που πραγματοποιούνται οι δύο τεχνικές και η χρήση διαφορετικής πηγής φωσφορικών διερευνήθηκαν πειραματικά με στόχο την ανάδειξη της βέλτιστης μεθόδου. Μετά από την επεξεργασία κάθε δείγμα ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε πλήρως προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας κάθε μεθόδου επεξεργασίας. Επιπλέον, αναλύθηκε το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για την τέφρα ΑΣΑ για κάθε τεχνική χωριστά, η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ σταθεροποιεί αποτελεσματικά το Pb, ωστόσο τα TDS του εκπλύματος εξακολουθούν να υπερβαίνουν την οριακή τιμή. Επιπλέον, η έκπλυση της τέφρας με νερό οδηγεί σε σημαντική απομάκρυνση των αλάτων με αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους της τέφρας κατά 12%. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται HNO_3 για τη ρύθμιση του pH κατά την έκπλυση η απομάκρυνση αλάτων είναι ακόμη μεγαλύτερη με αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους της τέφρας κατά 22%. Μεμονωμένα οι δύο τεχνικές δεν επαρκούν για τη σταθεροποίηση της τέφρας και τη συμμόρφωση με τα νόμιμα όρια της δοκιμής έκπλυσης.

Η διερεύνηση του συνδυασμού των δύο τεχνικών, οδήγησε στο σχεδιασμό μίας μεθόδου που οδηγεί στην επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας ΑΣΑ και τη συμμόρφωση με τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Κατά τη μέθοδο αυτή, πρώτα πραγματοποιείται η χημική σταθεροποίηση με μια μικρή ποσότητα νερού και φωσφορικό οξύ 7% (κ.β. επί της ακατέργαστης τέφρας) και στη συνέχεια, σε δεύτερο στάδιο, η έκπλυση με το υπόλοιπο νερό (συνολικά 2.5 l/kg). Ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς, ώστε η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα της επεξεργασμένης τέφρας να είναι πλέον πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο. Σημειώνεται ότι για τις μεθόδους που εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ το pH του εκπλύματος εμφανίζει τιμές από 7.3 έως 10.8 και το γεγονός ότι ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς σε κάθε περίπτωση επιβεβαιώνει την επιτυχή σταθεροποίηση

του Pb σε μεγάλο εύρος pH με τη χρήση φωσφορικού οξέος. Η συγκέντρωση και άλλων μετάλλων στο έκπλυμα επίσης μειώνεται, με εξαίρεση τη συγκέντρωση του Cr που αυξάνεται αλλά εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από το επιτρεπτό όριο. Επιπλέον, επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση των περιεχόμενων αλάτων από την τέφρα στο υγρό απόβλητο με αποτέλεσμα τα TDS του εκπλύματος μετά την επεξεργασία να μην υπερβαίνουν το νόμιμο όριο. Δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση του βάρους της τέφρας μετά την επεξεργασία, καθώς περίπου το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων στο υγρό απόβλητο ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 7% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Τέλος, το υγρό απόβλητο της μεθόδου είναι το λιγότερο επιβαρυνόμενο με βαρέα μέταλλα συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους που εξετάστηκαν. Επισημαίνεται ότι για την έκπλυση των αλάτων χρησιμοποιήθηκε πολύ μικρή ποσότητα νερού συγκριτικά με άλλες μελέτες έκπλυσης, με στόχο την παραγωγή όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας υγρού αποβλήτου.

Ελέγχθηκε, επιπλέον, στα ήδη επεξεργασμένα δείγματα ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ η χρήση ασβέστη και ασβεστοπολτού ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), η οποία αποδείχθηκε ότι δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, αλλά αντιθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε αύξηση της εκπλυσιμότητας σημαντικά τοξικών στοιχείων, όπως το Cr, Sb και Se.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της δοκιμής έκπλυσης της τέφρας ΑΣΑ και της τέφρας ΙΑ, εντοπίζεται ως κύριο πρόβλημα και για τις δύο τέφρες η υψηλή εκπλυσιμότητα του Pb και των αλάτων. Με βάση αυτή την παρατήρηση και άλλες ομοιότητες σε φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μεταξύ των δύο υπολειμμάτων, επιλέχθηκε η επιτυχής μέθοδος που αναπτύχθηκε για την τέφρα ΑΣΑ να εξεταστεί και για την επεξεργασία της τέφρας ΙΑ. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μετά από μικρές τροποποιήσεις επιβεβαιώθηκε και με την επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ. Η παραλλαγή της μεθόδου, απαιτεί την ίδια ποσότητα φωσφορικού οξέος (7%) και χρήση μίας μικρής επιπλέον ποσότητας νερού (3 l/kg αντί 2.5 l/kg). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα να είναι πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων παραμένουν χαμηλές και κάτω από τις οριακές τιμές. Η συγκέντρωση των TDS στο έκπλυμα μειώνεται εντυπωσιακά με αποτέλεσμα να είναι πλέον κάτω από το νόμιμο όριο. Για την επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ παρατηρείται συνολικά μία μείωση βάρους της τάξης του 10% λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων στο υγρό απόβλητο, καθώς περίπου το 20% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων, ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ, προκειμένου να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα. Η επιπλέον χρήση φωσφορικού κατά την επεξεργασία αποδείχθηκε ότι οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα εκπλυσιμότητας των μετάλλων και δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου υγρού αποβλήτου.

Η παρούσα διατριβή, κατά τη διερεύνηση των μεθόδων επεξεργασίας, ανέδειξε το πρόβλημα της κινητοποίησης τοξικών μετάλλων όπως το Sb και το Se σε συγκεκριμένες αλλαγές στις συνθήκες της διεργασίας, τα οποία αποτελούν στοιχεία που στις περισσότερες μελέτες της βιβλιογραφίας δεν περιλαμβάνονται στα μετρούμενα μέταλλα με αποτέλεσμα να μην αξιολογείται η προβληματική τους συμπεριφορά. Επιπλέον, τα πολύ αυστηρά όρια που έχει θέσει η ΕΕ για τα δύο αυτά μέταλλα, καθιστούν απαραίτητη την ανάλυσή τους κατά την αξιολόγηση μίας μεθόδου επεξεργασίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τα εν λόγω μέταλλα, αποδείχθηκε ότι η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ, η οποία αποτελεί τη συνήθη πρακτική στις λίγες μελέτες συνδυασμού των δύο μεθόδων, δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, στη μέθοδο που οδήγησε σε επιτυχή σταθεροποίηση, η έκπλυση με νερό λαμβάνει χώρα μετά τη χημική σταθεροποίηση. Επιτυγχάνεται, λοιπόν, με μία απλή αλλαγή στη σειρά διεξαγωγής των δύο μεθόδων και χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες παραμέτρους, να αναδειχθεί μία συνολικά αποτελεσματική μέθοδος επεξεργασίας.

Συνοψίζοντας, η παρούσα μελέτη οδήγησε στην ανάδειξη μίας απλής και χαμηλού κόστους τεχνικής που επιτυγχάνει τη σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ και της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ, σύμφωνα με τα νόμιμα όρια της ΕΕ, και μπορεί να αποτελέσει μία λύση στο πρόβλημα της διαχείρισής τους.

Abstract

One of the main problems arising from the operation of modern waste incineration plants is the management of produced fly ash, which requires high costs and a careful assessment of the methods to be selected due to its high toxicity. Moreover, the very strict limits the European Union (EU) has laid down in recent years for the landfill of waste, make it necessary to treat the fly ash prior to disposal. The present PhD thesis investigates the treatment of fly ash from the incineration of waste in order to limit the release of pollutants and compliance with the boundaries of landfills for non-hazardous waste.

Two fly ash samples were studied, one from a municipal solid waste (MSW) incineration plant in France and one from a medical waste (MW) incineration plant in Greece, as there is no MSW incineration plant in our country. Initially, the physicochemical characterization of the fly ash samples was performed and the results were compared with literature data for similar samples. The physicochemical characterization includes measurements of moisture, pH, density, specific surface area, particle size distribution, X-ray fluorescence (XRF) elemental analysis, X-ray diffraction (XRD) mineralogy analysis, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM) morphology analysis. According to the results, the two ashes are typical samples of each kind, while the comparison between the two ashes revealed significant similarities but also some differences.

For ashes classification, the standard leaching test EN 12457/2 was applied in accordance with European legislation. Leachate analysis includes measurements of pH, conductivity, Total Dissolved Solids (TDS), Dissolved Organic Carbon (DOC), ions concentration (Cl^- , F^- and SO_4^{2-}) determined by ion chromatography, and metals concentration (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The leaching test results for the ash from MSW incineration indicate that the leachate concentration of Pb, TDS, chlorine and sulphate ions exceed the legal limits for non-hazardous waste landfills. For the ash from MW incineration, leachate concentration of Pb, TDS, chlorine and fluoride ions exceed the limits for non-hazardous waste landfills. According to the European Council Decision (2003/33/EC), both ashes are hazardous wastes that have to be disposed of in a hazardous waste landfill or should be properly treated so as not to exceed the limits of the non-hazardous waste landfills.

Fly ash treatment was experimentally investigated to highlight a method that would reduce the leachability of pollutants from ash below the limits of non-hazardous waste landfills. To reduce the leachability of Pb, chemical stabilization with phosphates was chosen as a treatment technique, while the water washing technique was chosen to remove the salts. The phosphate stabilization method reduces the leachability of Pb and other metals by a simple technique and without producing a liquid waste. The basic principle is to bind and immobilize pollutants in the residue matrix as phosphate minerals. However, because no water extraction is used, the treated product retains the salts contained in the original residue. The water washing technique is used to remove the soluble salts from the ash. Washing with water is commonly used in conjunction with other methods. An important goal for the method is to use the smallest possible Liquid to Solid (L/S) ratio and the shorter

agitation time. Finally, one of the main problems of water washing is the management of the wastewater produced, as not only the readily soluble salts are removed from the residues but also significant amounts of heavy metals.

The two treatment techniques were initially studied separately and then combined. The influence of various processing parameters, such as the phosphate and ash ratio, the liquid to solid ratio, the pH, the sequence of the two techniques, and the use of a different phosphate source were investigated experimentally to highlight the optimal method. After the treatment each sample was tested with the EN 12457/2 leaching test and the leachate was analyzed in order to evaluate the efficacy of each treatment method. Additionally, the liquid waste generated by each treatment method was analyzed.

According to the results for each technique separately, chemical stabilization with phosphoric acid effectively stabilizes Pb, however the TDS of the leachate still exceed the limit value. In addition, water washing leads to a significant removal of salts, resulting in a 12% reduction in ash weight. When HNO_3 is used to adjust the pH during washing, salt removal is even higher, resulting in a 22% reduction in ash weight. The two techniques separately are not sufficient to stabilize the ash in order to comply with the legal limits of the leaching test.

Exploring the combination of the two techniques, has led to the design of a method leading to the successful stabilization of the MSW incineration ash and compliance with the legal limits of non-hazardous waste landfills. In this method, chemical stabilization is first carried out with a small amount of water along with 7% phosphoric acid (w/w% of the raw ash) and then, in a second step, washing with the remaining water (a total of 2.5 l/kg). Pb is successfully stabilized so that its concentration in the treated ash is much lower than the legal limit. It is noticed that for the methods tested for the MSW incineration ash, the pH of the leachate shows values from 7.3 to 10.8 and the fact that Pb is successfully stabilized in each case confirms the successful stabilization of Pb over a wide pH range when using phosphoric acid. The concentration of other metals in the leachate also decreases, with the exception of Cr concentration which is increased but is still below the limit value. Additionally, satisfactory removal of the salts from the ash in the liquid waste is achieved, resulting in a TDS leachate concentration of ash after treatment lower than the legal limit. There is no noticeable reduction in the ash weight after treatment, as about 10% of raw ash weight is removed due to salts washing through the liquid waste, while a quantity of phosphoric acid equal to 7% by weight of the raw ash is added. Finally, the liquid waste of the process is the least polluted with heavy metals compared to the other methods examined. It is noted that a very small amount of water was used for the salts washing compared to other studies, with the target of producing as little volume of wastewater as possible.

In addition, the use of lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) has been tested in the previously treated MSW fly ash samples. It has been shown not to further improve the treatment methods results examined in the present thesis, but in some cases leads to an increase of the leachate concentration of significantly toxic elements such as Cr, Sb and Se.

From the comparison of the leaching results of MSW ash and MW ash, the high leachability of Pb and salts is identified as the main problem for both ashes. Based on this observation and other similarities in physicochemical characteristics between the two residues, the successful method developed for the MSW ash was examined for the treatment of MW ash. The efficiency of the process after minor modifications was also confirmed by the successful stabilization of MW fly ash. The variation of the method requires the same amount of phosphoric acid (7%) and the use of a small additional amount of water (3 l/kg instead of 2.5 l/kg). According to the results, Pb is successfully stabilized, having a leachate concentration much lower than the legal limit, while the concentrations of the rest metals remain low and below the limit values. The concentration of TDS in the leachate is dramatically reduced, so that being below the legal limit for the treated ash. For the treated MW ash a total weight reduction of 10% is observed due to the salts removal through the liquid waste, as about 20% of the weight of the raw ash is removed during the leaching of the salts, while a quantity of phosphoric acid equal to 10 % of the weight of the raw ash is added. According to the results, the method can successfully stabilize the MW fly ash in order to be disposed of in a landfill for non-hazardous waste. The additional use of phosphate during the treatment has been shown to result in the same metal leachability results and does not further improve the quality of the waste liquid produced.

The investigation of the treatment methods highlighted the problem of mobilization of toxic metals such as Sb and Se in specific changes in the process conditions. Most literature studies do not include these elements in the measured metals and as a result their problematic leaching behavior is not evaluated. Moreover, the very strict limits the EU has set for these two metals make it necessary to analyze them when assessing a treatment method. According to the results of the present PhD thesis for these metals, it has been shown that washing with water followed by stabilization with phosphoric acid, which is the usual practice in the few studies which examine the combination of the two methods, does not lead to a successful stabilization of fly ash. Instead, in the method that led to successful stabilization, water washing takes place after the chemical stabilization. This is achieved by simply changing the sequence of the two methods and using the appropriate parameters to establish a totally effective treatment method.

In summary, this PhD thesis has led to the development of a simple and low-cost treatment technique that achieves the stabilization of both MSW and MW fly ash, complying with the EU's legal limits, and can be a solution to the problem of their safe management.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|--------------|
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ | xv |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ | xix |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ | xx |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ | xxi |
| ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ | xxiii |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 1 |
| 1.1 Αντικείμενο και στόχοι της διατριβής..... | 2 |
| 1.2 Πρωτοτυπία..... | 3 |
| 1.3 Δομή της διατριβής..... | 5 |
| 2. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ | 8 |
| 2.1 Στερεά Απόβλητα | 9 |
| 2.2 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)..... | 9 |
| 2.2.1 Παραγωγή και χαρακτηριστικά..... | 10 |
| 2.2.2 Μέθοδοι διαχείρισης..... | 10 |
| 2.2.3 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική..... | 10 |
| 2.3 Ιατρικά Απόβλητα (ΙΑ)..... | 11 |
| 2.3.1 Κατηγορίες | 12 |
| 2.3.2 Παραγωγή και χαρακτηριστικά..... | 12 |
| 2.3.3 Μέθοδοι διαχείρισης..... | 12 |
| 2.3.4 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική..... | 12 |
| 2.4 Καύση ΑΣΑ..... | 12 |
| 2.4.1 Η κατάσταση παγκοσμίως..... | 13 |
| 2.4.2 Τύποι μονάδων καύσης ΑΣΑ..... | 13 |
| 2.4.3 Παραγωγή υπολειμμάτων κατά την καύση ΑΣΑ..... | 15 |
| 2.5 Υπολείμματα του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης από μονάδες καύσης ΑΣΑ..... | 17 |
| 2.5.1 Παραγωγή και χαρακτηριστικά..... | 17 |
| 2.5.2 Η ιπτάμενη τέφρα ως μέρος των υπολειμμάτων του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης..... | 18 |
| 2.5.3 Χημική σύσταση..... | 18 |
| 2.5.4 Το περιβαλλοντικό πρόβλημα..... | 19 |
| 2.5.5 Νομοθεσία..... | 19 |
| 2.5.6 Δοκιμές έκπλυσης..... | 22 |
| 2.5.7 Διαχείριση παγκοσμίως..... | 23 |
| 2.5.8 Τεχνικές επεξεργασίας..... | 24 |
| 2.5.9 Χημική σταθεροποίηση με χρήση φωσφορικών..... | 26 |
| 2.5.9.1 Η μέθοδος WES-PHix® | 26 |
| 2.5.9.2 Αποτελέσματα εμπορικών εφαρμογών..... | 29 |
| 2.5.9.3 Βιβλιογραφική επισκόπηση..... | 30 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.5.10 | Έκπλυση με νερό..... | 33 |
| 2.5.10.1 | Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών..... | 34 |
| 2.5.10.2 | Νομοθετικό πλαίσιο για τα υγρά απόβλητα..... | 35 |
| 2.5.11 | Συνδυασμός χημικής σταθεροποίησης με φωσφορικά και έκπλυσης με νερό..... | 36 |
| 2.6 | Καύση ΙΑ..... | 36 |
| 2.6.1 | Μονάδες καύσης ΙΑ..... | 36 |
| 2.6.2 | Παραγωγή υπολειμμάτων κατά την καύση ΙΑ..... | 37 |
| 2.6.3 | Η κατάσταση παγκοσμίως..... | 37 |
| 2.6.4 | Η κατάσταση στην Ελλάδα..... | 38 |
| 2.6.4.1 | Αποτεφρωτήρας ΙΑ Λιοσίων..... | 38 |
| 2.6.4.1.1 | Λειτουργία και παραγωγική διαδικασία..... | 38 |
| 2.6.4.1.2 | Παραγωγή και διαχείριση στερεών υπολειμμάτων..... | 41 |
| 3. | ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ | 42 |
| 3.1 | Δειγματοληψία..... | 43 |
| 3.1.1 | Δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΑΣΑ..... | 43 |
| 3.1.2 | Δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΙΑ..... | 44 |
| 3.2 | Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός..... | 45 |
| 3.2.1 | Μέτρηση υγρασίας | 45 |
| 3.2.2 | Μέτρηση πυκνότητας..... | 45 |
| 3.2.3 | Μέτρηση pH..... | 45 |
| 3.2.4 | Μέτρηση ειδικής επιφάνειας..... | 45 |
| 3.2.5 | Κοκκομετρική ανάλυση με κοσκίνιση..... | 46 |
| 3.2.6 | Κοκκομετρική ανάλυση με Laser..... | 47 |
| 3.2.7 | Στοιχειακή ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF)..... | 47 |
| 3.2.8 | Ορυκτολογική ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)..... | 48 |
| 3.2.9 | Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)..... | 50 |
| 3.2.10 | Ανάλυση μορφολογίας με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)..... | 51 |
| 3.3 | Δοκιμή έκπλυσης..... | 52 |
| 3.4 | Ανάλυση εκπλυμάτων..... | 54 |
| 3.4.1 | Μέτρηση Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS)..... | 54 |
| 3.4.2 | Μέτρηση Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC)..... | 54 |
| 3.4.3 | Μέτρηση ιόντων στο έκπλυμα με Ιοντική Χρωματογραφία (IC)..... | 55 |
| 3.4.4 | Μέτρηση μετάλλων με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)..... | 56 |
| 3.4.5 | Μέτρηση μετάλλων με φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)..... | 58 |
| 3.5 | Μέθοδοι επεξεργασίας ΑΣΑ..... | 59 |
| 3.5.1 | Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (S_x)..... | 60 |
| 3.5.2 | Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ (W_y)..... | 61 |
| 3.5.3 | Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_yS_x)..... | 62 |
| 3.5.4 | Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_y+S_x)..... | 62 |
| 3.5.5 | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση | |

| | |
|--|-----------|
| (S _x W _y)..... | 63 |
| 3.5.6 Προσθήκη ασβέστη μετά την επεξεργασία..... | 64 |
| 3.6 Μέθοδοι επεξεργασίας τέφρας ΙΑ..... | 65 |
| 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ | 66 |
| 4.1 Αποτελέσματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΑΣΑ..... | 67 |
| 4.1.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός | 67 |
| 4.1.1.1 Υγρασία..... | 67 |
| 4.1.1.2 Πυκνότητα..... | 67 |
| 4.1.1.3 pH..... | 67 |
| 4.1.1.4 Ειδική επιφάνεια..... | 67 |
| 4.1.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση..... | 68 |
| 4.1.1.6 Στοιχειακή ανάλυση..... | 70 |
| 4.1.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση..... | 71 |
| 4.1.1.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση | 75 |
| 4.1.1.9 Ανάλυση μορφολογίας..... | 76 |
| 4.1.2 Δοκιμή έκπλυσης..... | 78 |
| 4.1.3 Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας | 80 |
| 4.1.3.1 Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (S _x)..... | 83 |
| 4.1.3.2 Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ (W _y)..... | 83 |
| 4.1.3.3 Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W _y S _x)..... | 84 |
| 4.1.3.4 Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W _y +S _x)..... | 85 |
| 4.1.3.5 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση (S _x W _y)..... | 85 |
| 4.1.3.6 Προσθήκη ασβέστη μετά την επεξεργασία..... | 87 |
| 4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση σταθεροποιημένης τέφρας ΑΣΑ..... | 90 |
| 4.1.5 Ανάλυση μορφολογίας σταθεροποιημένης τέφρας ΑΣΑ..... | 92 |
| 4.1.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων..... | 92 |
| 4.1.6.1 Γενικά..... | 92 |
| 4.1.6.2 Σύγκριση μεθόδων W ₀ +S ₁₀ και S ₁₀ W ₀ : Επίδραση του pH στην ποιότητα του υγρού αποβλήτου..... | 93 |
| 4.1.6.3 Η εκπλυσιμότητα του Pb..... | 94 |
| 4.1.6.4 Το πρόβλημα με την εκπλυσιμότητα του Sb..... | 94 |
| 4.1.6.5 Το πρόβλημα με την εκπλυσιμότητα του Cr..... | 95 |
| 4.2 Αποτελέσματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΙΑ..... | 97 |
| 4.2.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός..... | 97 |
| 4.2.1.1 Υγρασία..... | 97 |
| 4.2.1.2 Πυκνότητα..... | 97 |
| 4.2.1.3 pH..... | 97 |
| 4.2.1.4 Ειδική επιφάνεια..... | 97 |
| 4.2.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση..... | 98 |
| 4.2.1.6 Στοιχειακή ανάλυση..... | 100 |
| 4.2.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση..... | 102 |
| 4.2.1.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση | 106 |

| | | |
|------------------------|--|------------|
| 4.2.1.9 | Ανάλυση μορφολογίας..... | 106 |
| 4.2.2 | Δοκιμή έκπλυσης..... | 108 |
| 4.2.3 | Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας..... | 110 |
| 4.2.3.1 | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 7% ακολουθούμενη από έκπλυση (S_7W_0)..... | 113 |
| 4.2.3.2 | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 10% ακολουθούμενη από έκπλυση ($S_{10}W_0$)..... | 114 |
| 4.2.3.3 | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 12% ακολουθούμενη από έκπλυση ($S_{12}W_0$)..... | 116 |
| 4.2.4 | Ορυκτολογική ανάλυση σταθεροποιημένης τέφρας ΙΑ..... | 120 |
| 4.2.5 | Ανάλυση μορφολογίας σταθεροποιημένης τέφρας ΙΑ..... | 120 |
| 4.3 | Συμπεράσματα για την τέφρα ΑΣΑ..... | 123 |
| 4.3.1 | Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός..... | 123 |
| 4.3.2 | Δοκιμή έκπλυσης..... | 124 |
| 4.3.3 | Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας..... | 124 |
| 4.4 | Συμπεράσματα για την τέφρα ΙΑ..... | 128 |
| 4.4.1 | Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός..... | 128 |
| 4.4.2 | Δοκιμή έκπλυσης..... | 129 |
| 4.4.3 | Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας..... | 129 |
| 4.5 | Διαχείριση υγρού αποβλήτου | 131 |
| 5. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 134 |
| 6. | ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ | 139 |
| 7. | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 141 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ | | |
| | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Παράρτημα Κεφαλαίου 2 | 156 |
| | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: Παράρτημα Κεφαλαίου 4 | 219 |
| | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: Δημοσιεύσεις – Ανακοινώσεις | 228 |

Κατάλογος Πινάκων

| | | |
|--------------|--|----|
| Πίνακας 2.1 | Οριακές τιμές έκπλυσης για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για (α) αδρανή απόβλητα, (β) μη επικίνδυνα απόβλητα και (γ) επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με τις δοκιμές prEN 14405 (c_0 σε mg/l) και EN 12457 (L/S=2l/kg, L/S=10l/kg) | 21 |
| Πίνακας 2.2 | Εκτίμηση του κόστους των διεργασιών για την επεξεργασία των υπολειμμάτων APC | 26 |
| Πίνακας 2.3 | Επίδραση της επεξεργασίας υπολειμμάτων APC με φωσφορικά άλατα στην εκπλυσιμότητα του Pb και Cd | 27 |
| Πίνακας 2.4 | Επίδραση της επεξεργασίας συνδυασμένης τέφρας (combined ash) με φωσφορικά άλατα στην εκπλυσιμότητα του Pb και Cd | 27 |
| Πίνακας 2.5 | Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης TCLP (mg/L) για υπολείμματα APC επεξεργασμένα με τη μέθοδο WES-PHix | 28 |
| Πίνακας 2.6 | Ενώσεις μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στα υπολείμματα πριν και μετά την επεξεργασία με φωσφορικά άλατα | 28 |
| Πίνακας 2.7 | Αποτελέσματα Dutch Availability Test (mg/kg) για υπολείμματα APC | 29 |
| Πίνακας 2.8 | Αποτελέσματα Distilled Water Leach Test (mg/kg) για υπολείμματα | 29 |
| Πίνακας 2.9 | Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης TCLP (mg/L) για υπολείμματα επεξεργασμένα με τη μέθοδο WES-PHix σε δύο μονάδες καύσης ΑΣΑ (Vancouver & Savannah) | 30 |
| Πίνακας 2.10 | Σταθερές διαλυτότητας (K_{sp}) επιλεγμένων ενώσεων Pb | 30 |
| Πίνακας 2.11 | Αποτελέσματα δοκιμής TCLP (mg/L) για υπολείμματα APC πριν και μετά την επεξεργασία | 32 |
| Πίνακας 2.12 | Αποτελέσματα Availability Test NEN 7341 (mg/kg) για υπολείμματα | 32 |
| Πίνακας 2.13 | Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης DIN 38414-S4 για υπολείμματα (mg/l) | 33 |
| Πίνακας 3.1 | Τεχνικά στοιχεία της μονάδας καύσης στη Γαλλία όπου έγινε η δειγματοληψία της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ | 43 |
| Πίνακας 3.2 | Σύμβολα για τις μεθόδους επεξεργασίας που μελετήθηκαν πειραματικά | 60 |
| Πίνακας 4.1 | Περιεχόμενη υγρασία, πυκνότητα, pH, ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ | 68 |
| Πίνακας 4.2 | Ποσοστό τέφρας ΑΣΑ που παραμένει σε κάθε κόσκινο | 69 |
| Πίνακας 4.3 | Συγκέντρωση στοιχείων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ | 70 |
| Πίνακας 4.4 | Πιθανές κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ από την ανάλυση XRD: (α) ακατέργαστη τέφρα, (β) εκπλυμένη τέφρα με τη δοκιμή EN 12457/2, (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2 | 71 |
| Πίνακας 4.5 | Πιθανές κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ από ανάλυση XRD (δεδομένα βιβλιογραφίας) | 72 |
| Πίνακας 4.6 | Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/EK για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ | 80 |
| Πίνακας 4.7 | Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK για την ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ (Raw) και την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με όλες τις μεθόδους επεξεργασίας που εξετάστηκαν | 81 |
| Πίνακας 4.8 | Ανάλυση υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις μεθόδους | 82 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | επεξεργασίας που εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ | |
| Πίνακας 4.9 | Ανάλυση εκπλύματος τέφρας ΑΣΑ μετά την επεξεργασία με ασβέστη | 88 |
| Πίνακας 4.10 | Συγκέντρωση επιλεγμένων μετάλλων στο έκπλυμα της τέφρας ΑΣΑ πριν και μετά την επεξεργασία με ασβέστη (α) της επεξεργασμένης τέφρα με τη μέθοδο $S_{Na7}W_0$ και (β) της επεξεργασμένης τέφρας με τη μέθοδο S_7W_0 | 88 |
| Πίνακας 4.11 | Πιθανές κρυσταλλικές δομές σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (με τη μέθοδο S_7W_0) από την ανάλυση XRD | 90 |
| Πίνακας 4.12 | Περιεχόμενη υγρασία, πυκνότητα, pH, ειδική επιφάνεια και όγκος πόρων της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ | 98 |
| Πίνακας 4.13 | Ποσοστό τέφρας ΙΑ που παραμένει σε κάθε κόσκινο | 99 |
| Πίνακας 4.14 | Σύσταση ιπτάμενης τέφρας ΙΑ | 101 |
| Πίνακας 4.15 | Συγκέντρωση στοιχείων για κάθε κλάσμα κοκκομετρίας (<100μm, 100-200μm και 200-1000μm) της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ | 102 |
| Πίνακας 4.16 | Κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από ανάλυση XRD (α) ακατέργαστη τέφρα, (β) τέφρα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 - εκπλυμένη τέφρα και (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2 | 105 |
| Πίνακας 4.17 | Κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από ανάλυση XRD (δεδομένα βιβλιογραφίας) | 105 |
| Πίνακας 4.18 | Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/ΕΚ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ | 109 |
| Πίνακας 4.19 | Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/ΕΚ για την ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΙΑ (Raw) και την επεξεργασμένη με τις μεθόδους S_7W_0 , $S_{10}W_0$ και $S_{12}W_0$ | 111 |
| Πίνακας 4.20 | Ανάλυση υγρού αποβλήτου των μεθόδων επεξεργασίας S_7W_0 , $S_{10}W_0$ και $S_{12}W_0$ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ | 112 |
| Πίνακας 4.21 | Ανάλυση υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις επιτυχείς μεθόδους επεξεργασίας, S_7W_0 και $S_{10}W_0$, που εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ και την τέφρα ΙΑ αντίστοιχα – σύγκριση με οριακές τιμές (ΦΕΚ 286 13/2/2012) | 118 |
| Πίνακας 4.22 | Πιθανές κρυσταλλικές δομές σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (με τη μέθοδο $S_{10}W_0$) από την ανάλυση XRD | 120 |
| Πίνακας Ι.1 | Είδη στερεών αποβλήτων ταξινομημένα ανάλογα με την πηγή προέλευσης | 157 |
| Πίνακας Ι.2 | Κατηγορίες στερεών αποβλήτων – Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.) | 158 |
| Πίνακας Ι.3 | Δημοτικά απόβλητα – Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.) | 160 |
| Πίνακας Ι.4 | Παραγωγή και χαρακτηριστικά ΑΣΑ | 162 |
| Πίνακας Ι.5 | Παραγωγή ΑΣΑ ανά περιοχή: μέση τιμή σε εκ. τόνους/έτος, μέση τιμή και κάτω και πάνω όριο σε kg/κάτοικο/ημέρα | 166 |
| Πίνακας Ι.6 | Παραγωγή αστικών αποβλήτων ανά χώρα της ΕΕ για τα έτη 1995 – 2014 (kg/κάτοικο) | 168 |
| Πίνακας Ι.7 | Επικίνδυνες ουσίες που απορρίπτονται στα δημοτικά απόβλητα | 173 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Πίνακας 1.8 | Υφιστάμενη παραγωγή αποβλήτων στην Ελλάδα (έτος αναφοράς 2011) | 174 |
| Πίνακας 1.9 | Συμμετοχή βασικών κατηγοριών αποβλήτων στη συνολική παραγωγή (έτος αναφοράς 2011) | 175 |
| Πίνακας 1.10 | Μέση ποιοτική σύσταση των ΑΣΑ στην Ελλάδα (έτος αναφοράς 2011) | 175 |
| Πίνακας 1.11 | Οι βασικές μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΣΑ | 177 |
| Πίνακας 1.12 | Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική σχετικά με τη διαχείριση των ΑΣΑ | 180 |
| Πίνακας 1.13 | Η ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με τα ΑΣΑ | 182 |
| Πίνακας 1.14 | Ποσότητα των αστικών αποβλήτων στα οποία εφαρμόστηκε η κάθε μέθοδος επεξεργασίας (υγειονομική ταφή, καύση, ανακύκλωση, κομποστοποίηση) στην ΕΕ -27 σε εκ. τόνους και σε kg ανά κάτοικο (έτη 1995 – 2014). | 184 |
| Πίνακας 1.15 | Η ελληνική νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων | 187 |
| Πίνακας 1.16 | Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.) : Κεφάλαιο 18 | 188 |
| Πίνακας 1.17 | Ορισμοί που ισχύουν για τα ΑΥΜ σύμφωνα με την ΚΥΑ με αρ. 146163/2012 | 189 |
| Πίνακας 1.18 | Ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα | 190 |
| Πίνακας 1.19 | Κατηγορίες επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας | 191 |
| Πίνακας 1.20 | Παραγωγή και χαρακτηριστικά ΙΑ | 192 |
| Πίνακας 1.21 | Παραγωγή ΑΥΜ ανάλογα με την οικονομική κατάσταση κάθε χώρας | 193 |
| Πίνακας 1.22 | Παραγωγή ΑΥΜ ανά περιοχή | 193 |
| Πίνακας 1.23 | Μέση σύσταση ΑΥΜ | 193 |
| Πίνακας 1.24 | Ρυθμοί παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων στην ελληνική βιβλιογραφία | 194 |
| Πίνακας 1.25 | Συνολικές ποσότητες παραγόμενων στερεών ΑΥΜ – έτη 2006 & 2008 | 195 |
| Πίνακας 1.26 | Συνολική παραγόμενη ποσότητα στερεών ΑΥΜ (t/έτος) ανά κατηγορία αποβλήτου και ανά διοικητική περιφέρεια της χώρας (έτος αναφοράς 2008) | 196 |
| Πίνακας 1.27 | Συνολική παραγόμενη ποσότητα επικίνδυνων στερεών ΑΥΜ (t/έτος) και ποσοστιαία αναλογία ανά διοικητική περιφέρεια της χώρας (έτος αναφοράς 2008) | 196 |
| Πίνακας 1.28 | Διαχείριση ΙΑ | 197 |
| Πίνακας 1.29 | Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική σχετικά με τη διαχείριση των ΙΑ | 199 |
| Πίνακας 1.30 | Το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο για την αποτελεσματική διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων στην Ελλάδα | 202 |
| Πίνακας 1.31 | Πρακτικές διαχείρισης ΑΥΜ εντός των ΥΜ | 204 |
| Πίνακας 1.32 | Υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαχείρισης ΑΥΜ (Ιούνιος 2010) | 205 |
| Πίνακας 1.33 | Απόβλητα από ΥΜ προς αποτέφρωση ανά Περιφέρεια (έτος αναφοράς 2008) | 206 |
| Πίνακας 1.34 | Απόβλητα από ΥΜ προς αποστείρωση ανά Περιφέρεια (έτος αναφοράς 2008) | 206 |
| Πίνακας 1.35 | Τυπική σύσταση APC υπολειμμάτων μαζικής καύσης ΑΣΑ (mg/kg) | 207 |
| Πίνακας 1.36 | Οι χρησιμοποιούμενες δοκιμές έκπλυσης (leaching tests) σε διάφορες χώρες | 208 |
| Πίνακας 1.37 | Διαχείριση των υπολειμμάτων APC από μονάδες καύσης ΑΣΑ σε διάφορες χώρες σύμφωνα με διαφορετικές πηγές της βιβλιογραφίας | 209 |
| Πίνακας 1.38 | Επισκόπηση των κυριότερων τεχνολογιών επεξεργασίας | 214 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | υπολειμμάτων APC που χρησιμοποιούνται ή μελετώνται | |
| Πίνακας Ι.39 | Νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με τα υγρά απόβλητα και τη διαχείρισή τους | 216 |
| Πίνακας Ι.40 | Όρια υγρών αποβλήτων για την αποδοχή τους στο δίκτυο αποχέτευσης όπως προβλέπονται στο ΦΕΚ 286 (13/2/2012): «Έγκριση του Ειδικού Κανονισμού Λειτουργίας Δικτύου Αποχέτευσης (Ε.Κ.Λ.Δ.Α.) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε.» | 218 |
| Πίνακας ΙΙ.1 | Αποτελέσματα βιβλιογραφικής έρευνας για τη στοιχειακή ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (FA) από καύση ΑΣΑ και υπολειμμάτων APC που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα (FA+APC) | 220 |
| Πίνακας ΙΙ.2 | Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης DIN 38414-S4 | 222 |
| Πίνακας ΙΙ.3 | Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με δοκιμές έκπλυσης της Κίνας | 223 |
| Πίνακας ΙΙ.4 | Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου JLT-13 της Ιαπωνίας | 224 |
| Πίνακας ΙΙ.5 | Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης TCLP | 225 |
| Πίνακας ΙΙ.6 | Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης availability test NEN 7341 | 225 |
| Πίνακας ΙΙ.7 | Αποτελέσματα βιβλιογραφικής έρευνας για τη στοιχειακή ανάλυση ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από διάφορες χώρες | 226 |

Κατάλογος Διαγραμμάτων

| | | |
|----------------|--|-----|
| Διάγραμμα 2.1 | Η διαχείριση των ΑΣΑ παγκοσμίως | 11 |
| Διάγραμμα 4.1 | Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (κοσκίνιση) | 69 |
| Διάγραμμα 4.2 | Κατανομή μεγέθους σωματιδίων για το κλάσμα <100μm της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (ανάλυση laser) | 69 |
| Διάγραμμα 4.3 | Ανάλυση XRD για (α) ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ (β) εκπλυμένη τέφρα με EN12457/2 (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος | 74 |
| Διάγραμμα 4.4 | Απώλεια βάρους % (TG) και ρυθμός απώλειας βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (DTG) για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ | 75 |
| Διάγραμμα 4.5 | Ανάλυση XRD για την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με τη μέθοδο S_7W_0 | 91 |
| Διάγραμμα 4.6 | Εκπλυσιμότητα των μετάλλων σε συνάρτηση με το pH | 93 |
| Διάγραμμα 4.7 | Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (κοσκίνιση) | 99 |
| Διάγραμμα 4.8 | Κατανομή μεγέθους σωματιδίων για το κλάσμα <100μm της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (ανάλυση laser) | 99 |
| Διάγραμμα 4.9 | Ανάλυση XRD για (α) ακατέργαστη τέφρα ΙΑ (β) εκπλυμένη τέφρα με EN12457/2 (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος | 104 |
| Διάγραμμα 4.10 | Απώλεια βάρους % (TG) και ρυθμός απώλειας βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (DTG) για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ | 106 |
| Διάγραμμα 4.11 | Ανάλυση XRD για την επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ με τη μέθοδο $S_{10}W_0$ | 121 |
| Διάγραμμα Ι.1 | Ποσότητες αποβλήτων από διαφορετικές πηγές | 165 |
| Διάγραμμα Ι.2 | Παραγωγή ΑΣΑ (%) ανά περιοχή σε παγκόσμια κλίμακα | 166 |
| Διάγραμμα Ι.3 | Παραγωγή ΑΣΑ (εκ. τόνοι) σε επιλεγμένες χώρες υψηλού εισοδήματος (1995-2010) | 167 |
| Διάγραμμα Ι.4 | Παραγωγή αστικών αποβλήτων ανά χώρα της ΕΕ το 2004 και 2014 ταξινομημένα σύμφωνα με το 2014 | 169 |
| Διάγραμμα Ι.5 | Σύσταση των ΑΣΑ σε παγκόσμια κλίμακα (έτος αναφοράς 2009) | 170 |
| Διάγραμμα Ι.6 | Διαβαθμίσεις στη σύσταση των ΑΣΑ ανάλογα με το εισόδημα σε παγκόσμια κλίμακα (δεδομένα από 97 χώρες, έτη 1990-2009) | 171 |
| Διάγραμμα Ι.7 | Ποσοστά συλλογής αποβλήτων ανά περιοχή σε παγκόσμιο επίπεδο | 176 |
| Διάγραμμα Ι.8 | Επεξεργασία αστικών αποβλήτων – ΕΕ-27 (kg ανά κάτοικο) | 185 |
| Διάγραμμα Ι.9 | Η ποσότητα των αστικών αποβλήτων ανά μέθοδο επεξεργασίας για κάθε χώρα της ΕΕ για το έτος 2014 | 186 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | | |
|-----------|---|-----|
| Σχήμα 2.1 | Παράδειγμα σύγχρονης μονάδας καύσης ΑΣΑ | 14 |
| Σχήμα 2.2 | Τα διαφορετικά ρεύματα υπολειμμάτων σε μια μονάδα καύσης ΑΣΑ (οι ποσότητες σε kg) | 16 |
| Σχήμα 2.3 | Διάγραμμα ροής Αποτεφρωτήρα Λιοσίων | 40 |
| Σχήμα 3.1 | Διάγραμμα της μονάδας καύσης ΑΣΑ στη Γαλλία όπου έγινε η δειγματοληψία της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ | 44 |
| Σχήμα Ι.1 | Κατηγορίες στερεών αποβλήτων | 159 |
| Σχήμα Ι.2 | Διάγραμμα σχεδιασμού διαχείρισης ΑΥΜ | 203 |
| Σχήμα Ι.3 | Τα στοιχεία που συναντώνται σε φυσικά φωσφορικά ορυκτά | 215 |

Κατάλογος Εικόνων

| | | |
|-------------|---|-----|
| Εικόνα 2.1 | Τα ΙΑ στα φορητά-ψυγεία (αριστερά) και ο περιστροφικός κλίβανος (δεξιά) | 39 |
| Εικόνα 2.2 | Υπολειμματική (βαρέλια) και ιπτάμενη τέφρα (σακούλες) από την καύση ΙΑ στον Αποτεφρωτήρα Λιοσίτων | 41 |
| Εικόνα 3.1 | Ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ | 44 |
| Εικόνα 3.2 | Ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΙΑ | 45 |
| Εικόνα 3.3 | Όργανο μέτρησης Πορώδους | 46 |
| Εικόνα 3.4 | Κόσκινα κοκκομετρίας | 46 |
| Εικόνα 3.5 | Διάταξη κοκκομετρικής δοκιμής | 47 |
| Εικόνα 3.6 | Συσκευή ανάλυσης κοκκομετρίας με laser | 47 |
| Εικόνα 3.7 | Φασματοόμετρο Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) | 48 |
| Εικόνα 3.8 | Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) | 49 |
| Εικόνα 3.9 | Προετοιμασία δείγματος για την ανάλυση XRD | 49 |
| Εικόνα 3.10 | Όργανο θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) | 51 |
| Εικόνα 3.11 | Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) | 51 |
| Εικόνα 3.12 | Συσκευή ανάδευσης για τη δοκιμή έκλυσης EN 12457/2 | 52 |
| Εικόνα 3.13 | Διάταξη διήθησης: φιάλη Büchner με προσαρμοσμένο χωνί Büchner | 53 |
| Εικόνα 3.14 | Μέτρηση pH και αγωγιμότητας εκπλυμάτων | 53 |
| Εικόνα 3.15 | Διαλυμένα Στερεά (TDS) | 54 |
| Εικόνα 3.16 | Όργανο μέτρησης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) | 55 |
| Εικόνα 3.17 | Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας | 55 |
| Εικόνα 3.18 | Φασματοόμετρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) | 57 |
| Εικόνα 3.19 | Φύλαξη των υγρών δειγμάτων σε πλαστικά μπουκάλια | 58 |
| Εικόνα 3.20 | Φασματοόμετρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) | 59 |
| Εικόνα 3.21 | Διάταξη ανάμιξης για τη χημική σταθεροποίηση | 61 |
| Εικόνα 3.22 | Ασβέστης σε σκόνη και σε πολτό | 64 |
| Εικόνα 3.23 | Προσομοίωση δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σε μαγνητικό αναδευτήρα | 65 |
| Εικόνα 4.1 | Φωτογραφία SEM (α) της ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (x50) και (β) της εκπλυμένης τέφρας (x200) | 76 |
| Εικόνα 4.2 | Φωτογραφίες SEM της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (α) σφαιρικά σωματίδια (x300), (β) πλακώδη σωματίδια (x600) και (γ) περιοχή σωματιδίων (άσπρη περιοχή στο κέντρο) με υψηλή συγκέντρωση Pb (x600) | 77 |
| Εικόνα 4.3 | Φωτογραφίες SEM της εκπλυμένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (α) σφαιρικά σωματίδια (x600), (β) πλακώδη σωματίδια (x300) και (γ) επιμήκη σωματίδια (x1200) | 77 |
| Εικόνα 4.4 | Επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με τη μέθοδο S ₇ W ₀ | 86 |
| Εικόνα 4.5 | Επεξεργασμένη τέφρα με τη μέθοδο S ₇ W ₀ μετά την επεξεργασία με ασβέστη | 88 |
| Εικόνα 4.6 | Φωτογραφία SEM της επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ με τη μέθοδο επεξεργασίας S ₇ W ₀ (α) x300 και (β) x600 | 92 |
| Εικόνα 4.7 | Ανάλυση SEM ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (α) ακατέργαστη τέφρα (x1000) και (β) εκπλυμένη τέφρα (x1000) | 107 |
| Εικόνα 4.8 | Η εκπλυμένη τέφρα ΙΑ μετά τη διήθηση | 108 |
| Εικόνα 4.9 | Επεξεργασμένη τέφρα με τη μέθοδο S ₇ W ₀ : τέφρα ΙΑ (αριστερά) και | 113 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | τέφρα ΑΣΑ (δεξιά) | |
| Εικόνα 4.10 | Επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ με τη μέθοδο $S_{10}W_0$ | 114 |
| Εικόνα 4.11 | Στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του υγρού αποβλήτου της μεθόδου $S_{10}W_0$ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ | 115 |
| Εικόνα 4.12 | Στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του υγρού αποβλήτου της μεθόδου $S_{10}W_0$ (δεξιά) και στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του εκπλύματος EN 12457/2 της επεξεργασμένης με τη μέθοδο $S_{10}W_0$ τέφρας ΙΑ (αριστερά) | 115 |
| Εικόνα 4.13 | Ανάλυση SEM ($\times 1000$) της επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με τις μεθόδους επεξεργασίας (α) S_7W_0 (β) $S_{10}W_0$ και (γ) $S_{12}W_0$ | 122 |

Ακρωνύμια

| | |
|----------|---|
| ΑΕΑ | Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα |
| ΑΕΚΚ | Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων |
| ΑΗΗΕ | Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού |
| ΑΣΑ | Αστικά Στερεά Απόβλητα |
| ΑΥΜ | Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων |
| ΕΑΑΜ | Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά |
| ΕΑΥΜ | Επικίνδυνα Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων |
| ΕΔΣΝΑ | Ειδικός Διαβαθμιδικός Σύνδεσμος Νομού Αττικής |
| ΕΕ | Ευρωπαϊκή Ένωση |
| ΕΕΛ | Ιλεις από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων |
| ΕΚΑ | Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων |
| ΕΜΑΚ | Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης |
| ΕΣΔΑ | Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων |
| ΕΕΣΔΕΑΥΜ | Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων |
| ΙΑ | Ιατρικά Απόβλητα |
| ΚΔΑΥ | Κέντρο Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών |
| ΚΕΛΜ | Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης |
| ΜΕΑ | Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα |
| ΟΤΚΖ | Οχήματα στο Τέλος του Κύκλου Ζωής |
| ΠΟΥ | Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας |
| ΣΜΑ | Σταθμοί Μεταφόρτωσης Απορριμμάτων |
| ΥΜ | Υγειονομική Μονάδα |
| ΥΠΕΚΑ | Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας |
| APC | Air Pollution Control – Σύστημα ελέγχου αέριας ρύπανσης |
| DOC | Dissolved Organic Carbon – Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας |
| IC | Ion Chromatography – Ιοντική Χρωματογραφία |
| ICP-AES | Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy – Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – Φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος |
| L/S | Liquid to Solid ratio – Αναλογία Υγρού προς Στερεό |
| MSW | Municipal Solid Waste – Αστικά Στερεά Απόβλητα |
| OECD | Organisation for Economic Co-operation and Development – Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης |
| SEM | Scanning Electron Microscope – Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης |
| TCLP | Toxicity Characteristic Leaching Procedure |
| TDS | Total Dissolved Solids – Ολικά Διαλυμένα Στερεά |
| TGA | Thermogravimetric Analysis – Θερμοβαρυμετρική ανάλυση |
| WHO | World Health Organization |
| XRD | X-Ray Diffraction – Περίθλαση Ακτίνων Χ |
| XRF | X-ray Fluorescence – Φθορισμός Ακτίνων Χ |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο και στόχοι της διατριβής

Η καύση συνεχίζει να αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους στη διαχείριση των αποβλήτων. Παγκοσμίως, οι μονάδες καύσης διαχειρίζονται περίπου το 10% των παραγόμενων αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ). Κατά την καύση περίπου το ένα τέταρτο της μάζας των αποβλήτων παραμένει ως στερεό υπόλειμμα. Στους περισσότερους σύγχρονους αποτεφρωτήρες παράγονται διαφορετικά ρεύματα υπολειμμάτων σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας. Το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα εντοπίζεται στα υπολείμματα του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης, μέρος των οποίων αποτελεί η ιπτάμενη τέφρα, καθότι είναι πιθανή η απελευθέρωση στο περιβάλλον ορισμένων ρυπογόνων ουσιών που περιέχουν. Αυτή η απελευθέρωση συμβαίνει κυρίως μέσω της έκπλυσης των υπολειμμάτων στο χώρο που έχουν ταφεί ή όπου έχουν τελικά καταλήξει. Για το λόγο αυτό στην ΕΕ τα υπολείμματα αυτά χαρακτηρίζονται επικίνδυνα και θα πρέπει να εναποτίθενται σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνουν τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Η παρούσα διατριβή μελετά την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας με στόχο τον περιορισμό της απελευθέρωσης ρύπων και τη συμμόρφωση με τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκαν, το ένα προέρχεται από μία μονάδα καύσης ΑΣΑ στη Γαλλία και το άλλο από μία μονάδα καύσης ιατρικών αποβλήτων (ΙΑ) στην Ελλάδα. Το πρώτο μέρος αυτής της μελέτης αποτελεί ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της ιπτάμενης τέφρας και η εφαρμογή της πρότυπης δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 για την αξιολόγηση της εκπλυσιμότητας των στοιχείων της. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά εντοπίστηκε το πρόβλημα της υψηλής εκπλυσιμότητας του Pb και των διαλυτών αλάτων και για τις δύο τέφρες. Το δεύτερο μέρος της παρούσας διατριβής αποτελεί η διερεύνηση της επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας. Για τη μείωση της εκπλυσιμότητας του Pb επιλέχθηκε ως τεχνική επεξεργασίας η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικά, ενώ για την απομάκρυνση των αλάτων επιλέχθηκε η τεχνική της έκπλυσης με νερό. Οι δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό. Η επίδραση διάφορων παραμέτρων που επηρεάζουν την επεξεργασία, όπως η αναλογία φωσφορικών και τέφρας, η αναλογία υγρού προς στερεό, το pH, η σειρά που πραγματοποιούνται οι δύο τεχνικές, η χρήση διαφορετικής πηγής φωσφορικών και η χρήση ασβέστη και ασβεστοπολτού διερευνήθηκαν πειραματικά με στόχο την ανάδειξη της βέλτιστης μεθόδου. Μετά από την επεξεργασία κάθε δείγμα ελέγχθηκε με τη δοκιμή EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας κάθε μεθόδου επεξεργασίας. Επιπλέον, αναλύθηκε το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας. Η αξιολόγηση των μεθόδων βασίστηκε στην επίτευξη τιμών του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας που δεν υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα και στην παραγωγή υγρού αποβλήτου με μικρές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων.

1.2 Πρωτοτυπία

Η χημική σταθεροποίηση των υπολειμμάτων της καύσης αποβλήτων με φωσφορικά αναφέρεται ως μία από τις πιο πολλά υποσχόμενες τεχνικές. Επιπλέον, η έκπλυση με νερό χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα επιτυχής για την απομάκρυνση αλάτων. Υπάρχουν πολλές σχετικές μελέτες στη βιβλιογραφία που πιστοποιούν τα παραπάνω, ωστόσο η αποτελεσματικότητα των μεθόδων αξιολογείται τις περισσότερες φορές με διαφορετικές δοκιμές έκπλυσης και με τη μέτρηση επιλεγμένων βαρέων μετάλλων. Συχνά, λοιπόν, μία μέθοδος χαρακτηρίζεται επιτυχής χωρίς να ελέγχονται όλες οι παράμετροι που πρέπει να πληρούν τα όρια της ισχύουσας νομοθεσίας. Τα νόμιμα όρια, επίσης, διαφέρουν σημαντικά από χώρα σε χώρα, καθιστώντας δύσκολη τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε για την αξιολόγηση των μεθόδων επεξεργασίας η πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, όπως προβλέπεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Η ΕΕ έχει θεσπίσει αυστηρά όρια για τη δοκιμή αυτή, τα οποία περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό βαρέων μετάλλων. Επιλέχθηκε, λοιπόν, να μετρηθούν για κάθε επεξεργασμένο δείγμα όλα τα προβλεπόμενα από τη νομοθεσία μέταλλα στο έκπλυμα EN 12457/2, παρόλο που η ακατέργαστη τέφρα εμφανίζει υψηλή εκπλυσιμότητα μόνο για το Pb. Αντιθέτως, στη βιβλιογραφία τα αποτελέσματα περιορίζονται σε συγκεκριμένα μέταλλα (συνηθέστερα Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, As). Δεν έχουν εντοπισθεί στη βιβλιογραφία μελέτες, πλην μίας (Aubert et al., 2006), που να παρουσιάζουν αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 για δείγμα ιπτάμενης τέφρας μετά από επεξεργασία με φωσφορικά για όλα τα προβλεπόμενα από την ευρωπαϊκή νομοθεσία στοιχεία, οπότε τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να αποτελέσουν σημείο αναφοράς. Η επιλογή αυτή, επιπλέον, αποδείχθηκε καθοριστική για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων καθώς ανέδειξε το θέμα της ευαίσθητης ισορροπίας της εκπλυσιμότητας των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, εντοπίστηκε η κινητοποίηση μετάλλων όπως το Sb, το Se και το Cr σε συγκεκριμένες αλλαγές στις συνθήκες της διεργασίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις περισσότερες δοκιμές έκπλυσης δεν προβλέπεται οριακή τιμή για το Sb, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τη δοκιμή TCLP, ενώ αντιθέτως η ΕΕ προβλέπει πολύ αυστηρά όρια για το Sb αλλά και το Se. Ενδέχεται, λοιπόν, σε πολλές μελέτες αξιολόγησης μεθόδων επεξεργασίας όπου το Sb δεν περιλαμβάνεται στα μετρούμενα μέταλλα, να αποτελεί μια προβληματική παράμετρο που δεν έχει αξιολογηθεί. Σε κάθε περίπτωση, η παρούσα μελέτη εντοπίζει τη σημαντική κινητοποίηση του Sb αλλά και άλλων μετάλλων σε συγκεκριμένες περιοχές pH και αναδεικνύει την ανάγκη διερεύνησης της συμπεριφοράς τους κατά την έκπλυση.

Επιπλέον, ο εντοπισμός της κινητοποίησης συγκεκριμένων μετάλλων, οδήγησε στη διερεύνηση τροποποιήσεων των μεθόδων επεξεργασίας με τελικό αποτέλεσμα την ανάδειξη μίας μεθόδου που οδηγεί στην επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Η επιτυχημένη αυτή μέθοδος αποτελεί βασική πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής καθώς συνδυάζει τις δύο τεχνικές (σταθεροποίηση με φωσφορικά και έκπλυση με νερό) με διαφορετική σειρά από αυτή που συνήθως εφαρμόζεται. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ, η οποία αποτελεί τη συνήθη πρακτική στις περιπτώσεις συνδυασμού των δύο μεθόδων, δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, στη μέθοδο που οδήγησε σε επιτυχή σταθεροποίηση, η έκπλυση με νερό λαμβάνει χώρα μετά τη χημική σταθεροποίηση.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέτρηση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) στο έκπλυμα των επεξεργασμένων δειγμάτων δεν συμπεριλαμβάνεται στις περισσότερες μελέτες σταθεροποίησης με φωσφορικά, ενώ για τις περισσότερες δοκιμές έκπλυσης δεν έχουν θεσπιστεί όρια για τα TDS. Ωστόσο, σε ορισμένες μελέτες χαρακτηρισμού ιπτάμενης τέφρας από καύση αποβλήτων επισημαίνεται το πρόβλημα της υψηλής συγκέντρωσης αλάτων στο έκπλυμα. Τα περισσότερα από αυτά τα άλατα αν και δεν είναι τοξικά για τους ανθρώπους, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα οικοσυστήματα και το πόσιμο νερό. Για το λόγο αυτό η ΕΕ έχει θεσπίσει όριο για τα TDS στο έκπλυμα της δοκιμής EN 12457/2. Επιπλέον, στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης της επεξεργασμένης τέφρας (π.χ. οδοποιία, τσιμέντο) τα άλατα αυτά επηρεάζουν αρνητικά τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος. Στην παρούσα διατριβή επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση των περιεχόμενων αλάτων από την τέφρα στο υγρό απόβλητο με αποτέλεσμα τα TDS του εκπλύματος μετά την επεξεργασία να μην υπερβαίνουν το νόμιμο όριο. Επισημαίνεται ότι για την έκπλυση των αλάτων χρησιμοποιήθηκε πολύ μικρή ποσότητα νερού συγκριτικά με άλλες μελέτες με στόχο την παραγωγή όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας υγρού αποβλήτου.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση των μεθόδων επεξεργασίας παρόμοιων δειγμάτων συνήθως δεν περιλαμβάνει την ανάλυση του παραγόμενου υγρού αποβλήτου με αποτέλεσμα πολύ λίγα στοιχεία για το υγρό παραπροϊόν των μεθόδων έκπλυσης να είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Στην παρούσα διατριβή, η αξιολόγηση των μεθόδων έγινε με γνώμονα τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την έκπλυση της τέφρας, συμπεριλαμβάνοντας, επιπλέον, τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου υγρού αποβλήτου της κάθε μεθόδου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε ανάλυση όλων των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Το υγρό απόβλητο της μεθόδου που σταθεροποιεί επιτυχώς την τέφρα αποδείχθηκε ότι επιπλέον εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, παρά τη μικρή ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται κατά την έκπλυση. Η ανάλυση των υγρών αποβλήτων της παρούσας διατριβής μπορεί να αποτελέσει ένα σημείο αναφοράς για επόμενες σχετικές μελέτες.

Τέλος, η διερεύνηση των μεθόδων επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε για ένα δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ, το οποίο αποτελεί τυπικό δείγμα σύμφωνα με το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό που διεξήχθη και τα δεδομένα αντίστοιχων δειγμάτων της βιβλιογραφίας. Προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της βέλτιστης μεθόδου και σε άλλα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ελέγχθηκε η εφαρμογή της σε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μετά από μικρές τροποποιήσεις επιβεβαιώθηκε καθώς οδήγησε σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ. Επιπλέον, το παραγόμενο υγρό απόβλητο και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και της επεξεργασίας της τέφρας ΙΑ επίσης αποτελούν σημείο αναφοράς καθώς οι σχετικές αναφορές της βιβλιογραφίας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ είναι πολύ λιγότερες σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Σημειώνεται, τέλος, ότι η τέφρα ΙΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή προέρχεται από τη μοναδική μονάδα καύσης της Ελλάδας, οι παραγόμενες ποσότητες της οποίας αποθηκεύονται μέχρι να βρεθεί κατάλληλη μέθοδος διαχείρισης. Η παρούσα μελέτη οδήγησε στην ανάδειξη μίας απλής και χαμηλού κόστους τεχνικής που επιτυγχάνει επιτυχή σταθεροποίηση της εν λόγω τέφρας και μπορεί να αποτελέσει μία λύση στο πρόβλημα της διαχείρισής της.

1.3 Δομή της διατριβής

Στο **κεφάλαιο 2** γίνεται μια εισαγωγική παρουσίαση της θεματολογίας της παρούσας διατριβής. Περιλαμβάνονται οι ορισμοί βασικών όρων όπως «στερεά απόβλητα», «αστικά στερεά απόβλητα», «ιατρικά απόβλητα» και παρουσιάζονται οι επιμέρους κατηγοριοποιήσεις τους. Για τα αστικά στερεά απόβλητα και τα ιατρικά απόβλητα παρατίθενται στοιχεία σχετικά με την παραγωγή τους και τα χαρακτηριστικά τους σε παγκόσμιο και εθνικό επίπεδο καθώς και οι βασικές μέθοδοι διαχείρισής τους. Στη συνέχεια γίνεται μία παρουσίαση της ευρωπαϊκής και της εθνικής πολιτικής σχετικά με τη νομοθεσία και διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων. Από τις μεθόδους διαχείρισης, εστιάζοντας στην καύση των ΑΣΑ, παρουσιάζεται η παγκόσμια κατάσταση, καθώς και οι τύποι των μονάδων καύσης και τα υπολείμματα που παράγουν αυτές οι μονάδες. Από τα υπολείμματα των μονάδων καύσης ΑΣΑ, εστιάζοντας στα υπολείμματα του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης, παρατίθενται στοιχεία σχετικά με την παραγωγή και τα χαρακτηριστικά τους και γίνεται ειδική αναφορά στην ιπτάμενη τέφρα η οποία αποτελεί βασικό μέρος τους. Αναλύεται το περιβαλλοντικό πρόβλημα διαχείρισης της ιπτάμενης τέφρας και η σχετική ευρωπαϊκή νομοθεσία. Η πιθανή απελευθέρωση ρυπογόνων ουσιών από τα υπολείμματα της καύσης των αποβλήτων συνήθως αξιολογείται με ειδικές δοκιμές έκπλυσης, στις οποίες γίνεται ειδική αναφορά. Επίσης, γίνεται μία επισκόπηση των τακτικών διαχείρισης παγκοσμίως και των βασικών τεχνικών επεξεργασίας. Από τις τεχνικές επεξεργασίας γίνεται αναλυτική παρουσίαση για τις δύο τεχνικές που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, δηλαδή τη χημική σταθεροποίηση με φωσφορικά και την έκπλυση με νερό. Για τις δύο μεθόδους, παρουσιάζονται τα κυριότερα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας και οι υπάρχουσες εμπορικές εφαρμογές. Επιπλέον, παρουσιάζεται και το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο για τα υγρά απόβλητα, καθώς αφορά στη διαχείριση του υγρού αποβλήτου που παράγεται κατά την έκπλυση με νερό. Τέλος, γίνεται ειδική αναφορά στην καύση των ιατρικών αποβλήτων, παρουσιάζοντας τις ιδιαιτερότητες που εμφανίζει ως προς τη λειτουργία των μονάδων καύσης και την παραγωγή υπολειμμάτων. Για την καύση των ΙΑ γίνεται μία συνοπτική παρουσίαση της κατάστασης σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ παρουσιάζεται και η κατάσταση στην Ελλάδα, όπου υπάρχει μία μόνο μονάδα αποτέφρωσης ΙΑ (Αποτεφρωτήρας Λιοσίων). Από τη μονάδα αυτή προέρχονται τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ της παρούσας διατριβής και για το λόγο αυτό στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται συνοπτική παρουσίαση της λειτουργίας της μονάδας αλλά και της παραγωγής υπολειμμάτων και της υφιστάμενης διαχείρισής τους.

Στο **κεφάλαιο 3** παρουσιάζονται οι μέθοδοι και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική μελέτη της παρούσας διατριβής. Αρχικά, δίνονται στοιχεία σχετικά με τη δειγματοληψία της ιπτάμενης τέφρας η οποία διεξήχθη σε δύο μονάδες: μία μονάδα καύσης ΑΣΑ στη Γαλλία και μία μονάδα καύσης ΙΑ στην Ελλάδα. Στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και η δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 με την οποία αξιολογήθηκαν τα δείγματα αρχικά αλλά και μετά την επεξεργασία τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των εκπλυμάτων. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επεξεργασία των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με σκοπό το έκπλυμα τους να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό: η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (phosphoric acid stabilization) και

η έκπλυση με νερό (water washing). Οι μέθοδοι που μελετήθηκαν πειραματικά για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ και για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ περιγράφονται αναλυτικά.

Στο **κεφάλαιο 4** παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα για την ιπτάμενη τέφρα των ΑΣΑ και στη συνέχεια για την ιπτάμενη τέφρα των ΙΑ. Και για τα δύο ανεπεξέργαστα δείγματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού και της δοκιμής έκπλυσης. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων περιλαμβάνει: μέτρηση υγρασίας, πυκνότητας, pH, ειδικής επιφάνειας και κοκκομετρική ανάλυση, στοιχειακή ανάλυση, ορυκτολογική ανάλυση, θερμοβαρυμετρική ανάλυση και ανάλυση μορφολογίας. Για κάθε δείγμα τέφρας, ακολουθούν τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης, σύμφωνα με τα οποία η ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ και η ιπτάμενη τέφρα ΙΑ χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα που θα πρέπει να εναποθεθούν σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνουν τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Για το έκπλυμα της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ, τα νόμιμα όρια υπερβαίνει η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων. Για το έκπλυμα της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ, τα νόμιμα όρια υπερβαίνει η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και φθορίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεθόδων επεξεργασίας που εξετάστηκαν πειραματικά. Για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

- Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ
- Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ
- Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ
- Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ
- Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση

Επιπλέον, ελέγχθηκε η προσθήκη ασβέστη στο επεξεργασμένο δείγμα για τη βελτίωση της σταθεροποίησης των βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν την ανάλυση των εκπλυμάτων της δοκιμής έκπλυσης για κάθε επεξεργασμένο δείγμα αλλά και την ανάλυση του υγρού αποβλήτου που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας. Για κάθε μέθοδο διερευνήθηκαν πειραματικά διάφορες παράμετροι με στόχο την ανάδειξη μίας μεθόδου που επιτυγχάνει σταθεροποίηση της τέφρας αλλά και ένα όσο το δυνατόν καθαρότερο υγρό απόβλητο. Στη συνέχεια, αναλύονται τα αποτελέσματα εκπλυσιμότητας κάθε μεθόδου και αναδεικνύεται ως καλύτερη μέθοδος από όσες εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή η μέθοδος S₇W₀, δηλαδή η σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ σε αναλογία οξέος/τέφρας 7% ακολουθούμενη από έκπλυση με νερό, η οποία είναι η μόνη που οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα, την επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο της μεθόδου S₇W₀ είναι το λιγότερο επιβαρυσμένο με βαρέα μέταλλα. Για την επιτυχημένη μέθοδο S₇W₀, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση της επεξεργασμένης τέφρας ΑΣΑ για τον εντοπισμό των πιθανών κρυσταλλικών δομών και ανάλυση μορφολογίας.

Για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

- Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 7% ακολουθούμενη από έκπλυση (S₇W₀)
- Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 10% ακολουθούμενη από έκπλυση (S₁₀W₀)
- Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 12% ακολουθούμενη από έκπλυση (S₁₂W₀)

Καταλήγοντας, αποδείχτηκε ότι για την επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας των ιατρικών αποβλήτων επαρκεί η χρήση φωσφορικού οξέος σε αναλογία οξέος/τέφρας ίση με 7%, ενώ για την απομάκρυνση των αλάτων απαιτείται λίγο μεγαλύτερη ποσότητα

νερού συγκριτικά με την τέφρα ΑΣΑ. Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση της επεξεργασμένης τέφρας ΙΑ, ενώ και για τις τρεις μεθόδους που εξετάστηκαν πραγματοποιήθηκε ανάλυση μορφολογίας. Στο τέλος του κεφαλαίου 4 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της πειραματικής μελέτης για κάθε τέφρα αλλά και οι υπάρχουσες τεχνολογίες διαχείρισης υγρών αποβλήτων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διαχείριση του υγρού αποβλήτου που παράγεται από την επεξεργασία των τεφρών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Στο **κεφάλαιο 5** παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της παρούσας διατριβής και στο **κεφάλαιο 6** οι προτάσεις για μελλοντική εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Στερεά Απόβλητα

Με βάση το άρθρο 3 της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα, ως **απόβλητο** ορίζεται «κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει».

Τα στερεά απόβλητα μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσης, τον υπεύθυνο φορέα για τη διαχείρισή τους ή ακόμα και τον τύπο του χώρου υγειονομικής ταφής όπου θα πρέπει να διατεθούν (ΕΕΔΣΑ, 2008). Στον Πίνακα Ι.1 του Παραρτήματος Ι παρουσιάζονται τα είδη των στερεών αποβλήτων ταξινομημένα ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους σύμφωνα με τους Tchobanoglous & Kreith (2002).

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ) (Απόφαση 2000/532/ΕΚ), ταξινομεί τα απόβλητα σε κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσης ή το είδος του υλικού και περιλαμβάνει τόσο τα επικίνδυνα απόβλητα όσο και τα μη επικίνδυνα. Τα 20 κεφάλαια του ΕΚΑ, που αντιστοιχούν στις 20 κατηγορίες των αποβλήτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.2. Σύμφωνα με τον ΕΚΑ γίνεται διαχωρισμός των στερεών αποβλήτων σε δύο γενικές κατηγορίες:

α) Αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ): Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα απόβλητα που παράγονται από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών (οικιακά στερεά απόβλητα), των εμπορικών δραστηριοτήτων (εμπορικά στερεά απόβλητα), των βιοτεχνιών (βιοτεχνικά στερεά απόβλητα), των καθαρισμών οδών και άλλων κοινόχρηστων χώρων, καθώς και άλλα στερεά απόβλητα (από ιδρύματα, επιχειρήσεις κ.α.), τα οποία λόγω της φύσης ή σύνθεσης, προσομοιάζουν με τα οικιακά.

β) Ειδικά απόβλητα: Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα επικίνδυνα απόβλητα, τα ιατρικά απόβλητα, τα βιομηχανικά απόβλητα, τα απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), τα απόβλητα λατομείων και ορυχείων, τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής (ΟΤΚΖ), τα ελαστικά, τα απόβλητα γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων, οι ιλείς από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) κ.α.

Στο Σχήμα Ι.1 παρουσιάζεται λεπτομερώς η κατηγοριοποίηση των στερεών αποβλήτων σύμφωνα με τα παραπάνω.

2.2 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)

Όπως προαναφέρθηκε, στον όρο **Αστικά Στερεά Απόβλητα – ΑΣΑ** (Municipal Solid Waste – MSW) περιλαμβάνονται τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα, τα οποία λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά.

Με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων, τα ΑΣΑ περιγράφονται ως «*Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα), περιλαμβανομένων μερών χωριστά συλλεγέντων*» και ταξινομούνται με τον κωδικό 20. Στον Πίνακα Ι.3 παρουσιάζονται όλα τα είδη της κατηγορίας αυτής με τον εξαψήφιο κωδικό τους, όπως αναφέρονται στον ΕΚΑ.

Τα ΑΣΑ αποτελούν ένα ιδιαίτερος ετερογενές συνονθύλευμα υλικών με αποτέλεσμα να ποικίλουν ως προς τη σύσταση και την ποσότητά τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μεταβλητές αυτές, είναι το βιοτικό επίπεδο, τα καταναλωτικά πρότυπα, η κινητικότητα του αστικού πληθυσμού και οι εποχές του έτους (ΕΕΔΣΑ, 2008).

2.2.1 Παραγωγή και Χαρακτηριστικά

Αναλυτικά στοιχεία σχετικά με την παραγωγή και τα χαρακτηριστικά των ΑΣΑ σε παγκόσμιο και εθνικό επίπεδο παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.4.

2.2.2 Μέθοδοι Διαχείρισης

Με τον όρο «διαχείριση αποβλήτων» εννοούμε το σύνολο των δραστηριοτήτων προσωρινής αποθήκευσης, συλλογής, μεταφοράς, μεταφόρτωσης, επεξεργασίας, αξιοποίησης, επαναχρησιμοποίησης ή τελικής διάθεσης σε φυσικούς αποδέκτες, συμπεριλαμβανομένης της εποπτείας των εργασιών αυτών, καθώς και της μετέπειτα φροντίδας των χώρων (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

Σύμφωνα με όσα ορίζει η ΚΥΑ 29407/3508/2002 για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, δεν επιτρέπεται η διάθεση σε ΧΥΤΑ αποβλήτων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία. Σύμφωνα με την ίδια ΚΥΑ, ως επεξεργασία ορίζονται *«οι φυσικές, θερμικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της διαλογής, που μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, προκειμένου να περιοριστούν ο όγκος ή οι επικίνδυνες ιδιότητές τους, να διευκολυνθεί η διακίνησή τους ή να βελτιωθεί η ανάκτηση χρήσιμων υλών»*. Κατά συνέπεια, ως επεξεργασία εννοείται η διαλογή στην πηγή (συσκευασιών, οργανικών, πράσινων, επικίνδυνων οικιακών κ.α.), η μηχανική διαλογή, η μεταφόρτωση και η δεματοποίηση, καθώς και όλες οι τεχνολογίες θερμικής, φυσικής, χημικής και βιολογικής επεξεργασίας (ΕΕΔΣΑ, 2016).

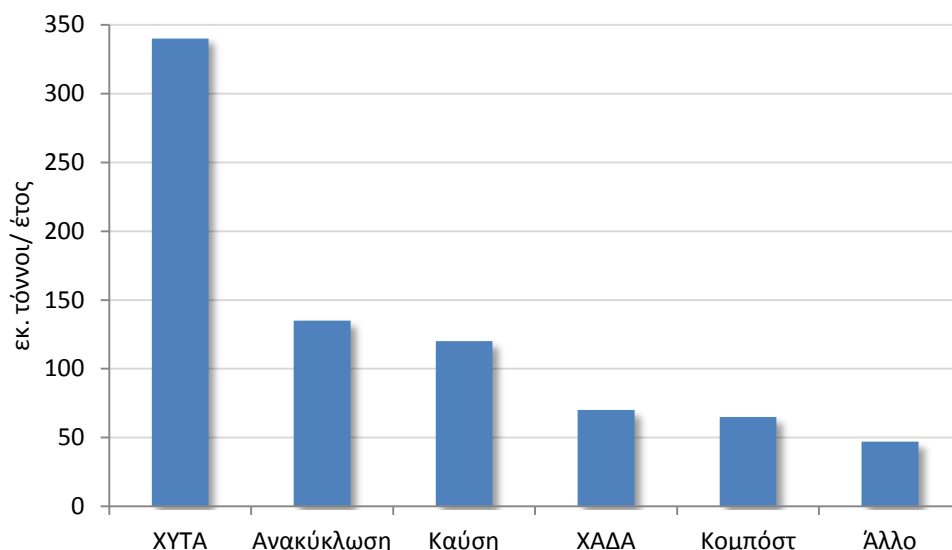
Το Διάγραμμα Ι.7 απεικονίζει τα ποσοστά συλλογής των ΑΣΑ ανά περιοχή σε παγκόσμιο επίπεδο. Περιοχές με χώρες που εμφανίζουν χαμηλό εισόδημα τείνουν να έχουν χαμηλά ποσοστά συλλογής. Η Νότια Ασία και Αφρική έχουν το χαμηλότερο ποσοστό συλλογής με 65% και 46% αντίστοιχα. Όπως είναι αναμενόμενο, οι χώρες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation for Economic Cooperation and Development – OECD) τείνουν να έχουν το υψηλότερο ποσοστό συλλογής ίσο με 98%.

Στις χώρες υψηλού εισοδήματος οι πιο κοινές μέθοδοι διαχείρισης των ΑΣΑ είναι η υγειονομική ταφή και η θερμική επεξεργασία των αποβλήτων. Αν και συνήθως δεν υπάρχουν άμεσα διαθέσιμα ποσοτικά στοιχεία, στις χώρες χαμηλού και κατώτερου μεσαίου εισοδήματος η διάθεση των αποβλήτων γίνεται κυρίως σε ανοιχτές χωματερές, ενώ στις περισσότερες χώρες μεσαίου εισοδήματος γίνεται σε μη επαρκώς ελεγχόμενες χωματερές. Το Διάγραμμα 2.1 δείχνει την ετήσια παγκόσμια διαχείριση των ΑΣΑ για ολόκληρο τον κόσμο. Τα δεδομένα προέρχονται από 87 χώρες, και επειδή αφορούν σε διάφορα έτη, οι τιμές του Διαγράμματος 2.1 αποτελούν προσέγγιση (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012).

Οι βασικές μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΣΑ παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα Ι.11, ενώ η μέθοδος της καύσης παρουσιάζεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.

2.2.3 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική

Μια σύνοψη της ευρωπαϊκής και εθνικής πολιτικής σχετικά με τη διαχείριση των ΑΣΑ σε επίπεδο νομοθεσίας και χρησιμοποιούμενων μεθόδων διαχείρισης, παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.12.



Πηγή: Hoornweg and Bhada-Tata, 2012

Διάγραμμα 2.1 Η διαχείριση των ΑΣΑ παγκοσμίως

2.3 Ιατρικά Απόβλητα (ΙΑ)

Δεν υπάρχει παγκοσμίως ένας κοινός ορισμός για τα ιατρικά απόβλητα (ΙΑ) με αποτέλεσμα να υπάρχει σύγχυση κατά τη χρήση του όρου και να είναι δύσκολη η σύγκριση μεταξύ των χωρών σε θέματα που αφορούν σε αυτό το είδος αποβλήτων (Windfield and Brooks, 2015). Στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται πολλοί διαφορετικοί όροι, όπως *ιατρικά απόβλητα*, *νοσοκομειακά απόβλητα*, *απόβλητα υγειονομικών μονάδων* ή στα αγγλικά *medical waste*, *hospital waste*, *healthcare waste*, *clinical waste*, χωρίς να περιγράφουν πάντα το ίδιο είδος αποβλήτων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται (Komilis, 2016) ότι σύμφωνα με το Scopus για το χρονικό διάστημα 1970-2015 ένα σύνολο 898 δημοσιεύσεων περιλαμβάνουν στον τίτλο τους τον όρο “medical waste”, 797 τον όρο “hospital waste” (κυρίως τη δεκαετία του ’70) και 150 τον όρο “health care waste”.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας – ΠΟΥ (World Health Organization – WHO) χρησιμοποιεί τον όρο «health – care waste» (απόβλητα από υγειονομική περίθαλψη) και δίνει έναν γενικό ορισμό, ως τα απόβλητα που παράγονται εντός των εγκαταστάσεων υγειονομικής περίθαλψης, των ερευνητικών κέντρων και των εργαστηρίων που σχετίζονται με ιατρικές διαδικασίες. Επιπλέον, περιλαμβάνει τους ίδιους τύπους αποβλήτων οι οποίοι προέρχονται από μικρές και διασκορπισμένες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων που παράγονται κατά τη διάρκεια της φροντίδας υγείας στο σπίτι (WHO, 2014).

Στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ) χρησιμοποιείται περιγραφική ορολογία: «Απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη (*health care*) ανθρώπων και ζώων ή/και από σχετικές έρευνες (εξαιρούνται απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)». Στην ελληνική σχετική νομοθεσία, ΚΥΑ 146163/2012, χρησιμοποιείται ο όρος «Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ)» για να περιγράψει συνολικά όλα τα είδη αποβλήτων που παράγονται στις Υγειονομικές Μονάδες (ΥΜ).

Τα ΙΑ κατά το μεγαλύτερο μέρος τους (75-90%) είναι παρόμοια με τα οικιακά και κατατάσσονται στα μη επικίνδυνα απόβλητα (non-risk ή general waste). Το υπόλοιπο 10-25% των ΙΑ κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα (hazardous waste) και μπορεί, χωρίς την κατάλληλη διαχείριση, να αποτελέσει κίνδυνο για το περιβάλλον και την υγεία (WHO, 2014). Συχνά, ο όρος ΙΑ αναφέρεται μόνο στα επικίνδυνα απόβλητα, χωρίς να είναι πάντα προσδιορισμένο αν αφορά σε όλα τα είδη των επικίνδυνων. Χρησιμοποιείται, όμως, και για να περιγράψει το σύνολο των αποβλήτων, επικίνδυνων και μη, όπως συμβαίνει και στην παρούσα διατριβή.

2.3.1 Κατηγορίες

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα Ι.1, τα ΙΑ διακρίνονται ανάλογα με την προέλευσή τους σε:

- Νοσοκομειακά
- Λοιπά ιατρικά και φαρμακευτικά απόβλητα

Επιπλέον, με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ), τα ΑΥΜ ταξινομούνται με τον κωδικό 18. Στον Πίνακα Ι.16 παρουσιάζονται όλα τα είδη της κατηγορίας αυτής με τον εξαψήφιο κωδικό τους, όπως αναφέρονται στον ΕΚΑ. Αναλυτική περιγραφή των ειδών αποβλήτων κάθε κατηγορίας των ΑΥΜ γίνεται στο Παράρτημα Ι της υπ' αρ. οικ. 29960/3800/2012 εγκυκλίου του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας (ΥΠΕΚΑ) όπου παρουσιάζεται ενδεικτικός κατάλογος κατηγοριοποίησης των ΑΥΜ σύμφωνα με τον ΕΚΑ. Οι σχετικοί ορισμοί που ισχύουν για τα ΑΥΜ σύμφωνα με την **ΚΥΑ με αρ. 146163/2012** παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.17. Τέλος, οι κατηγορίες των **επικίνδυνων ΙΑ** σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας απεικονίζονται στον Πίνακα Ι.19 του Παραρτήματος.

2.3.2 Παραγωγή και χαρακτηριστικά

Αναλυτικά στοιχεία σχετικά με την παραγωγή και τα χαρακτηριστικά των ΙΑ σε παγκόσμιο και εθνικό επίπεδο παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.20.

2.3.3 Μέθοδοι διαχείρισης

Η διαχείριση των ΙΑ περιλαμβάνει διάφορες εργασίες οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.28. Διεθνώς, υπάρχουν διάφορες **μέθοδοι επεξεργασίας ΙΑ**, όπως η πυρόλυση, αεριοποίηση/ υαλοποίηση με πλάσμα, αλλά οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι σήμερα είναι η **αποτέφρωση** και η **αποστείρωση**.

2.3.4 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική

Μια σύνοψη της ευρωπαϊκής και εθνικής πολιτικής σχετικά με τη διαχείριση των ΙΑ σε επίπεδο νομοθεσίας και χρησιμοποιούμενων μεθόδων διαχείρισης, παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.29.

2.4 Καύση ΑΣΑ

Ως αποτέφρωση ή καύση (incineration ή combustion), ορίζεται η οξείδωση των αποβλήτων, δηλαδή η αντίδραση των ενώσεων των αποβλήτων με το οξυγόνο. Στόχος της καύσης είναι η εξάτμιση, η αποσύνθεση και/ή η καταστροφή των οργανικών στοιχείων των

απορριμμάτων, παρουσία οξυγόνου (είτε σε στοιχειομετρική αναλογία είτε σε περίσσεια), καθώς και η ταυτόχρονη μείωση του προς τελική διάθεση όγκου τους (Γιδαράκος, 2006).

Τα βασικά αέρια προϊόντα της καύσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και οι υδρατμοί. Παράγονται όμως και άλλες αέριες ουσίες λιγότερο ή περισσότερο επικίνδυνες όπως μονοξείδιο του άνθρακα, καπνός, σκόνη, υποξείδια του αζώτου και του θείου, διοξίνες, και βαρέα μέταλλα (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

Η καύση μπορεί να οδηγήσει σε έως και 90% ελάττωση του όγκου των αποβλήτων (Hoorweg and Bhada-Tata, 2012). Τα στερεά υπολείμματα της καύσης, που αποτελούν περίπου το 10% του αρχικού όγκου των αποβλήτων, περιέχουν επικίνδυνες ουσίες και χρήζουν ειδικής διαχείρισης.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου παράγεται θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια την οποία πλέον αξιοποιούν όλες οι σύγχρονες μονάδες καύσης. Στην ΕΕ η καύση χωρίς ανάκτηση ενέργειας θεωρείται εργασία Διάθεσης (Disposal), ενώ με ανάκτηση ενέργειας (Waste to Energy - WTE) θεωρείται εργασία Ανάκτησης (Recovery), εφόσον επιτυγχάνεται υψηλός ενεργειακός βαθμός απόδοσης (>65%) (Οδηγία 2008/98/ΕΕ). Ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας και τη θερμογόνο δύναμη των αποβλήτων, μία μονάδα WTE μπορεί να παράγει 0.3-0.7 MWh ηλεκτρικής ενέργειας ανά τόνο που αποτεφρώνεται και 0.5-1 MWh θερμικής ενέργειας (Klinghoffer, 2013).

Η αποτέφρωση επικίνδυνων και μη επικίνδυνων αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει εκπομπές ουσιών που ρυπαίνουν τον αέρα, το νερό και το έδαφος και οι οποίες έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Για τον περιορισμό των κινδύνων αυτών, η ΕΕ επιβάλλει αυστηρές συνθήκες λειτουργίας και τεχνικές απαιτήσεις για τις μονάδες που αποτεφρώνουν ή συναποτεφρώνουν απόβλητα (Οδηγία 2000/76/ΕΚ- Waste Incineration Directive).

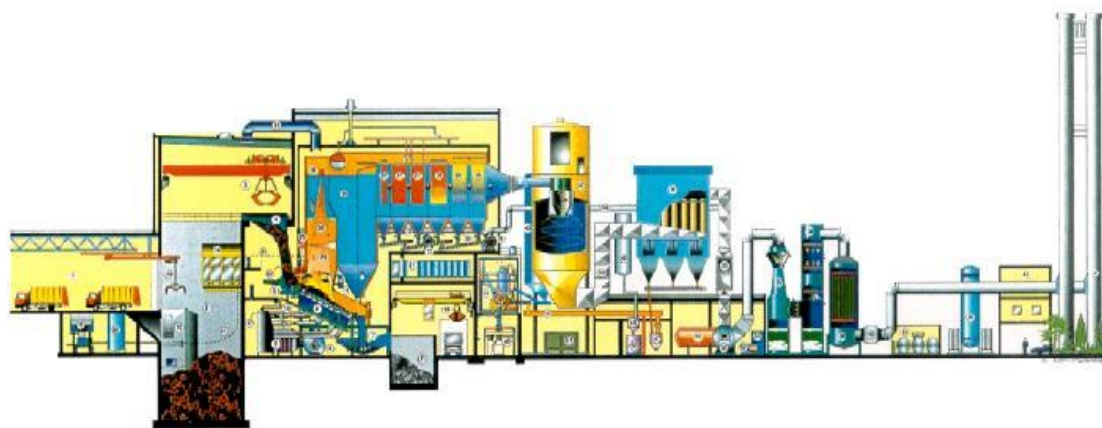
2.4.1 Η κατάσταση παγκοσμίως

Παγκοσμίως, οι μονάδες καύσης διαχειρίζονται περίπου 122 εκ. τόνους ΑΣΑ, δηλαδή περίπου το 10% των παραγόμενων ΑΣΑ (Hoorweg and Bhada-Tata, 2012). Παλαιότερη αναφορά της βιβλιογραφίας (Castaldi και Themelis, 2010) αναφέρει 650 μονάδες καύσης παγκοσμίως που διαχειρίζονται 180 εκ. τόνους ΑΣΑ. Η επικρατούσα τεχνολογία είναι η μαζική καύση σύμμεικτων ΑΣΑ χωρίς προ-επεξεργασία. Σύμφωνα με στοιχεία του 2014, στις ΗΠΑ οι μονάδες καύσης με ανάκτηση ενέργειας διαχειρίστηκαν περίπου 33.1 εκ. τόνους ΑΣΑ (12.8% των παραγόμενων ΑΣΑ) (EPA, 2016). Στην Ευρώπη το ποσοστό των ΑΣΑ που οδηγούνται σε καύση πλησιάζει το 27% των παραγόμενων ΑΣΑ (Eurostat, 2016b).

2.4.2 Τύποι μονάδων καύσης ΑΣΑ

Ένα παράδειγμα σύγχρονης μονάδας καύσης ΑΣΑ παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1, όπου παρατηρείται αριστερά η μεταφορά των αποβλήτων από τα απορριμματοφόρα οχήματα στο χώρο αποθήκευσης της μονάδας. Στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω γερανών από τον αποθηκευτικό χώρο προς τον θάλαμο του αποτεφρωτήρα. Μετά την καύση των αποβλήτων απομακρύνεται από τον πυθμένα του θαλάμου καύσης το στερεό ανόργανο υπόλειμμα της διαδικασίας (υπολειμματική τέφρα – bottom ash) ενώ τα θερμά καυσαέρια (1000-1200°C) που παράγονται (4000-5000m³ καυσαερίων/t αποβλήτων) πρέπει να ψυχθούν πριν περάσουν από το σύστημα ελέγχου αέριων ρύπανσης. Η ψύξη των καυσαερίων (<200°C)

γίνεται σε ειδικό λέβητα και η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζεστού νερού ή ατμού. Ανάλογα με τον τρόπο που θα γίνει η αξιοποίηση της παραγόμενης ενέργειας (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ατμού ή/και τηλεθέρμανσης) τοποθετείται ο κατάλληλος λέβητας. Τα καυσαέρια στη συνέχεια περνούν από το σύστημα ελέγχου της αέριας ρύπανσης όπου απομακρύνονται οι περιεχόμενοι ρύποι σε ειδικές διατάξεις πριν τη διοχέτευση των απαερίων στην ατμόσφαιρα (World Bank, 1999).



Μεταφορά **Χώρος** **Θάλαμος αποτέφρωσης/** **Σύστημα ελέγχου** **Καμινάδα**
Αποθήκευσης **λέβητας** **αέριας ρύπανσης**

Πηγή: EC, 2006

Σχήμα 2.1 Παράδειγμα σύγχρονης μονάδας καύσης ΑΣΑ

Ανάλογα με το είδος των αποβλήτων που επεξεργάζονται οι μονάδες αποτέφρωσης διακρίνονται σε (EC, 2006):

- Μονάδες που επεξεργάζονται σύμμεικτα ΑΣΑ χωρίς ή με ελάχιστη προ-επεξεργασία (mass-fired incineration)
- Μονάδες που επεξεργάζονται εναλλακτικά καύσιμα που προέρχονται από επεξεργασία αποβλήτων (SRF-RDF)
- Μονάδες αποτέφρωσης επικίνδυνων αποβλήτων
- Μονάδες αποτέφρωσης λυματολάσπης (είτε μόνο λυματολάσπης είτε σε συνδυασμό με άλλα απόβλητα π.χ. ΑΣΑ)
- Μονάδες αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων (είτε μόνο ΙΑ είτε σε συνδυασμό συγκεκριμένων ρευμάτων ΙΑ με επικίνδυνα ή ΑΣΑ)

Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για τη διακίνηση των αποβλήτων στο εσωτερικό του αποτεφρωτήρα διακρίνουμε κυρίως τρεις τύπους μονάδων (Γιδαράκος, 2006):

- 1. Κινούμενων εσχαρών (moving grates).** Η ανάμιξη των αποβλήτων επιτυγχάνεται από ένα σύστημα μηχανικά κινούμενων εσχαρών.
- 2. Περιστρεφόμενου κλιβάνου (rotary kiln).** Τα απόβλητα αναμιγνύονται συνεχώς, λόγω της περιστροφικής κίνησης του θαλάμου καύσης.
- 3. Ρευστοποιημένης κλίνης (fluidised bed).** Μέσα στο θάλαμο καύσης υπάρχει ένα στρώμα άμμου, πάνω στο οποίο εισάγονται τα απόβλητα. Κάτω από το στρώμα αυτό παρέχεται

αέρας με παροχή που να προκαλεί την αιώρηση ολόκληρου του στρώματος-κλίνης, ώστε τα απόβλητα να έρχονται πιο εύκολα σε θερμοκρασία ανάφλεξης (Γιδαράκος, 2006).

Ο συνηθέστερος τύπος αποτεφρωτήρα σύμμεικτων ΑΣΑ είναι των κινούμενων εσχάρων. Στην Ευρώπη περίπου το 90% των μονάδων καύσης ΑΣΑ χρησιμοποιούν εσχάρες (EC, 2006).

Τέλος, οι μονάδες καύσης διαφοροποιούνται ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο σύστημα ελέγχου της αέριας ρύπανσης (υγρός ή ξηρός καθαρισμός των απαερίων, ηλεκτροστατικά φίλτρα, σακκόφιλτρα, κυκλώνες κ.α.). Οι κύριοι ρύποι που πρέπει να απομακρυνθούν από τα καυσαέρια είναι η ιπτάμενη τέφρα, τα όξινα αέρια (HF, HCl, HBr, SO₂), οξείδια του αζώτου (NO_x), τοξικά μέταλλα όπως ο Hg, και πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (διοξίνες και φουράνια).

Για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων (ιπτάμενη τέφρα) χρησιμοποιούνται διατάξεις αποκονίωσης, όπως ηλεκτροστατικά φίλτρα, σακκόφιλτρα ή κυκλώνες. Ενώ για την απομάκρυνση των υπόλοιπων αέριων ρύπων χρησιμοποιούνται κυρίως πύργοι ξηρής ή υγρής απορρόφησης.

2.4.3 Παραγωγή υπολειμμάτων κατά την καύση ΑΣΑ

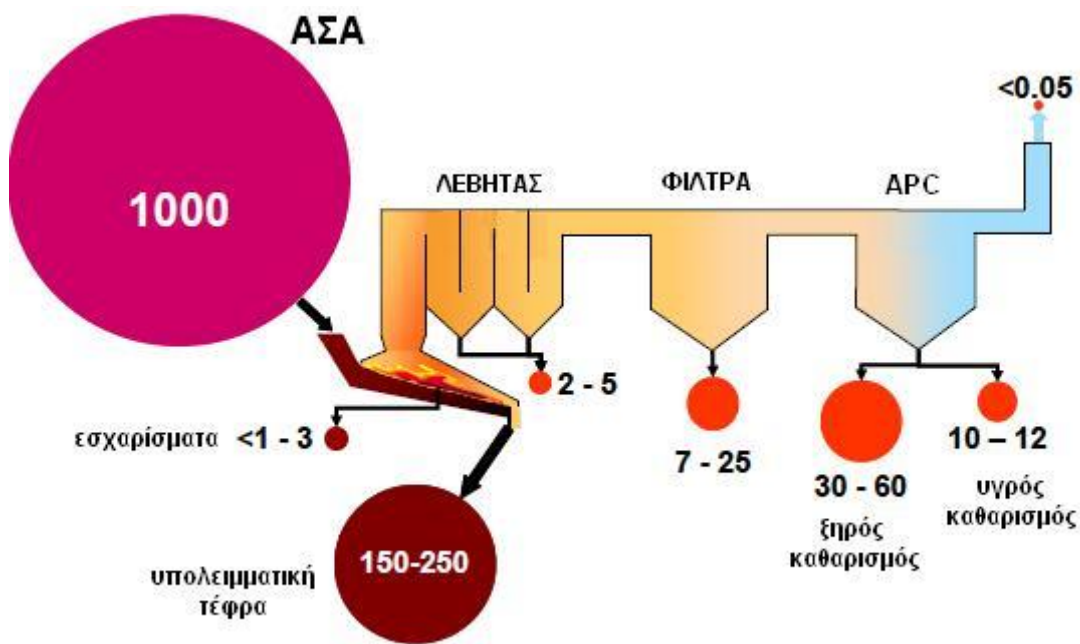
Κατά την καύση των ΑΣΑ σε μονάδες μαζικής καύσης παράγεται τέφρα ως κύριο παραπροϊόν. Περίπου το ένα τέταρτο της μάζας των αποβλήτων σε υγρή βάση παραμένει ως στερεό υπόλειμμα, ενώ ο όγκος των υπολειμμάτων αντιστοιχεί στο ένα δέκατο του αρχικού όγκου αποβλήτων. Στους περισσότερους σύγχρονους αποτεφρωτήρες παράγονται διαφορετικά ρεύματα υπολειμμάτων σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας τα οποία περιλαμβάνουν τα εξής:

- **Υπολειμματική τέφρα ή τέφρα πυθμένα (bottom ash):** Είναι το στερεό υπόλειμμα που συλλέγεται από το θάλαμο καύσης και περιλαμβάνει κυρίως γυαλί, κεραμικά, σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα, ανόργανα υλικά και μικρές ποσότητες άκαυστου οργανικού υλικού. Αποτελεί περίπου το 15-25% (Vehlow et al., 2007) της αρχικής μάζας των αποβλήτων σε υγρή βάση.
- **Εσχαρίσματα (grate siftings):** τα σχετικά μικρού μεγέθους υλικά τα οποία διαπερνούν τη σχάρα και συλλέγονται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης (συχνά μαζί με την υπολειμματική τέφρα σε περίπτωση απουσίας σχάρας) (Μαυρόπουλος, 2008). Αποτελούν περίπου το 0.1-0.3% (κ.β.) των αρχικών αποβλήτων (Vehlow et al., 2007).
- **Τέφρα συστήματος ενεργειακής αξιοποίησης (heat recovery system ash):** Περιλαμβάνει την τέφρα που παρασύρουν τα αέρια από το θάλαμο καύσης και η οποία συλλέγεται στα σιλό κάτω από το σύστημα ανάκτησης θερμότητας (boiler, superheater and economizer). Το ρεύμα αυτό μπορεί να αποτελεί μέχρι και 0.5% (κ.β.) των ΑΣΑ. Δεν θα πρέπει το ρεύμα αυτό να αναμιγνύεται με τη τέφρα πυθμένα αλλά να γίνεται η διαχείρισή του μαζί με την ιπτάμενη τέφρα, κάτι που ήδη ισχύει σύμφωνα με τη νομοθεσία ορισμένων χώρων (Vehlow et al., 2007).
- **Ιπτάμενη τέφρα (fly Ash):** Τα λεπτά σωματίδια που παραμένουν ακόμα στα αέρια μετά το σύστημα ανάκτησης θερμότητας και αφαιρούνται στις διατάξεις αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα, σακκόφιλτρα ή κυκλώνες) πριν την περαιτέρω επεξεργασία των αερίων. Η ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από έναν αποτεφρωτήρα ΑΣΑ είναι περίπου 0.7-2,5% (κ.β.) (Vehlow et al., 2007) των ΑΣΑ.

- **Υπολείμματα του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης (Air Pollution Control residues – APC):** Περιλαμβάνουν τα υλικά που συλλέγονται στις μονάδες καθαρισμού των αερίων και πριν τα αέρια ελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Αυτά τα υπολείμματα μπορεί να είναι σε μορφή στερεή, υγρή ή λάσπη ανάλογα με το εάν το σύστημα καθαρισμού είναι ξηρό, ημι-ξηρό, ή υγρό. Μπορεί να αποτελούν το 1-6% (κ.β.) (Vehlow et al., 2007) των ΑΣΑ. Συχνά, αναμιγνύονται με την ιπτάμενη τέφρα.

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται τα διαφορετικά ρεύματα υπολειμμάτων που συλλέγονται σε κάθε ένα από τα στάδια της επεξεργασίας και οι συνήθεις ποσότητες κάθε ρεύματος. Συχνά, παρατηρείται σύγχυση στη χρήση των παραπάνω όρων και για το λόγο αυτό θα πρέπει κάθε φορά να διευκρινίζεται σε ποιο ρεύμα ή σε ποιο συνδυασμό ρευμάτων αναφερόμαστε.

Στις Η.Π.Α. η συνήθης πρακτική είναι τα διαφορετικά ρεύματα να αναμιγνύονται σε ένα μοναδικό ρεύμα το οποίο αποτελεί τη συνδυασμένη τέφρα (combined ash). Αντίθετα, στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες και στον Καναδά η τέφρα πυθμένα και τα υπολείμματα APC συλλέγονται χωριστά και υφίστανται ξεχωριστή διαχείριση.



Πηγή: προσαρμοσμένο από Vehlow et al. (2007)

Σχήμα 2.2 Τα διαφορετικά ρεύματα υπολειμμάτων σε μια μονάδα καύσης ΑΣΑ (οι ποσότητες σε kg)

Η **υπολειμματική τέφρα** (bottom ash) αποτελεί περίπου το 25% του βάρους των αρχικών απορριμμάτων και το 75-80% της συνολικής τέφρας. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την υπολειμματική τέφρα θεωρούνται αμελητέες καθότι παρουσιάζει χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των φυσικών αδρανών. Για το λόγο αυτό το ποσοστό επαναχρησιμοποίησής της φτάνει μέχρι και 100% σε ορισμένες χώρες. Χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό για την αντικατάσταση αδρανών στην

παραγωγή ασφάλτου, στην κατασκευή δρόμων και πεζοδρομίων, ως πληρωτικό υλικό σε αναχώματα, ως αδρανές για την παραγωγή τσιμέντου, σε οικοδομικά τούβλα, ως ημερήσιο στρώμα κάλυψης σε ΧΥΤΑ, αλλά και στην κατασκευή ηχοφραγμάτων και ανεμοφραγμάτων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τη κατανομή των βαρέων μετάλλων μεταξύ των υπολειμμάτων των μονάδων καύσης ΑΣΑ (Brunner and Monch, 1986; Nakamura et al., 1996; Watanabe et al., 1999; Belevi and Mönch, 2000; Jung et al., 2004; Zhang et al., 2008). Παρόλο που η υπολειμματική τέφρα περιέχει το μεγαλύτερο μέρος των βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υπολείμματα APC είναι τις περισσότερες φορές υψηλότερες από αυτές της υπολειμματικής τέφρας, λόγω της μεγαλύτερης μάζας της υπολειμματικής τέφρας σε σύγκριση με τα υπολείμματα APC (Zhang et al., 2008).

Το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα αφορά στη διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας και των υπολειμμάτων του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης (στο εξής θα αναφέρονται υπολείμματα APC), καθότι είναι πιθανή η απελευθέρωση στο περιβάλλον ορισμένων ρυπογόνων ουσιών που περιέχουν (βαρέα μέταλλα, άλατα, διοξίνες). Τα ρεύματα αυτά συχνά αναμιγνύονται και προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον υφίστανται ειδική διαχείριση. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων APC, το πρόβλημα των πιθανών επιπτώσεων στο περιβάλλον, η σχετική νομοθεσία και οι πρακτικές διαχείρισης παγκοσμίως.

2.5 Υπολείμματα του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης από μονάδες καύσης ΑΣΑ

2.5.1 Παραγωγή και χαρακτηριστικά

Η τέφρα του λέβητα, η τέφρα από τις διατάξεις αποκονίωσης και η τέφρα από τις πλυντρίδες, αποτελούνται από σωματίδια που προέρχονται από την κυρίως ζώνη καύσης, παρασύρονται από των ρεύμα των απαερίων καύσης και μεταφέρονται στο λέβητα και στο σύστημα επεξεργασίας των απαερίων. Όταν τα αέρια αυτά περνούν από το λέβητα, τις πλυντρίδες και τις άλλες διατάξεις, τα παρασυρόμενα σωματίδια συσσωρεύονται στα τοιχώματα και στους αυλούς του λέβητα, ή συλλέγονται στις συσκευές καθαρισμού των αέριων ρύπων και αποτελούν τα υπολείμματα APC.

Μελέτες σχετικές με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων αυτών και την εκπλυσιμότητά τους παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την κατηγοριοποίησή τους, τη βελτίωση των τεχνικών επεξεργασίας και την καλύτερη διαχείρισή τους. Υπάρχουν πολλές μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν στο χαρακτηρισμό δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας ή/και υπολειμμάτων APC (Theis and Gardner, 1990; Eighmy et al., 1995; Abbas et al., 2003; Bodenan and Deniard, 2003; Li et al., 2003; He et al., 2004; Li et al., 2004; Wu and Ting, 2006; Quina et al., 2008a; Chang et al., 2009; Bayuseno et al., 2011; Pan et al. 2013b). Επιπλέον, υπάρχουν μελέτες που έχουν ως κύριο αντικείμενο την έρευνα τεχνικών επεξεργασίας, οι οποίες παρουσιάζουν δεδομένα χαρακτηρισμού των υπολειμμάτων πριν την επεξεργασία (Kosson et al., 1993; Wang et al., 2001; Youcai et al., 2002; He et al., 2006; Kuchar et al., 2007; Wilewska-Bien et al., 2007; Saikia et al., 2008; Yang et al., 2008; Ginés et al., 2009; Jianguo et al., 2009; Shi and Kan, 2009a; Li et al., 2010).

Τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων APC ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του αποτεφρωτήρα και του εξοπλισμού για τον καθαρισμό των αερίων. Επίσης, η χημική τους

σύνθεση εξαρτάται από τα απόβλητα που αποτεφρώνονται και τις συνθήκες λειτουργίας του αποτεφρωτήρα. Υπάρχουν δύο κυρίως τύποι APC υπολειμμάτων (ISWA, 2008):

Υπολείμματα από ξηρά και ημι-ξηρά συστήματα καθαρισμού (dry and semi-dry scrubbing residues): Στα απαέρια εγχέεται συνήθως ασβέστης ώστε να εξουδετερωθούν τα όξινα συστατικά των αερίων. Η προσθήκη αυτή πραγματοποιείται συνήθως πριν αφαιρεθεί η ιπτάμενη τέφρα από τα αέρια. Η ιπτάμενη τέφρα, τα προϊόντα της αντίδρασης, και ο ασβέστης που δεν αντέδρασε απομακρύνονται συνήθως με χρήση σακκόφιλτρων. Επίσης, χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας για την αφαίρεση διοξινών και στη συνέχεια αφαιρείται μαζί με την ιπτάμενη τέφρα. Τα ξηρά και ημι-ξηρά συστήματα παράγουν συνήθως ένα ενιαίο υπόλειμμα. Η ποσότητα υπολειμμάτων που παράγεται από αυτά τα συστήματα είναι περίπου 3-6% (Vehlow et al., 2007) της αρχικής μάζας των αποβλήτων.

Υπολείμματα από υγρά συστήματα καθαρισμού (wet scrubbing residues): Η ιπτάμενη τέφρα αφαιρείται συνήθως πριν την εξουδετέρωση των όξινων συστατικών. Στη συνέχεια, το αέριο καθαρίζεται σε μία, δύο, ή περισσότερες πλυντρίδες. Τα διαλύματα που προκύπτουν από τις πλυντρίδες υφίστανται επεξεργασία για να παραχθεί λάσπη και γύψος. Τα υγρά συστήματα παράγουν τυπικά περισσότερα από ένα υπολείμματα. Η ποσότητα υπολειμμάτων που παράγεται από αυτά τα συστήματα είναι περίπου 1% (Vehlow et al., 2007) της αρχικής μάζας των αποβλήτων.

Στην πρώτη περίπτωση, λουπόν, προκύπτει από τη μονάδα αποτέφρωσης ένα ενιαίο υπόλειμμα APC (ιπτάμενη τέφρα και υπολείμματα χημικού καθαρισμού), ενώ στη δεύτερη περίπτωση συλλέγεται η ιπτάμενη τέφρα πριν το χημικό καθαρισμό και στη συνέχεια συλλέγονται χωριστά τα υπολείμματα του χημικού καθαρισμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι συστημάτων καθαρισμού των αερίων και επομένως υπάρχει μεγάλη ποικιλία και στα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων APC. Ωστόσο, οι παραπάνω δύο γενικοί τύποι υπολειμμάτων APC αντιπροσωπεύουν τους περισσότερους αποτεφρωτήρες παγκοσμίως.

2.5.2 Η ιπτάμενη τέφρα ως μέρος των υπολειμμάτων του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης

Στο πλαίσιο αυτής της διατριβής ο όρος «υπολείμματα APC» περιλαμβάνει το σύνολο των προϊόντων του συστήματος ελέγχου της αέριας ρύπανσης, ενώ ο όρος «ιπτάμενη τέφρα» αφορά στα υπολείμματα που συλλέγονται μετά τον θάλαμο καύσης και πριν το χημικό καθαρισμό των απαερίων. Όπως γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω, η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί μέρος των υπολειμμάτων APC, εκτός αν συλλέγεται χωριστά πριν το χημικό καθαρισμό των αερίων. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια του κεφαλαίου χρησιμοποιείται ο γενικός όρος υπολείμματα APC που περιλαμβάνει και την ιπτάμενη τέφρα.

2.5.3 Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των υπολειμμάτων APC μπορεί να διαφέρει σημαντικά για κάθε μονάδα καύσης και για κάθε περιοχή. Στον Πίνακα 1.35 παρουσιάζεται το τυπικό εύρος της ποσότητας των κυριότερων στοιχείων που περιέχονται σε αυτά τα υπολείμματα. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή σε

σύγκριση με μετρήσεις αντίστοιχων δειγμάτων της βιβλιογραφίας.

2.5.4 Το περιβαλλοντικό πρόβλημα

Το κύριο πρόβλημα σχετικά με τα APC υπολείμματα είναι η πιθανή απελευθέρωση ρυπογόνων ουσιών στο περιβάλλον. Αυτή η απελευθέρωση συμβαίνει κυρίως μέσω της εκχύλισης των υπολειμμάτων στο χώρο που έχουν ταφεί ή όπου έχουν τελικά καταλήξει. Η κύρια, λοιπόν, ανησυχία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υπολειμμάτων αυτών αφορά στην έκπλυση των εξής (ISWA, 2008):

Εύκολα διαλυτά άλατα όπως Cl και Na: Αν και μη τοξικά για τους ανθρώπους στα τυπικά επίπεδα συγκέντρωσης αυτά τα συστατικά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα οικοσυστήματα και το πόσιμο νερό.

Βαρέα μέταλλα όπως Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn: Τα βαρέα μέταλλα και τα ιχνοστοιχεία μπορούν ενδεχομένως να περιέχονται σε συγκεντρώσεις επιβλαβείς για τους ανθρώπους αλλά και για τα οικοσυστήματα. Η εκχύλιση αυτών των συστατικών αποτελεί την κύρια ανησυχία και έχει προκαλέσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Διοξίνες: Αν και οι διοξίνες και τα φουράνια δεν εκπλένονται εύκολα, η απελευθέρωση αυτών των ουσιών προκαλεί ανησυχία λόγω της τοξικότητάς τους. Ωστόσο, η εκχύλιση των τοξικών οργανικών ενώσεων (ειδικά PCDDs και PCDFs) που περιέχονται στα APC υπολείμματα θεωρείται γενικά δευτερεύουσας σημασίας λόγω της υδροφοβικής φύσης των ουσιών αυτών και των χαμηλών συγκεντρώσεών τους στα υπολείμματα APC των εργοστασίων καύσης ΑΣΑ που λειτουργούν με το σωστό τρόπο (Sabbas et al., 2003).

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις στο περιβάλλον, η απελευθέρωση των παραπάνω συστατικών των υπολειμμάτων πρέπει να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Ιδανικά αυτό σημαίνει ότι αυτά τα συστατικά πρέπει είτε να δεσμευτούν αποτελεσματικά στη μήτρα του υπολείμματος είτε να αφαιρεθούν ώστε να παραμείνουν μόνο τα υπόλοιπα αβλαβή υλικά. Αν και αυτό δεν είναι πάντα δυνατό να επιτευχθεί, εντούτοις τα υπολείμματα του καθαρισμού των αερίων πρέπει πάντα να υφίστανται επεξεργασία ώστε να ελαχιστοποιείται μία πιθανή μελλοντική απελευθέρωση ρυπογόνων ουσιών.

Για τους παραπάνω λόγους οι ερευνητικές προσπάθειες και η ανάπτυξη τεχνολογιών σχετικά με την επεξεργασία και διαχείριση των υπολειμμάτων του καθαρισμού των αερίων έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη και στην αξιολόγηση τεχνικών για τη μείωση της εκπλυσιμότητας των υπολειμμάτων μετά την τελική διάθεσή τους. Στην περίπτωση των διοξινών, οι προσπάθειες επικεντρώνονται στην καταστροφή τους.

2.5.5 Νομοθεσία

Τα υπολείμματα APC είναι ταξινομημένα ως επικίνδυνα απόβλητα (19 01 07* στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων – τα απόβλητα του ΕΚΑ που θεωρούνται επικίνδυνα σημειώνονται με αστερίσκο).

Ιδιαίτερο ρόλο στη διαχείριση των υπολειμμάτων APC έχει η νομοθεσία σχετικά με την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, καθότι τα APC υπολείμματα είναι ένα απόβλητο το οποίο καταλήγει κατά κύριο λόγο σε ταφή.

Όσον αφορά στη διάθεση των αποβλήτων, λοιπόν, έχει θεσπιστεί η Οδηγία 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων, η οποία στοχεύει στην πρόληψη ή στη μείωση

των αρνητικών επιπτώσεων της ταφής αποβλήτων στο περιβάλλον, και ειδικότερα στις επιπτώσεις στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια ύδατα, στο έδαφος, στον αέρα ή στην υγεία του ανθρώπου. Η Οδηγία ταξινομεί τους χώρους ταφής σε τρεις κατηγορίες:

- χώροι ταφής επικίνδυνων αποβλήτων
- χώροι ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων
- χώροι ταφής αδρανών αποβλήτων

Για την επιλογή του κατάλληλου χώρου διάθεσης των αποβλήτων, έχει δημοσιευτεί η Απόφαση 2003/33/ΕΚ, η οποία και καθορίζει τα κριτήρια και τις διαδικασίες αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ. Σύμφωνα με αυτήν την απόφαση ορίζονται οι μέθοδοι δοκιμής με τις οποίες πρέπει να εξετάζονται τα απόβλητα αλλά και τα όρια με τα οποία πρέπει να συγκρίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών, ώστε τα απόβλητα να οδηγηθούν στον κατάλληλο χώρο ταφής.

Πιο συγκεκριμένα, η απόφαση ορίζει δύο δοκιμές έκπλυσης:

prEN 14405: Δοκιμή έκπλυσιμότητας – Δοκιμή ανοδικής διήθησης (δοκιμή ανοδικής διήθησης για ανόργανα συστατικά)

EN 12457/1-4: Έκπλυση – Δοκιμή συμμόρφωσης κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων

Μέρος 1: $L/S = 2$ l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4mm

Μέρος 2: $L/S = 10$ l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4mm

Μέρος 3: $L/S = 2$ και 8 l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4mm

Μέρος 4: $L/S = 10$ l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 10mm

Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών πρέπει να συγκρίνονται με τις οριακές τιμές έκπλυσης για τα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε κάθε έναν από τους παραπάνω τρεις χώρους ταφής. Οι τιμές αυτές, όπως ορίζονται στην Απόφαση 2003/33/ΕΚ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Τα κράτη μέλη επιλέγουν τις μεθόδους δοκιμής και τις αντίστοιχες οριακές τιμές που πρέπει να χρησιμοποιούνται.

Τα υπολείμματα APC κατά κύριο λόγο δεν ικανοποιούν τα παραπάνω κριτήρια και θα πρέπει πριν την ταφή τους να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία, ώστε να ικανοποιούν τα κριτήρια για τα επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται δεκτά στους χώρους υγειονομικής ταφής για τα μη επικίνδυνα απόβλητα.

Πίνακας 2.1 Οριακές τιμές έκπλυσης για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για (α) αδρανή απόβλητα, (β) μη επικίνδυνα απόβλητα και (γ) επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με τις δοκιμές prEN 14405 (c_0 σε mg/l) και EN 12457 (L/S=2l/kg, L/S=10l/kg)

| Συστατικό | Αδρανή | | | Μη επικίνδυνα | | | Επικίνδυνα | | |
|-----------------------------|---------|---------|--------|---------------|---------|--------|------------|---------|--------|
| | L/S=2 | L/S=10 | c_0 | L/S=2 | L/S=10 | c_0 | L/S=2 | L/S=10 | c_0 |
| | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/l) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/l) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/l) |
| As | 0.1 | 0.5 | 0.06 | 0.4 | 2 | 0.3 | 6 | 25 | 3 |
| Ba | 7 | 20 | 4 | 30 | 100 | 20 | 100 | 300 | 60 |
| Cd | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.6 | 1 | 0.3 | 3 | 5 | 1.7 |
| Cr (ολικό) | 0.2 | 0.5 | 0.1 | 4 | 10 | 2.5 | 25 | 70 | 15 |
| Cu | 0.9 | 2 | 0.6 | 25 | 50 | 30 | 50 | 100 | 60 |
| Hg | 0.003 | 0.01 | 0.002 | 0.05 | 0.2 | 0.03 | 0.5 | 2 | 0.3 |
| Mo | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 5 | 10 | 3.5 | 20 | 30 | 10 |
| Ni | 0.2 | 0.4 | 0.12 | 5 | 10 | 3 | 20 | 40 | 12 |
| Pb | 0.2 | 0.5 | 0.15 | 5 | 10 | 3 | 25 | 50 | 15 |
| Sb | 0.02 | 0.06 | 0.1 | 0.2 | 0.7 | 0.15 | 2 | 5 | 1 |
| Se | 0.06 | 0.1 | 0.04 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 4 | 7 | 3 |
| Zn | 2 | 4 | 1.2 | 25 | 50 | 15 | 90 | 200 | 60 |
| Ιόντα χλωρίου | 550 | 800 | 460 | 10000 | 15000 | 8500 | 17000 | 25000 | 15000 |
| Ιόντα φθορίου | 4 | 10 | 2.5 | 60 | 150 | 40 | 200 | 500 | 120 |
| Θειικά ανιόντα | 560 | 1000 | 1500 | 10000 | 20000 | 7000 | 25000 | 50000 | 17000 |
| Δείκτης φαινόλης | 0.5 | 1 | 0.3 | - | - | - | - | - | - |
| DOC | 240 | 500 | 160 | 380 | 800 | 250 | 480 | 1000 | 320 |
| TDS | 2500 | 4000 | - | 40000 | 60000 | - | 70000 | 100000 | - |

2.5.6 Δοκιμές Έκπλυσης

Η πιθανή απελευθέρωση ρυπογόνων ουσιών από τα υπολείμματα της καύσης των αποβλήτων συνήθως αξιολογείται με ειδικές δοκιμές έκπλυσης (leaching tests). Οι δοκιμές αυτές συνήθως προσομοιώνουν την έκπλυση του υλικού που λαμβάνει χώρα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Παγκοσμίως, για το χαρακτηρισμό αυτών των υπολειμμάτων χρησιμοποιούνται διάφορες δοκιμές έκπλυσης όπως:

- ΗΠΑ – USEPA’s Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)
- Γερμανία – German standard method (DIN38414-S4)
- Ολλανδία – Dutch total availability test (NEN 7341)
- Κίνα – Extraction Procedure for Toxicity of Solid Waste of China (GB 5086.2-1997)
- Ιαπωνία – Japanese standard leaching test No.13 (JLT-13)
- ΕΕ – European standard test (EN 12457/1-4)

Οι πιο σημαντικές παράμετροι για τις δοκιμές έκπλυσης είναι (Ξενίδης κ. συν., 2007):

- Ο τύπος του υγρού έκπλυσης (π.χ. απιονισμένο νερό, οξικό οξύ, νιτρικό οξύ, συνθετική όξινη βροχή).
- Η τιμή pH του υγρού έκπλυσης. Σε πολλές δοκιμές έκπλυσης, η τιμή του pH δεν ελέγχεται και έτσι η τελική τιμή του pH του υγρού έκπλυσης διαμορφώνεται από τα χαρακτηριστικά του υλικού. Σε άλλες δοκιμές, χρησιμοποιείται ένα ρυθμιστικό διάλυμα για τη διατήρηση της τιμής του pH γύρω από μία συγκεκριμένη τιμή, ή η τιμή του pH ρυθμίζεται με τη χρήση οξέων ή/και βάσεων.
- Αναλογία υγρού προς στερεό (L/S). Είναι ο όγκος του υγρού έκπλυσης (L) προς την ξηρή μάζα (S) του υλικού.
- Μέγεθος κόκκων του υλικού. Αν το υλικό είναι λεπτόκοκκο τότε παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια η οποία είναι εκτεθειμένη σε εκχύλιση και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλότερους ρυθμούς διαλυτοποίησης ρύπων.
- Χρόνος επαφής. Όταν η διαλυτοποίηση των στοιχείων εξαρτάται από την κινητική, τότε ο χρόνος επαφής επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης.
- Θερμοκρασία. Η εκχύλιση συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου.
- Βαθμός ανάδευσης.
- Αριθμός επαφών με φρέσκο διάλυμα.

Οι μέθοδοι έκπλυσης μπορούν να διαιρεθούν σε 3 γενικές κατηγορίες (Ξενίδης κ. συν., 2007):

- **Δοκιμές έκπλυσης ενός σταδίου**, στις οποίες η έκπλυση λαμβάνει χώρα με συγκεκριμένο όγκο υγρού έκπλυσης.
- **Δυναμικές δοκιμές έκπλυσης**, στις οποίες το υγρό έκπλυσης ανανεώνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής.
- **Ειδικές δοκιμές** που εστιάζονται στη χημική διαφοροποίηση ή σε θέματα βιοδιαθεσιμότητας.

Διάφορα είδη δοκιμών έχουν αναπτυχθεί διεθνώς αλλά, συνήθως, οι δοκιμές έκπλυσης ενός σταδίου (batch leaching tests) αποτελούν τη βάση για τον καθορισμό κριτηρίων και νόμιμων ορίων σε πολλές χώρες. Παρά το γεγονός αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές ενός σταδίου δεν παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για την πρόβλεψη της πραγματικής συμπεριφοράς των αποβλήτων και μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσουν σε παραπλανητικές εκτιμήσεις των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Kosson et al., 1996). Οι πιο

συνηθισμένες δοκιμές έκπλυσης παρουσιάζονται από τους van der Sloot et al. (1996). Στον Πίνακα 1.36 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των δοκιμών έκπλυσης που χρησιμοποιούνται σε διάφορες χώρες. Επίσης, τα εύρη των συγκεντρώσεων μετάλλων στο έκπλυμα των υπολειμμάτων καύσης ΑΣΑ αναφέρονται σε πολλές μελέτες (Theis and Gardner, 1990; Hjelm, 1996; Kosson et al, 1996; IAWG, 1997).

Ένα νέο πεδίο έρευνας για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων αποτελεί η ανάπτυξη νέων δοκιμών έκπλυσης σε συνδυασμό με τη γεωχημική μοντελοποίηση (Quina et al., 2009; van der Sloot et al., 2006). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μελέτες σχετικά με τη γεωχημική μοντελοποίηση των υπολειμμάτων APC, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόρρηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των ρύπων (Eighthy et al., 1996; Van Herck et al., 2000; Geysen et al., 2004; Astrup et al., 2006a,b; Yan et al., 2008; Hyks et al., 2009; Quina et al., 2009).

Στην παρούσα διατριβή η αξιολόγηση της εκπλυσιμότητας των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πριν και μετά την επεξεργασία έγινε με την πρότυπη δοκιμή EN12457/2, όπως προβλέπεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Τα νόμιμα όρια της δοκιμής περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.1.

2.5.7 Διαχείριση παγκοσμίως

Σχεδόν σε όλες τις χώρες, απαιτείται κάποια επεξεργασία των υπολειμμάτων APC πριν από την περαιτέρω χρησιμοποίηση ή την ταφή τους. Ωστόσο, δεν υπάρχει ένας κοινός ορισμός σχετικά με το ποιο είναι το αποδεκτό επίπεδο σταθεροποίησης, καθώς τα κριτήρια και οι κανονισμοί διαφέρουν παγκοσμίως (ISWA, 2008). Γενικά, τα υπολείμματα APC καταλήγουν ως εξής:

Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα (Utilization as aggregates): Τα υπολείμματα APC εμφανίζουν ιδιότητες συγκρίσιμες, ως ένα ορισμένο βαθμό, με το τσιμέντο (π.χ. ποζολανική συμπεριφορά και περιεκτικότητα σε Ca, S, Al, Si), και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικό υλικό (filler material) ή πρόσθετα (aggregates). Εντούτοις, λόγω του υψηλού περιεχομένου σε εύκολα διαλυτά άλατα και άλλων χαρακτηριστικών τους, τα υπολείμματα δεν μπορούν άμεσα να αντικαταστήσουν το τσιμέντο.

Γίνεται ανάκτηση υλικών (Material recovery): Συγκεκριμένα συστατικά των υπολειμμάτων μπορούν να ανακτηθούν και να χρησιμοποιηθούν πάλι, για παράδειγμα σε άλλες βιομηχανικές διαδικασίες. Το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται γύρω από τα μέταλλα και τα άλατα, αλλά σε εμπορική εφαρμογή βρίσκεται επίσης η ανάκτηση υδροχλωρικού οξέος και γύψου.

Οδηγούνται σε ταφή (Landfilling): Η ταφή των υπολειμμάτων μπορεί να γίνει είτε σε επιφανειακούς χώρους ταφής (surface level landfill) είτε με υπόγεια εναπόθεση (subsurface landfill) π.χ. σε παλιά ορυχεία. Πριν την εναπόθεση τα υπολείμματα θα πρέπει να υποστούν επεξεργασία ώστε να μειωθεί η μελλοντική έκπλυση ρυπογόνων συστατικών και να συμμορφωθούν με τα σχετικά κριτήρια αποδοχής. Κατά κύριο λόγο παγκοσμίως γίνεται ταφή παραδοσιακά σε επιφανειακούς χώρους ταφής αφού συνήθως έχει προηγηθεί επεξεργασία (π.χ. χημική σταθεροποίηση, θερμική επεξεργασία, στερεοποίηση). Η τεχνική της υπόγειας εναπόθεσης σε παλιά ορυχεία χρησιμοποιείται κυρίως στη Γερμανία αλλά και στο Ηνωμένο Βασίλειο. Τα ορυχεία αλάτων θεωρούνται μια βιώσιμη και ασφαλής επιλογή

διάθεσης στην Ευρώπη, καθότι δεν έχουν πρακτικά καμία επαφή με τους περιβάλλοντες υδάτινους πόρους και σε αυτά εμποδίζεται φυσικά οποιαδήποτε έκπλυση ή απελευθέρωση ρυπογόνων ουσιών.

Στην Ευρώπη κάθε μία από τις παραπάνω λύσεις περιλαμβάνει και κάποιου είδους επεξεργασία ή/και σταθεροποίηση. Σε παγκόσμιο επίπεδο, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συνδυασμών επεξεργασίας, σταθεροποίησης, χρησιμοποίησης και εναπόθεσης των APC υπολειμμάτων. Περίπου 20-30 τεχνολογίες χρησιμοποιούνται ή έχουν προταθεί παγκοσμίως (ISWA, 2008).

Η διαχείριση των APC υπολειμμάτων στις διάφορες χώρες παρουσιάζεται στον Πίνακα I.37, ο οποίος προέκυψε συνδυάζοντας διάφορες σχετικές αναφορές της βιβλιογραφίας (CEWEP, 2006; Huang et al., 2006; CEWEP, 2008; ISWA, 2008; Quina et al., 2008b; Rani et al., 2008; Hjelmar et al., 2009).

2.5.8 Τεχνικές επεξεργασίας

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών επεξεργασίας των APC υπολειμμάτων. Παρότι υπάρχει μεγάλη ποικιλία, οι τεχνικές αυτές μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με τη βασική αρχή της διεργασίας στις εξής κατηγορίες (ISWA, 2008):

Έκπλυση και Διαχωρισμός (Extraction and separation): Διαδικασίες που περιλαμβάνουν την έκπλυση και την αφαίρεση συγκεκριμένων συστατικών από τα υπολείμματα. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι χρησιμοποιούν απλές τεχνικές, ενώ το βασικό μειονέκτημα είναι η παραγωγή υγρών προϊόντων που περιέχουν μέταλλα και άλατα. Ωστόσο, αυτά μπορούν στη συνέχεια να ανακτηθούν.

Χημική σταθεροποίηση (Chemical stabilization): Διαδικασίες που περιλαμβάνουν τη δέσμευση και την ακινητοποίηση των ρυπογόνων συστατικών μέσω χημικών αντιδράσεων. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι η σημαντική βελτίωση σχετικά με την έκπλυση των υπολειμμάτων και η χρήση σχετικά απλών τεχνικών. Το βασικό μειονέκτημα είναι η παραγωγή υγρών προϊόντων που περιέχουν μέταλλα και άλατα.

Στερεοποίηση (Solidification): Είναι η διεργασία κατά την οποία προστίθενται επαρκείς ποσότητες μέσω στερεοποίησης για να εγκλωβίσουν τα ρυπασμένα υλικά σε ένα στερεό σώμα υψηλής αντοχής. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μείωση της εκχυλισιμότητας και η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης, συχνά στις τεχνικές σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται σχετικά απλές τεχνολογίες. Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η πιθανή διάβρωση των δομών στο πέρασμα του χρόνου (κυρίως λόγω της περιεκτικότητας της τέφρας σε άλατα) και η αύξηση της μάζας και του όγκου μετά την επεξεργασία.

Θερμική επεξεργασία (Thermal treatment): Διαδικασίες που περιλαμβάνουν τη θέρμανση των υπολειμμάτων, και αλλαγές στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους. Ένα κύριο πλεονέκτημα είναι η παραγωγή ενός πολύ σταθερού προϊόντος με καλή συμπεριφορά κατά την έκπλυση. Μια άλλη πολύ σημαντική πτυχή είναι καταστροφή των ανθεκτικών οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants - POP's) όπως οι διοξίνες. Τα

κύρια μειονεκτήματα είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη διαδικασία και η παραγωγή αερίου που περιέχει πτητικά μέταλλα. Τρεις κύριοι τύποι θερμικών επεξεργασιών υπάρχουν: υαλοποίηση (vitrification), τήξη (melting) και σύντηξη (sintering).

Λεπτομερής περιγραφή των διαφόρων τεχνολογιών διαχείρισης των υπολειμμάτων δίδεται σε μελέτη του International Solid Waste Association – ISWA (ISWA, 2008). Μόνο ένα μικρό μέρος των προτεινόμενων τεχνικών επεξεργασίας έχουν βρει εμπορική εφαρμογή, ενώ κατά κύριο λόγο οι περισσότερες έχουν εξεταστεί μόνο σε εργαστηριακές ή πιλοτικές εφαρμογές. Επίσης, πολλές από τις τεχνολογίες επεξεργασίας περιλαμβάνουν συνδυασμό των παραπάνω τεχνικών. Μία επισκόπηση των κυριότερων τεχνολογιών επεξεργασίας υπολειμμάτων APC που χρησιμοποιούνται ή μελετώνται παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.38 (Hjelmar et al., 2009). Ο Πίνακας 1.38 περιλαμβάνει και στοιχεία κόστους για κάθε τεχνολογία. Επιπλέον, στοιχεία κόστους για τις κυριότερες εμπορικά εφαρμοσμένες διεργασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 (ISWA, 2003).

Πρέπει να σημειωθεί ότι η έρευνα και ανάπτυξη των τεχνολογιών επεξεργασίας έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση των περιβαλλοντικών ιδιοτήτων των υπολειμμάτων πριν την ταφή τους. Αυτό σημαίνει ότι οι περισσότερες διαδικασίες στοχεύουν να μειώσουν την εκπλυσιμότητα κυρίως των βαρέων μετάλλων και σε μερικές περιπτώσεις και των αλάτων που περιέχονται στα υπολείμματα. Ωστόσο, η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί είτε σε βιομηχανικές είτε σε πιλοτικές μονάδες, βασίζεται σε μεγάλο βαθμό σε υποθέσεις λόγω της έλλειψης αξιόπιστων και συγκρίσιμων στοιχείων (Hjelmar et al., 2009).

Πίνακας 2.2 Εκτίμηση του κόστους των διεργασιών για την επεξεργασία των υπολειμμάτων APC

| Διεργασία | Μεταβολή βάρους * % | Εκτιμώμενο κόστος ανά t υπολείμματος, € |
|--|------------------------|--|
| Στερεοποίηση με τσιμέντο | + (20-50) | 25-50 |
| Υαλοποίηση (vitrification) | + (30-50) | 100-500 |
| Τήξη (melting) | Όχι | 100-500 |
| Έκπλυση με οξέα + θερμική επεξεργασία | - 20 | 100 – 200 |
| Σταθεροποίηση με FeSO ₄ | - 10 | 65 |
| Σταθεροποίηση με CO ₂ | - (10-20) | 80 |
| Σταθεροποίηση με PO ₄ | + (10-20) | 25 |
| Υπόγεια ταφή | Όχι | 100-150 |
| Γέμισμα ορυχείων | Όχι | 100-125 |
| Επιφανειακή ταφή (επικίνδυνα απόβλητα) | Όχι | 100-125 |
| Επιφανειακή ταφή (μη επικίνδυνα απόβλητα) | Όχι | 50 – 100 |

* Μεταβολή του βάρους: Η ποσοστιαία αλλαγή του βάρους αφορά στη μεταβολή του βάρους ξηράς ουσίας για το επεξεργασμένο προϊόν έναντι του βάρους ξηράς ουσίας του αρχικού υπολείμματος. Κατά συνέπεια, το αληθινό βάρος των επεξεργασμένων υπολειμμάτων μπορεί να είναι υψηλότερο από αυτό του αρχικού υπολείμματος λόγω προσθήκης νερού κατά τη διαδικασία επεξεργασίας. Περαιτέρω, μερικές διαδικασίες παράγουν υγρά απόβλητα με ένα πιθανό περιεχόμενο ξηράς ουσίας (άλατα) που προέρχεται από το αρχικό υπόλειμμα.

Πηγή: ISWA, 2003

Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν μεμονωμένα και σε συνδυασμό δύο τεχνικές επεξεργασίας της υπτάμενης τέφρας. Η πρώτη είναι η χημική σταθεροποίηση με χρήση φωσφορικών ιόντων (εμπορικά WES-PHix), η οποία έχει αποδειχθεί σε βιομηχανικό επίπεδο ότι οδηγεί σε σταθεροποίηση συγκεκριμένων μετάλλων. Επιπλέον, είναι μία μέθοδος με χαμηλό κόστος όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.2. Η δεύτερη τεχνική που μελετήθηκε είναι η έκπλυση με νερό κυρίως λόγω της απλότητας και αποτελεσματικότητάς της στην απομάκρυνση των αλάτων. Οι δύο τεχνικές παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

2.5.9 Χημική σταθεροποίηση με χρήση φωσφορικών

2.5.9.1 Η μέθοδος WES-PHix®

Η μέθοδος WES-PHix χρησιμοποιείται εμπορικά ως μία μέθοδος χημικής σταθεροποίησης των υπολειμμάτων του καθαρισμού των αερίων μέσω της χρήσης φωσφορικών αλάτων. Είναι γνωστή εμπορικά ως WES-PHix® Process και είναι πατενταρισμένη μέθοδος (O'Hara and Surgi, 1988) της εταιρίας Wheelabrator Technologies Inc. of Hampton, New Hampshire, U.S.A.

Η διαδικασία επεξεργασίας είναι σχετικά απλή, και αποτελείται από μια συσκευή ανάμιξης (χωρητικότητας συνήθως 40-200 tons/h) στην οποία τροφοδοτούνται τα υπολείμματα σε ένα ελεγχόμενο ποσοστό. Μια πατενταρισμένη μορφή διαλυτού φωσφορικού άλατος προστίθεται στη συνέχεια στον αναμίκτη. Αφού αναμιχθεί πολύ καλά το φωσφορικό άλας με τα υπολείμματα για περίπου 1 λεπτό, ένας μεταφορέας στο τέλος του αναμίκτη απομακρύνει το επεξεργασμένο προϊόν. Σε μερικές περιπτώσεις, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων, χρησιμοποιούνται και άλλες πρόσθετες ουσίες όπως ο ασβέστης. Οι κινητικές αντιδράσεις είναι πολύ γρήγορες και το υπόλειμμα θεωρείται πλήρως επεξεργασμένο χωρίς να απαιτείται περαιτέρω διεργασία (ISWA, 2008).

Με τη μέθοδο αυτή μειώνεται η εκπλυσιμότητα πολλών μετάλλων με μία απλή τεχνική και χωρίς να παράγονται υγρά απόβλητα. Ωστόσο, επειδή δεν πραγματοποιείται έκπλυση με νερό όπως γίνεται σε άλλες μεθόδους χημικής σταθεροποίησης, π.χ. Ferrox, VKI, το επεξεργασμένο προϊόν διατηρεί τα άλατα που περιείχε το αρχικό υπόλειμμα και επομένως αναμένεται να εμφανίζει μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα αλάτων σε σχέση με τα προϊόντα των τεχνικών Ferrox και VKI (ISWA, 2008).

Σύμφωνα με μια παρουσίαση της τεχνολογίας WES-PHix (Lyons, 2000), η μέθοδος αναπτύχθηκε το 1986 από την Allied Signal Laboratories, θυγατρική της Wheelabrator. Η έρευνα σχετικά με την επεξεργασία των υπολειμμάτων του συστήματος καθαρισμού ξεκίνησε κατά την περίοδο που η Wheelabrator κατασκεύαζε μία νέα μονάδα καύσης ΑΣΑ στο Claremont, New Hampshire, με σκοπό να αναπτυχθεί μία τεχνική επεξεργασίας των υπολειμμάτων που θα παρήγαγε το νέο εργοστάσιο, ώστε η εκχυλισιμότητα οκτώ μετάλλων να μην ξεπερνάει τα επιτρεπόμενα όρια. Η εμπειρία από αντίστοιχες μονάδες είχε δείξει ότι κυρίως ο Pb παρουσίαζε τιμές εκχυλισιμότητας μεγαλύτερες από το επιτρεπόμενο όριο των 5mg/L. Στους Πίνακες 2.3-2.8 παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα των τεστ εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν για προϊόντα επεξεργασμένα με φωσφορικά άλατα στην αρχική περίοδο αυτών των ερευνών.

Πίνακας 2.3 Επίδραση της επεξεργασίας υπολειμμάτων APC με φωσφορικά άλατα στην εκπλυσιμότητα του Pb και Cd

| ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΟΡΙΟ (mg/L) |
|---------|------------------|---------------|-------------|
| Pb | 11.8 | 0.23 | 5.0 |
| Cd | 1.27 | 0.25 | 1.0 |

Πηγή: Lyons, 2000

Πίνακας 2.4 Επίδραση της επεξεργασίας συνδυασμένης τέφρας (combined ash) με φωσφορικά άλατα στην εκπλυσιμότητα του Pb και Cd

| ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΟΡΙΟ (mg/L) |
|---------|------------------|---------------|-------------|
| Pb | 12.0 | 0.31 | 5.0 |
| Cd | 2.82 | 0.70 | 1.0 |

Πηγή: Lyons, 2000

Η τεχνική σταθεροποίησης με φωσφορικά άλατα που αναπτύχθηκε κατά τις έρευνες αυτές εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε εμπορική κλίμακα στην καινούρια μονάδα καύσης της Wheelabrator στο Claremont το 1987 (Eaton 1998, Lyons 1996, Lyons 2000), ενώ το 1988 χορηγήθηκε στη Wheelabrator δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για τη μέθοδο WES-PHix. Από

τότε, η μέθοδος WES-PHix έχει χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες από 30 μονάδες στη Β.Αμερική και σε περισσότερες από 60 στην Ιαπωνία (Lyons, 2000).

Πάνω από 10 εκατομμύρια τόνοι τεφρών και υπολειμμάτων καθαρισμού των αερίων μονάδων καύσης ΑΣΑ έχουν σταθεροποιηθεί επιτυχώς χρησιμοποιώντας τη μέθοδο WES-PHix και περίπου 9000 τόνοι υφίστανται επεξεργασία κάθε μέρα με τη μέθοδο WES-PHix (Lyons, 2000). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση μόνο ιπτάμενης τέφρας/APC υπολειμμάτων, μόνο υπολειμματικής τέφρας (πυθμένα), ή συνδυασμένης τέφρας. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται αποτελέσματα από τεστ έκπλυσης TCLP που έγιναν σε υπολείμματα APC τριών μονάδων, οι οποίες χρησιμοποιούν τη μέθοδο WES-PHix.

Πίνακας 2.5 Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης TCLP (mg/L) για υπολείμματα APC επεξεργασμένα με τη μέθοδο WES-PHix

| | ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΟΡΙΟ |
|----------|---------|------------------|---------------|------|
| Μονάδα 1 | Pb | 46 | 0.49 | 5 |
| | Cd | 6.3 | 0.58 | 1 |
| Μονάδα 2 | Pb | 11 | <0.5 | 5 |
| | Cd | 6.3 | <0.05 | 1 |
| Μονάδα 3 | Pb | 24 | <0.5 | 5 |
| | Cd | <0.05 | <0.05 | 1 |

Πηγή: Lyons, 2000

Η Wheelabrator έχει πραγματοποιήσει εκτενείς έρευνες σε συνεργασία με διάφορα Πανεπιστήμια για να τεκμηριωθεί ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η μείωση της εκχυλισιμότητας των μετάλλων με χρήση φωσφορικών αλάτων. Σύμφωνα με μία από τις έρευνες αυτές (Eighthy, 1997), με τη χρήση φωσφορικών αλάτων επιτυγχάνεται, όπως μετρήθηκε με το Dutch Total Availability Test, μείωση της εκχυλισιμότητας του μολύβδου 99%, του χαλκού 58%, του καδμίου 38%, του αργιλίου 75% και του ψευδαργύρου 28%. Επίσης, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές από τις ενώσεις των μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα των αρχικών υπολειμμάτων αλλά και των επεξεργασμένων με τη μέθοδο WES-PHix υπολειμμάτων.

Πίνακας 2.6 Ενώσεις μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στα υπολείμματα πριν και μετά την επεξεργασία με φωσφορικά άλατα

| | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ |
|---------------------|--|--|
| Ενώσεις Μολύβδου | Pb(OH) ₂ | Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH |
| | Pb ₃ O ₂ Cl ₂ | Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl |
| | Pb ₂ O ₃ | Pb ₄ O(PO ₄) ₂ |
| Ενώσεις Καδμίου | Cd(OH) ₂ | Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl |
| | CdP ₂ | Cd ₃ (PO ₄) ₂ |
| Ενώσεις Χαλκού | Cu(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O | Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH |
| Ενώσεις Ψευδαργύρου | Zn ₂ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O | CaZn ₂ (PO ₄) ₂ |
| | | Zn ₃ (PO ₄) ₂ |

Πηγή: Lyons, 2000

Επιπλέον, σε μια αξιοσημείωτη μελέτη της US EPA το 1993 (EPA, 1993) μελετήθηκαν τέσσερις κατοχυρωμένες τεχνολογίες επεξεργασίας, ανάμεσά τους και η WES-PHix, και η αποτελεσματικότητά τους συγκρίθηκε με μια γενική μέθοδο στερεοποίησης με χρήση τσιμέντου πόρτλαντ. Κάποια επιλεγμένα αποτελέσματα εκχύλισης της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 2.7 Αποτελέσματα Dutch Availability Test (mg/kg) για υπολείμματα APC

| ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ WES-PHix | ΜΕΙΩΣΗ % |
|---------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| Pb | 1008 | 1692 | 3 | 99.7 |
| Cd | 133 | 88 | 91 | 32 |
| Cu | 197 | 238 | 96 | 51 |
| Zn | 7913 | 7173 | 5107 | 36 |
| Cr | 6 | 17 | ND | 100 |

Πηγή: Lyons, 2000

Πίνακας 2.8 Αποτελέσματα Distilled Water Leach Test (mg/kg) για υπολείμματα

| ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ WES-PHix | ΜΕΙΩΣΗ % |
|---------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| Pb | 1079 | 187 | 10 | 99 |
| Cd | ND | ND | ND | - |
| Cu | 2 | ND | ND | 100 |
| Zn | 127 | 19 | 14 | 89 |
| Cr | ND | ND | ND | - |

Πηγή: Lyons, 2000

2.5.9.2 Αποτελέσματα εμπορικών εφαρμογών

Μονάδα WTE 1: Veolia/Montenay Inc., British Columbia, Canada:

Σύμφωνα με μελέτη του Werner Sunk (WTERT, 2007) στη μονάδα καύσης ΑΣΑ Veolia/Montenay Greater Vancouver Regional District's WTE facility, Burnaby, British Columbia V3N 4V3, Canada, καίγονται περίπου 300.000 τόνοι ΑΣΑ/έτος. Η ξηρή ιπτάμενη τέφρα που παράγεται (6.500 τόνοι/έτος) υφίσταται επεξεργασία με φωσφορικό οξύ (600 τόνοι/έτος) με τη μέθοδο WES-Phix.

Δοκιμές TCLP για τα σταθεροποιημένα υπολείμματα γίνονται μια φορά το μήνα για να καθοριστεί εάν η σταθεροποίηση ήταν επιτυχής και όλες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια. Τα αποτελέσματα των δοκιμών TCLP (Πίνακας 2.9) δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων είναι αρκετά κάτω από τα όρια που έχουν οριστεί από την US EPA ή κάτω από τα όρια ανίχνευσης των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Μονάδα WTE 2: Veolia/Montenay Savannah Operations Inc. (Savannah, GA 31402)

Σύμφωνα με τη μελέτη του Werner Sunk (WTERT, 2007) στη μονάδα καύσης ΑΣΑ, Veolia Montenay Savannah Operations Inc., καίγονται περίπου 140.000 τόνοι ΑΣΑ/έτος. Η ξηρά ιπτάμενη τέφρα (περίπου 7.700 τόνοι/έτος) αποτελεί το 20-25% της συνολικής στάχτης που παράγεται στη μονάδα και υφίσταται επεξεργασία με φωσφορικό οξύ σύμφωνα με τη μέθοδο WES-Phix. Ενδεικτικά, αποτελέσματα δοκιμών TCLP παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.9.

Πίνακας 2.9 Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης TCLP (mg/L) για υπολείμματα επεξεργασμένα με τη μέθοδο WES-PHix σε δύο μονάδες καύσης ΑΣΑ (Vancouver & Savannah)

| Ίχνη Μετάλλων | Όρια U.S. EPA | Όρια Ανίχνευσης | Αποτελέσματα Vancouver | Αποτελέσματα Savannah |
|---------------|---------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| Ba | 100.0 | 0.005 | 0.88 | 0.78-1.7 |
| As | 5.0 | 0.75 | ND | ND |
| Cr | 5.0 | 0.05 | ND | 0.11-0.19 |
| Pb | 5.0 | 0.1 | ND | 0.0053-0.091 |
| Ag | 5.0 | 0.5 | ND | ND |
| Cd | 1.0 | 0.05 | ND | ND |
| Se | 1.0 | 0.0004 | 0.014 | ND |
| Hg | 0.2 | 0.005 | ND | ND |

Πηγή: WTERT, 2007

2.5.9.3 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 του Παραρτήματος Ι, τα φωσφορικά μπορούν να συνδυαστούν με τουλάχιστον 38 στοιχεία για να σχηματίσουν πάνω από 300 ενώσεις φυσικών ορυκτών (Eighthy et al., 2004). Είναι γνωστό ότι ο φώσφορος αντιδρά με αρκετά βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιονουκλίδια προς σχηματισμό δευτερευόντων φωσφορικών ιζημάτων που θεωρούνται σταθερά κάτω από ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.10, οι φωσφορικές ενώσεις του Pb παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα, γενικά αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από τα αντίστοιχα οξειδία, υδροξείδια, ανθρακικά και θειικά (Ξενίδης κ. συν., 2009). Επιπρόσθετα, μπορούν να σχηματιστούν ταχύτατα υπό την παρουσία επαρκούς ποσότητας Pb και φωσφορικών.

Πίνακας 2.10 Σταθερές διαλυτότητας (Ksp) επιλεγμένων ενώσεων Pb

| Όνομα | Αντίδραση | log Ksp |
|------------------------|---|---------|
| Αγκλεσίτης | $PbSO_4 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ | -7.79 |
| Γαληνίτης | $PbS = Pb^{2+} + S^{2-}$ | -27.51 |
| Λιθάργυρος | $PbO = Pb^{2+} + H_2O - 2H^+$ | -12.89 |
| Κερουσίτης | $PbCO_3 = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$ | -13.1 |
| Οξυφωσφορικός μόλυβδος | $PbHPO_4 = Pb^{2+} + HPO_4^{2-}$ | -11.45 |
| Φωσφορικός μόλυβδος | $Pb_3(PO_4)_2 = 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$ | -44.36 |
| Υδροξυπυρομορφίτης | $Pb_5(PO_4)_3OH = 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$ | -76.79 |
| Χλωροπυρομορφίτης | $Pb_5(PO_4)_3Cl = 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$ | -83.70 |
| Φθοροπυρομορφίτης | $Pb_5(PO_4)_3F = 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^-$ | -71.63 |
| Βρωμοπυρομορφίτης | $Pb_5(PO_4)_3Br = 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + Br^-$ | -78.14 |
| Corkite | $PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6 = Pb^{2+} + 3Fe^{3+} + PO_4^{3-} + SO_4^{2-} + 6OH^-$ | -112.6 |
| Hinsdalite | $PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6 = Pb^{2+} + 3Al^{3+} + PO_4^{3-} + SO_4^{2-} + 6OH^-$ | -99.1 |
| Μολυβδογουμίτης | $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O = Pb^{2+} + 3Al^{3+} + 2PO_4^{3-} + 5OH^-$ | -99.3 |

Πηγή: Ξενίδης κ. συν., 2009

Ο απατίτης είναι η γενική ονομασία για την ομάδα ορυκτών με γενικό τύπο $C_5(AlO_4)_3(OH,F,Cl,Br)$, όπου C τα κατιόντα όπως π.χ. Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} και AlO_4 τα οξυανιόντα όπως π.χ. PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $P_2O_7^{4-}$, SO_4^{2-} και SiO_4^{4-} . Οι αντικαταστάσεις αυτές επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα, τη μορφολογία και τις παραμέτρους του πλέγματος του απατίτη και συνεπάγονται τροποποιήσεις στην αντιδραστικότητα και τη σταθερότητά του. Οι φυσικοί απατίτες κατηγοριοποιούνται στις παρακάτω δύο ομάδες: 1) τη σειρά απατίτη στην οποία το ασβέστιο (Ca) είναι το επικρατών κατιόν, και 2) τη σειρά του πυρομορφίτη στην οποία το επικρατών κατιόν είναι ο μόλυβδος (Pb). Τα φωσφορικά άλατα του μολύβδου έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές διαλυτότητας και αποτελούν την πιο σταθερή μορφή του μολύβδου (Pb) κάτω από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Επιπρόσθετα, μπορούν να σχηματιστούν ταχύτατα υπό την παρουσία επαρκούς ποσότητας Pb και φωσφορικών. Με δεδομένο ότι οι πυρομορφίτες είναι τα πιο σταθερά φωσφορικά ορυκτά του μολύβδου που απαντώνται στη φύση, τα θερμοδυναμικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι όλες οι άλλες σταθερές ενώσεις θα μετατρέπονται τελικά σε πυρομορφίτη μέσω ενός μηχανισμού διαλυτοποίησης-καταβύθισης (Ξενίδης κ. συν., 2009).

Τα φωσφορικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως μέσα χημικής σταθεροποίησης σε διάφορες περιπτώσεις όπως για παράδειγμα για ρυπασμένα εδάφη, μολυσμένα ιζήματα, βιομηχανικά υγρά απόβλητα επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα κ.α. Υπάρχουν διαθέσιμες διάφορες εμπορικές εφαρμογές και χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε μια αναζήτηση στη βάση δεδομένων SciFinder Scholar 2001 (American Chemical Society) επί των δημοσιευμένων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που σχετίζονται με χρήση φωσφορικών για την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα εντοπίστηκαν περίπου 39 πατέντες που εκδόθηκαν στην Ιαπωνία και στις ΗΠΑ από το 1994. Πολλές από αυτές αφορούν στην επεξεργασία τέφρας από καύση ΑΣΑ (Eighthy et al., 2004).

Η χημική σταθεροποίηση των υπολειμμάτων της καύσης αποβλήτων με φωσφορικά ιόντα αναφέρεται ως μία από τις πιο πολλά υποσχόμενες τεχνικές (Zacco et al., 2014). Η βασική αρχή είναι η δέσμευση των ρύπων σε σταθερές ενώσεις με τα φωσφορικά ιόντα μέσα στη μάζα του υπολείμματος. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές εργαστηριακές μελέτες σχετικά με τη σταθεροποίηση των υπολειμμάτων του συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης με χρήση φωσφορικών ιόντων (Derie, 1996; Eighthy et al., 1997; Iretskaya et al., 1999; Mizutani et al., 2000; Nzihou and Sharrock, 2002; Kim et al., 2003; Piantone et al., 2003; Bournonville et al., 2004; Geysen et al., 2004; Aubert et al., 2006; Bournonville et al., 2006; Geysen et al., 2006; François and Criado, 2007; Sukandar et al., 2009; Quina et al., 2010; Sun et al., 2011; Quina et al., 2014). Επίσης, υπάρχουν μελέτες σχετικά με τη γεωχημεία των φωσφορικών (Lindsay and Vlek 1977; Tardy and Veillard 1977; Lindsay 1979; Nriagu and Moore, 1984) αλλά και με τη γεωχημική ανάλυση της σταθεροποίησης υπολειμμάτων της καύσης ΑΣΑ με χρήση φωσφορικών (Eighthy et al., 1997; Crannell et al., 2000; Eighthy et al., 2004). Η μέθοδος έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική για τη σταθεροποίηση συγκεκριμένων μετάλλων. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικών μελετών:

Derie, 1996:

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την εξής επεξεργασία για τρία διαφορετικά υπολείμματα:

- Έκπλυση με νερό για την απομάκρυνση αλάτων
- Προσθήκη φωσφορικού οξέος 10% κατά βάρος (υπολογισμένο για ξηρό υπόλειμμα)
- Θέρμανση στους 800°C

Τα αποτελέσματα των τεστ εκπλυσιμότητας TCLP για τα δείγματα πριν και μετά την επεξεργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.11. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της εκπλυσιμότητας των τεσσάρων μετάλλων του πίνακα μετά την επεξεργασία. Ωστόσο, τα στοιχεία Cr, As, Sb, Hg που επίσης μετρήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία παρουσίασαν στα περισσότερα δείγματα αύξηση της εκπλυσιμότητας μετά την επεξεργασία. Θα πρέπει, βέβαια, να σημειωθεί ότι η εργασία αυτή περιλαμβάνει έναν συνδυασμό τριών τεχνικών επεξεργασίας και το αποτέλεσμα δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στη χρήση του φωσφορικού οξέος.

Πίνακας 2.11 Αποτελέσματα δοκιμής TCLP (mg/L) για υπολείμματα APC πριν και μετά την επεξεργασία

| | Δείγμα 1 | | Δείγμα 2 | | Δείγμα 3 | |
|----|----------|------|----------|------|----------|------|
| | Πριν | Μετά | Πριν | Μετά | Πριν | Μετά |
| Cd | 18 | 0.5 | 6.5 | 0.2 | 2.4 | 0.3 |
| Cu | 10 | 1.2 | 11 | 0.8 | 8 | 1.0 |
| Pb | 72 | 1.9 | 40 | 2.1 | 28 | 2.9 |
| Zn | 170 | 25 | 110 | 23 | 95 | 15 |

Πηγή: *Derie, 1996*

Eighmy et al., 1997:

Με τη χρήση φωσφορικού οξέος επιτεύχθηκε, όπως μετρήθηκε με το Dutch Total Availability Test, μείωση της εκχυλισιμότητας του μολύβδου 99%, του χαλκού 58%, του καδμίου 38%, του αργιλίου 75% και του ψευδαργύρου 28%.

Mizutani et al., 2000:

Η επεξεργασία υπολειμμάτων με φωσφορικά άλατα οδήγησε σε σημαντική μείωση της εκχυλισιμότητας του Cd, Cu, Zn και ιδιαίτερα του Pb, σε δοκιμές που έγιναν σύμφωνα με το Availability Test (NEN 7341), και σε πολύ χαμηλή εκχυλισιμότητα για εύρος pH 4-13 σε δοκιμές που έγιναν σύμφωνα με pH dependent test. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 ορισμένα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων.

Πίνακας 2.12 Αποτελέσματα Availability Test NEN 7341 (mg/kg) για υπολείμματα

| ΜΕΤΑΛΛΟ | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ |
|---------|------------------|----------------------------|
| Cd | 66 | 14 |
| Pb | 168 | 0 |
| Cu | 139 | 23 |
| Zn | 4490 | 1590 |

Πηγή: *Mizutani et al., 2000*

Geysen et al., 2004:

Η επεξεργασία τεσσάρων διαφορετικών υπολειμμάτων με Na₂HPO₄ οδήγησε σε σημαντική μείωση της εκχυλισιμότητας του Pb και του Zn, σε δοκιμές που έγιναν σύμφωνα με τη

δοκιμή έκπλυσης DIN 38414-S4. Με προσθήκη 0.27g PO₄³⁻/g υπολείμματος επιτεύχθηκε για όλα τα δείγματα μείωση της εκχυλισιμότητας του Pb κάτω του ορίου (2 mg/l), όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.13.

Πίνακας 2.13 Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης DIN 38414-S4 για υπολείμματα (mg/l)

| | ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ Na ₂ HPO ₄ |
|----------|------------------|---|
| Δείγμα 1 | 103.1 | <2 |
| Δείγμα 2 | 116.6 | <2 |
| Δείγμα 3 | 97.8 | <2 |
| Δείγμα 4 | 143.8 | <2 |

Πηγή: Geysen et al., 2004

Bournonville, 2004:

Οι Bournonville et al. αναφέρουν ότι η αντίδραση της ιπτάμενης τέφρας με το φωσφορικό οξύ είναι ένας αποδοτικός τρόπος να μετατραπούν τα βαρέα μέταλλα από μια διαλυτή φάση σε ένα λιγότερο διαλυτό στερεό.

Quina et al., 2010:

Μελετήθηκε η χημική σταθεροποίηση υπολειμμάτων APC με την προσθήκη διαφορετικών ουσιών, μεταξύ των οποίων και το φωσφορικό οξύ. Τα σταθεροποιημένα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς την εκπυσιμότητα επιλεγμένων μετάλλων με την πρότυπη δοκιμή DIN 38414-S4 και σύμφωνα με τα αποτελέσματα η χρήση φωσφορικού οξέος αναδείχθηκε ως η καλύτερη για την επιτυχή σταθεροποίηση των μετάλλων. Τα σταθεροποιημένα δείγματα ελέγχθηκαν, επίσης, με τη δοκιμή prEN 14429, για την αξιολόγηση της επίδρασης του pH στην έκπλυση των μετάλλων των επεξεργασμένων δειγμάτων και αποδείχθηκε ότι η επεξεργασία με το φωσφορικό οξύ είχε για όλα τα μέταλλα θετική επίδραση σε μεγάλο εύρος τιμών pH, δημιουργώντας ένα προϊόν σταθερό ως προς την έκπλυση των μετάλλων ακόμα και σε συνθήκες πολύ διαφορετικών τιμών pH. Ωστόσο, αναφέρεται ότι για τα διαλυτά άλατα απαιτείται επιπλέον επεξεργασία π.χ. προ-επεξεργασία έκπλυσης με νερό.

Sukandar et al., 2009:

Η χημική σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων μελετήθηκε για δείγμα ιπτάμενης τέφρας από την καύση ιατρικών αποβλήτων. Τα σταθεροποιημένα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς την εκπυσιμότητα επιλεγμένων μετάλλων με την πρότυπη δοκιμή της Ιαπωνίας JLT-13. Το φωσφορικό οξύ επιτυχώς σταθεροποίησε την ιπτάμενη τέφρα ως προς τα επιλεγμένα μέταλλα. Τα διαλυτά άλατα δεν αναφέρονται.

2.5.10 Έκπλυση με νερό

Η τεχνική της έκπλυσης με νερό (water washing) χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων από τα υπολείμματα. Το υπόλειμμα και το νερό σε συγκεκριμένη αναλογία αναδεύονται με σκοπό τη διαλυτοποίηση των αλάτων. Στη συνέχεια το μίγμα διηθείται και παραλαμβάνεται το στερεό υπόλειμμα (εκπλυμένο υπόλειμμα) και το υγρό απόβλητο. Η έκπλυση με νερό δεν θεωρείται επαρκής για την επιτυχή σταθεροποίηση των υπολειμμάτων και συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους.

Στη βιβλιογραφία η μέθοδος έχει διερευνηθεί είτε ξεχωριστά είτε σε συνδυασμό με

άλλες μεθόδους για την παραγωγή επεξεργασμένου υπολείμματος που μπορεί με ασφάλεια να ταφεί ή να επαναχρησιμοποιηθεί. (Derie, 1996; Wang et al., 2001; Abbas et al., 2003; Mangialardi, 2003; Chimenos et al., 2005; Karlfeldt and Steenari, 2007; Wilewska-Bien et al., 2007; Zhu et al., 2009; Jianguo et al., 2009; Lam et al., 2010; Zhu et al., 2010; Huang et al., 2011; Colangelo et al., 2012; Ferone et al., 2013). Σε μία πρόσφατη μελέτη (Rani et al., 2008) συνοψίζονται πληροφορίες για τις υπάρχουσες μεθόδους έκπλυσης με νερό. Οι σημαντικότερες παράμετροι της έκπλυσης με νερό είναι τα στάδια της έκπλυσης (μπορεί να είναι 1 ή περισσότερα), ο λόγος υγρού/στερεού (Liquid/Solid – L/S) (στις μελέτες εξετάζονται από 2 l/kg μέχρι και πολύ υψηλές τιμές π.χ. 300 l/kg), ο χρόνος ανάδευσης (συνήθως 10-60min), η προσθήκη οξέος (π.χ. νιτρικό οξύ) και η ανακυκλοφορία του νερού. Ένας σημαντικός στόχος για τη μέθοδο είναι να χρησιμοποιηθεί ο μικρότερος λόγος L/S και ο μικρότερος χρόνος ανάδευσης (Abbas et al., 2003).

Ένα από τα βασικά προβλήματα της έκπλυσης με νερό είναι η διαχείριση του υγρού αποβλήτου (wastewater) που παράγεται, καθώς εκτός από τα εύκολα διαλυτά άλατα απομακρύνονται από τα υπολείμματα και σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Ο έλεγχος του pH με τη χρήση οξέων μπορεί να μειώσει την εκπλυσιμότητα των μετάλλων και να οδηγήσει σε πιο καθαρό υγρό απόβλητο. Σε πολλές μελέτες (Eighthy et al., 1995; van der Sloot et al., 2001; Quina et al., 2009; Fedje et al., 2010; Quina et al., 2010) επισημαίνεται η σημαντική επίδραση του pH του υγρού έκπλυσης στην εκπλυσιμότητα των μετάλλων, με αποτέλεσμα οι αλλαγές του pH να οδηγούν σε μεταβολή της εκπλυσιμότητας ακόμα και πολλών τάξεων μεγέθους.

2.5.10.1 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών

Wilewska-Bien et al., 2007:

Η έκπλυση ιπτάμενης τέφρας με νερό, διεξήχθη με L/S=3 l/kg (και επιπλέον 0.5 κατά τη διήθηση), και οδήγησε στην απομάκρυνση 90% του περιεχόμενου Cl και 10-30% για τα Na, K, Ca, Cd, Pb.

Z. Abbas et al. 2003:

Η έκπλυση ιπτάμενης τέφρας με νερό έδειξε ότι το μεγαλύτερο μέρος των εκπλενόμενων στοιχείων απομακρύνεται σε 10-20min, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισε η έκπλυση σε 3 στάδια με L/S=2 l/kg (δηλαδή συνολικό L/S=6 l/kg) και με 5min χρόνο ανάδευσης για το κάθε στάδιο. Με την έκπλυση σε τρία στάδια επετεύχθη απομάκρυνση περίπου 90% του Cl, 80% του Na, 50% του Ca και 100% του K. Πρέπει να σημειωθεί πως η αντίστοιχη απομάκρυνση για έκπλυση 1 σταδίου με L/S=2 l/kg ήταν 70% του Cl, 50% του Na, 55% του K και 45% του Ca. Η απομάκρυνση των θειικών ιόντων είναι σε κάθε περίπτωση κάτω από 5%.

Derie, 1996:

Για την έκπλυση ιπτάμενης τέφρας, με L/S από 5 έως 10 l/kg, χρόνος έκπλυσης 1h επιτυγχάνει απομάκρυνση των αλάτων χωρίς παράλληλα να οδηγεί στη διαλυτοποίηση σημαντικής ποσότητας ανεπιθύμητων μετάλλων. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε λόγος L/S=8 l/kg (και επιπλέον δύο μέρη νερό κατά τη διήθηση) και χρόνος έκπλυσης 1h.

Wang et al., 2001:

Με χρόνο έκπλυσης 60min και $L/S=2$ l/kg, απομακρύνθηκε με το νερό έκπλυσης περίπου το 60% του Cl, το 55% του Na, το 68% του K, το 20% του Ca και από τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn) το υψηλότερο ποσοστό ήταν το 1.4% του Cr. Για τον ίδιο χρόνο έκπλυσης και $L/S=100$ l/kg, απομακρύνθηκαν με το νερό έκπλυσης περίπου το 97% του Cl, το 53% του Na, το 65% του K, το 63% του Ca και από τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn) το υψηλότερο ποσοστό ήταν το 13% του Cr και μετά το 1% του Pb.

Colangelo et al., 2012:

Διερευνήθηκε η έκπλυση ιπτάμενης τέφρας, με χρόνο έκπλυσης 30 min και L/S από 2 έως 10 l/kg. Ο λόγος $L/S=3$ αποδείχθηκε επαρκής για την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων.

Mangialardi, 2003:

Η έκπλυση δύο διαφορετικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια με $L/S=25$ l/kg και χρόνο έκπλυσης 15min για κάθε ένα στάδιο. Απομακρύνθηκε το 63-80% του Cl, το 90% του Na, το 79-85% του K, το 13-14% του Ca και από τα βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn) το υψηλότερο ποσοστό ήταν το 6-6.5% του Cd μετά το 2-2.8% του Cr και τα υπόλοιπα κάτω από 1%.

Chimeno et al., 2005:

Υπόλειμμα APC από μονάδα καύσης ημι-ξηρού συστήματος ελέγχου αέριας ρύπανσης, εκπλύθηκε με νερό με διαφορετικές συνθήκες και βρέθηκε ότι η πιο επιτυχής μέθοδος ήταν σε δύο στάδια με $L/S=3$ l/kg και χρόνο έκπλυσης 1h το κάθε ένα (και ένα επιπλέον στάδιο ξεπλύματος κατά τη διήθηση).

Jianguo et al., 2009:

Δοκιμάστηκε η έκπλυση ιπτάμενης τέφρας με $L/S=2,5$ και 10 l/kg. Για $L/S=10$, απομακρύνθηκε το 73% του Cl, το 68% του Na, το 63% του K, το 30% του Ca, το 5% του S και από τα βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn) το υψηλότερο ποσοστό ήταν το 12.3% του Cr, με ποσοστό για τα υπόλοιπα κάτω από 1%. Για $L/S=2$, απομακρύνθηκε το 37% του Cl, το 27% του Na, το 24% του K, το 13% του Ca, το 3% του S και το 1.8% του Cr.

2.5.10.2 Νομοθετικό πλαίσιο για τα υγρά απόβλητα

Όπως προαναφέρθηκε, ένα από τα βασικά προβλήματα της έκπλυσης με νερό είναι η διαχείριση του υγρού αποβλήτου που παράγεται. Στόχος είναι η παραγωγή υγρού αποβλήτου κατά το δυνατό λιγότερο επιβαρυνμένο με βαρέα μέταλλα, ώστε να είναι ευκολότερη η διαχείρισή του. Μία συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας ευρωπαϊκής και ελληνικής νομοθεσίας και των προβλεπόμενων ορίων απόρριψης των υγρών αποβλήτων παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.39 και στον Πίνακα Ι.40.

Στην περίπτωση μιας μονάδας επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας το υγρό απόβλητο που παράγεται θα πρέπει να διατεθεί σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία. Στην περίπτωση της Αττικής, τα όρια για τα ρέματα ή για ειδικές περιοχές (π.χ. Ασωπός, Σαρωνικός κλπ.) είναι σαφώς πιο αυστηρά και δεν αφορούν στη διαχείριση του υγρού αποβλήτου μιας μονάδας

επεξεργασίας υπτάμενης τέφρας. Σύμφωνα με το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης – ΚΕΛΜ (ΚΕΛΜ, 2017) σχετικά με τη διαδικασία που ακολουθείται για τα βιομηχανικά απόβλητα, η εκάστοτε βιομηχανία κάνει σχετική αίτηση παρουσιάζοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου και το ΚΕΛΜ εξετάζει κατά περίπτωση χρησιμοποιώντας ως βασικό άξονα τον πίνακα ορίων του ΦΕΚ 286 (13/2/2012), με τίτλο «Έγκριση του Ειδικού Κανονισμού Λειτουργίας Δικτύου Αποχέτευσης (Ε.Κ.Λ.Δ.Α.) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε.», ο οποίος παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.40. Τα αποδεκτά λύματα μπορεί κατά περίπτωση να υπερβαίνουν τις τιμές αυτές εφόσον κριθεί ότι δεν δημιουργείται πρόβλημα στη λειτουργία του ΚΕΛΜ.

2.5.11 Συνδυασμός χημικής σταθεροποίησης με φωσφορικά και έκπλυσης με νερό

Υπάρχουν δύο διεργασίες διαθέσιμες εμπορικά που περιλαμβάνουν τη σταθεροποίηση με φωσφορικά ιόντα και την έκπλυση με νερό: Η μέθοδος Novosol by Solvay S.A. (Piantone et al., 2003; Aubert et al., 2006; Francois and Criado, 2007) και η μέθοδος VKI® (Hjelmar and Birch, 1997). Έχουν δημοσιευτεί πρόσφατα ανασκοπήσεις της βιβλιογραφίας σχετικά με τεχνικές επεξεργασίας υπολειμμάτων, που περιλαμβάνουν και τις παραπάνω δύο (Quina et al., 2008b; Rani et al., 2008; Hjelmar et al., 2009; Lichtfouse et al., 2013; Zacco et al., 2014;).

Η μέθοδος Novosol περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

- Έκπλυση με νερό σε βασικό pH για την απομάκρυνση αλάτων
- Προσθήκη φωσφορικού οξέος για την δέσμευση των βαρέων μετάλλων, και
- Θέρμανση σε θερμοκρασία > 600°C (calcination)

Η μέθοδος VKI® περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

- Έκπλυση με νερό για την απομάκρυνση αλάτων
- Χημική σταθεροποίηση με CO₂ ή φωσφορικό οξύ
- Έκπλυση με νερό
- Ξήρανση

Και στις δύο μεθόδους η έκπλυση με νερό για την απομάκρυνση των αλάτων προηγείται της χημικής σταθεροποίησης.

2.6 Καύση ΙΑ

2.6.1 Μονάδες καύσης ΙΑ

Η αποτέφρωση έχει το πλεονέκτημα ότι διασφαλίζει την αποστείρωση και τη μείωση του όγκου και του βάρους των ΙΑ. Επιπλέον, στα πλεονεκτήματα της μεθόδου προσμετράται το ότι μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες αποβλήτων αλλά και όλα σχεδόν τα είδη ΙΑ (ICRC, 2011). Διακρίνονται τρεις κατηγορίες μονάδων αποτέφρωσης ΙΑ ανάλογα με τη δυναμικότητά τους: μικρές (≤90kg/h), μεσαίες (90-225kg/h) και μεγάλες (≥225kg/h) (Singh and Prakash, 2007).

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την αποτέφρωση των ιατρικών αποβλήτων (WHO, 1999; WHO, 2014; Παπανικολάου, 2011):

- **Πυρολυτικοί αντιδραστήρες** δυο θαλάμων στους οποίους αρχικά τα απόβλητα καίγονται σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου στον πυρολυτικό θάλαμο σε θερμοκρασίες 800-900°C παράγοντας τέφρα και αέρια, ενώ στη συνέχεια τα αέρια οδηγούνται στον δεύτερο θάλαμο

όπου και καίγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1100-1600°C) με περίσσεια αέρα για να ελαχιστοποιηθεί ο καπνός και οι οσμές.

- **Περιστροφικοί κλίβανοι** οι οποίοι αποτελούνται από ένα περιστρεφόμενο κλίβανο και ένα θάλαμο για την καύση των απαερίων σε υψηλές θερμοκρασίες (900-1200°C) τα οποία παραμένουν στον θάλαμο αυτό συνήθως 2 δευτερόλεπτα.

- **Αντιδραστήρες μονού θαλάμου**, οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες 300- 400°C, καλύπτουν τις ελάχιστες απαιτήσεις και έχουν σημαντικές εκπομπές αερίων ρύπων.

Λόγω της σύνθεσης των ΙΑ, κατά την αποτέφρωση παράγονται τοξικά αέρια σε σημαντικές ποσότητες και για το λόγο αυτό οι εκπομπές τέτοιων μονάδων ρυθμίζονται με αυστηρά όρια στα περισσότερα αναπτυγμένα κράτη. Οι κύριες ρυπογόνες ουσίες που εκλύονται από την αποτέφρωση ΙΑ είναι οι διοξίνες, τα φουράνια, και ο υδράργυρος (Insa et al., 2010; Windfeld and Brooks, 2015). Οι μονάδες αποτέφρωσης ΙΑ πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες από 900-1200°C (WHO, 1999).

2.6.2 Παραγωγή υπολειμμάτων κατά την καύση ΙΑ

Κατά την καύση των ΙΑ σε μονάδες καύσης παράγεται τέφρα ως κύριο παραπροϊόν. Η υπολειμματική τέφρα συλλέγεται από τον πυθμένα του θαλάμου καύσης και αποτελείται κυρίως από αδρανή άκαυστα υλικά και από υπολειμματική άκαυστη οργανική ύλη. Η ιπτάμενη τέφρα των ΙΑ είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκη, εξέρχεται από το θάλαμο καύσης με τα απαέρια και συλλέγεται στις διατάξεις αποκονίωσης (σακκόφιλτρα, ηλεκτροστατικά φίλτρα κλπ.).

Ανάλογα με τον τύπο του αποτεφρωτήρα ΙΑ παράγονται 25-30kg ιπτάμενης τέφρας ανά τόνο ΙΑ. Η υπολειμματική τέφρα από την καύση ΙΑ θεωρείται ότι είναι λιγότερο επικίνδυνη από την ιπτάμενη τέφρα και στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί σε κατασκευαστικά έργα. Πρόσφατα, η αυξανόμενη συζήτηση για πιθανή διαρροή των τοξικών ουσιών από τις υπολειμματικές τέφρες και η πιθανή ρύπανση των υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει ορισμένες χώρες να απαιτούν αυτές οι τέφρες να διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής ειδικά σχεδιασμένους για τις επικίνδυνες ουσίες (WHO, 2014).

Υπάρχουν ορισμένες μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν στο χαρακτηρισμό δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από μονάδες ΙΑ (Ibáñez et al., 2000; Matsui et al., 2003; Sukandar et al., 2006; Zhao et al., 2008a; Zhao, 2008b; Cobo et al., 2009; Al Fares, 2013; Xie and Zhu, 2013;). Επιπλέον, υπάρχουν μελέτες που έχουν ως κύριο αντικείμενο την έρευνα τεχνικών επεξεργασίας, οι οποίες παρουσιάζουν δεδομένα χαρακτηρισμού των υπολειμμάτων πριν την επεξεργασία (Lombardi et al, 1998; Bo et al., 2009; Sukandar et al., 2009; Peng et al., 2010; Wu et al., 2011; Anastasiadou et al., 2012; Xie and Zhu, 2012; Pan et al., 2013a; Pan and Xie, 2014; Tzanakos et al., 2014).

Τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων της καύσης ΙΑ, όπως ισχύει και για τα ΑΣΑ, ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του αποτεφρωτήρα, τον εξοπλισμό για τον καθαρισμό των αερίων, τις συνθήκες λειτουργίας του αποτεφρωτήρα καθώς και από τα απόβλητα που αποτεφρώνονται.

2.6.3 Η κατάσταση παγκοσμίως

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας μολυσματικών ΙΑ στις αναπτυγμένες χώρες είναι η αποτέφρωση (Windfeld and Brooks, 2015). Στην Ευρώπη, αν

και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η αποστείρωση, η αποτέφρωση αποτελεί ακόμη τη βασικότερη μέθοδο επεξεργασίας των ΙΑ (Stringer, 2014). Αν και στις περισσότερες χώρες έχουν τεθεί αυστηρά όρια για τις εκπομπές των μονάδων καύσης ΙΑ, λειτουργούν ακόμη σε νοσηλευτικές μονάδες παλαιοί αποτεφρωτήρες που δεν ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές της νομοθεσίας, με σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία.

Στις ΗΠΑ, μέχρι το 1997, η διαχείριση για περισσότερα από το 90% των εν δυνάμει μολυσματικών ΙΑ γινόταν σε μονάδες καύσης. Οι αυστηροί κανονισμοί που έθεσε η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος το 1997 για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης οδήγησαν σε μια δραματική μείωση του αριθμού των μονάδων καύσης ΙΑ στις ΗΠΑ, από 2400 το 1997 (EPA, 2009) σε 54 το 2010 (EPA, 2010) με συνολική δυναμικότητα 224000 t/έτος.

2.6.4 Η κατάσταση στην Ελλάδα

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων (ΥΠΕΧΩΔΕ) για το έτος 1998, το 37% των νοσηλευτικών ιδρυμάτων διέθετε κλιβάνους για την αποτέφρωση των μολυσματικών αποβλήτων ενώ για το υπόλοιπο 63% τα ΙΑ κατέληγαν σε χωματερές. Οι νοσοκομειακοί αποτεφρωτήρες ήταν παλαιάς τεχνολογίας και δεν διέθεταν αντιρρυπαντικό εξοπλισμό. Η αποστείρωση άρχισε να εμφανίζεται στη χώρα μετά το 2002 (Σανίδα, 2011).

Στην Ελλάδα το δίκτυο εγκαταστάσεων διαχείρισης ΙΑ περιλαμβάνει μόνο μία περιβαλλοντικά αδειοδοτημένη μονάδα αποτέφρωσης (ΕΣΔΑ, 2015). Η μονάδα αυτή είναι ο αποτεφρωτήρας νοσοκομειακών απορριμμάτων του ΕΔΣΝΑ (Ειδικός Διαβαθμιδικός Σύνδεσμος Νομού Αττικής – πρώην ΕΣΔΚΝΑ) ο οποίος βρίσκεται στα Άνω Λιόσια και έχει δυναμικότητα 30 t/ημέρα.

Τα δείγματα υπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ της παρούσας διατριβής προήλθαν από τον εν λόγω αποτεφρωτήρα, ο οποίος παρουσιάζεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

2.6.4.1 Αποτεφρωτήρας ΙΑ Λιοσίων

2.6.4.1.1 Λειτουργία και παραγωγική διαδικασία

Η μονάδα αυτή κατασκευάστηκε το 2002 και είναι σε πλήρη λειτουργία από το 2004 (Columbus, 2006). Αποτελεί τη μόνη περιβαλλοντικά αδειοδοτημένη και εν λειτουργία σταθερή μονάδα αποτέφρωσης επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα (Αποτεφρωτήρας, 2017). Διαθέτει 2 ανεξάρτητες γραμμές αποτέφρωσης, δυναμικότητας 15t/d και η λειτουργία της είναι συνεχής 24 ώρες/ημέρα και 365 ημέρες/έτος (Τερζής και Κορωναίου, 2016).

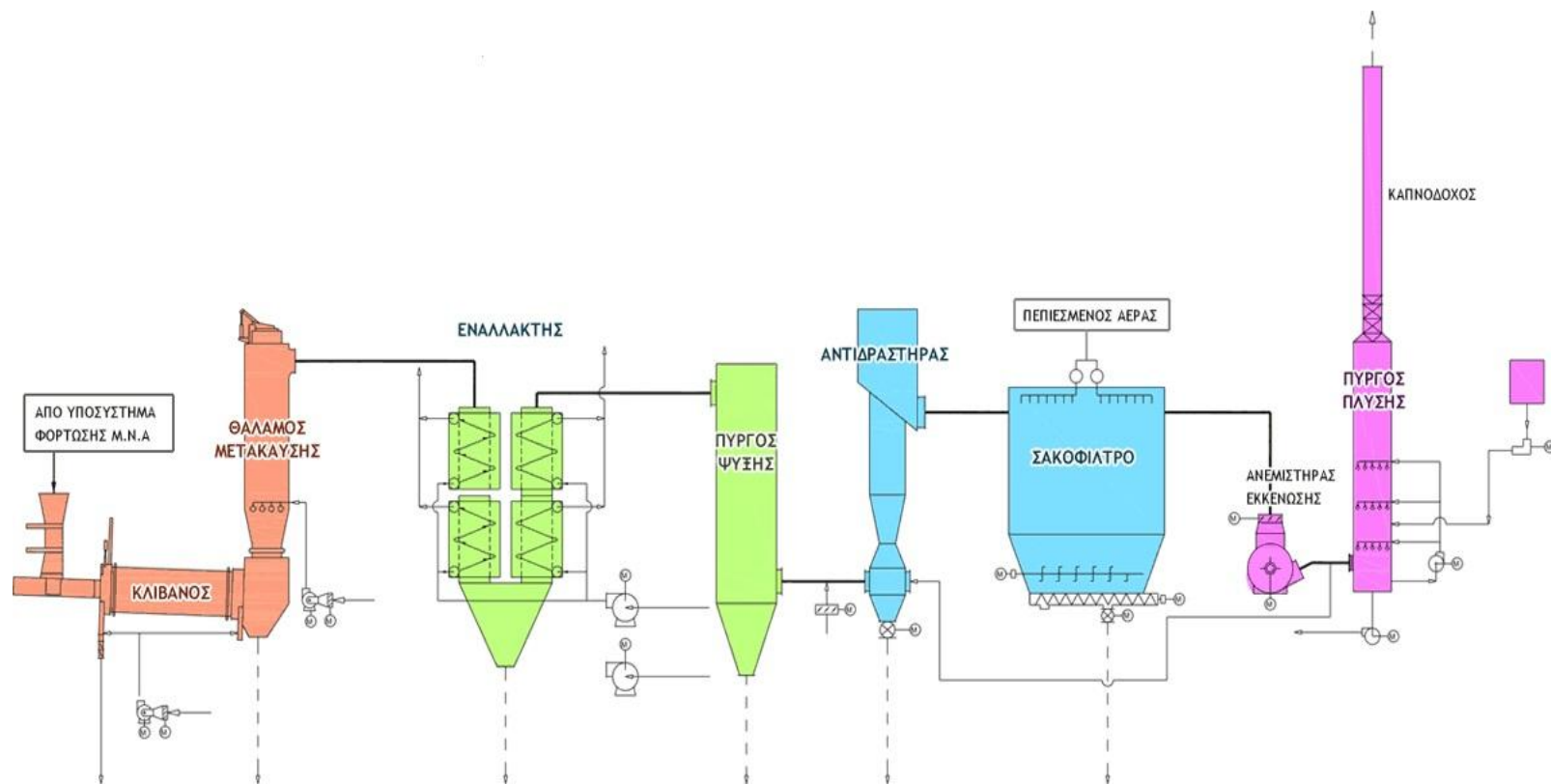
Το Διάγραμμα ροής της μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Η συλλογή και μεταφορά των ΙΑ από τις συμβεβλημένες ΥΜ προς την Μονάδα Αποτέφρωσης γίνεται με ειδικά φορτηγά – ψυγεία. Τα απορρίμματα ζυγίζονται κατά την παραλαβή τους από τις υγειονομικές μονάδες και ελέγχονται για τυχόν ραδιενέργεια. Κατά την άφιξη των φορτηγών στην εγκατάσταση, αφού ελεγχθούν για ραδιενέργεια από ειδικά εγκατεστημένη πύλη ανίχνευσης ακτινοβολίας και ζυγιστούν σε γεφυροπλάστιγγα, τα εισερχόμενα απορρίμματα εκφορτώνονται σε ψυκτικούς θαλάμους (έως 4⁰C) μέχρι την αποτέφρωσή

τους σε 2 – 3 το πολύ ημέρες από την παραλαβή τους. Η μονάδα διαθέτει 6 ψυκτικούς θαλάμους συνολικής χωρητικότητας 25 τόνων. Η φόρτωση του κλιβάνου γίνεται με αυτοματοποιημένο τρόπο (ταινιόδρομος) ή με αναβατόριο για τις συσκευασίες που δεν είναι δυνατό να μεταφερθούν με ταινιόδρομο. Η μονάδα διαθέτει περιστροφικό κλίβανο (Εικόνα 2.1) και θάλαμο μετάκαυσης για αποτέφρωση σε υψηλή θερμοκρασία (>1.100°C). Ο κλίβανος έχει μήκος 6m, διάμετρο 2m, κλίση 2°, και περιστρέφεται με χαμηλή ταχύτητα (7.5 περιστροφές ανά ώρα) με αποτέλεσμα ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον κλίβανο να είναι 40min (Columbus, 2006). Η ψύξη των καυσαερίων γίνεται σε εναλλάκτη θερμότητας και πύργο ψύξης προκειμένου να ακολουθήσει η φάση της επεξεργασίας των καυσαερίων. Η επεξεργασία των καυσαερίων γίνεται σε αντιδραστήρα, όπου προστίθεται υδράσβεστος για εξουδετέρωση των όξινων συστατικών και ενεργός άνθρακας για την προσρόφηση των διοξινών και βαρέων μετάλλων. Στη συνέχεια σε σακκόφιλτρο κατακρατείται η τέφρα και σε πύργο πλύσης γίνεται η τελική εξουδετέρωση των όξινων συστατικών με καυστικό νάτριο (Αποτεφρωτήρας, 2017).



Πηγή: Columbus, 2006

Εικόνα 2.1 Τα ΙΑ στα φορτηγά-ψυγεία (αριστερά) και ο περιστροφικός κλίβανος (δεξιά)



Πηγή: Τερζής και Κορωναίου 2016

Σχήμα 2.3 Διάγραμμα ροής Αποτεφρωτήρα Λισίων

2.6.4.1.2 Παραγωγή και διαχείριση στερεών υπολειμμάτων

Σύμφωνα με στοιχεία του 2008 (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012), η ποσότητα απορριμμάτων που αποτεφρώθηκαν στην εγκατάσταση ανέρχεται σε 11.88 t/ημέρα, ποσότητα πολύ μικρότερη από τη δυναμικότητα της μονάδας (30 t/ημέρα). Σύμφωνα με στοιχεία του έτους 2007 (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012), κατά την αποτέφρωση των ΕΑΥΜ παράχθηκαν 3-3.5 τόνοι/ημέρα υπολειμματικής τέφρας και 1.5-2 τόνοι/ημέρα ιπτάμενης τέφρας.

Από στοιχεία της μονάδας αποτέφρωσης ΙΑ Λιοσίων για το έτος 2010 (Χριστόπουλος, 2010), τα εισερχόμενα απόβλητα στην μονάδα ανέρχονται σε 11 έως 12 τόνους ημερησίως. Το 17% της μάζας των αποβλήτων μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα και το 12% σε υπολειμματική τέφρα. Συνεπώς, σε ημερήσια βάση παράγονται 1.44 τόνοι υπολειμματικής τέφρας και 2.04 τόνοι ιπτάμενης τέφρας.

Στον Αποτεφρωτήρα η υπολειμματική τέφρα που προέρχεται από τον κλίβανο συλλέγεται σε βαρέλια και αποθηκεύεται προσωρινά εντός του χώρου της μονάδας (Εικόνα 2.2). Η ιπτάμενη τέφρα που συλλέγεται από το σακκόφιλτρο αποθηκεύεται προσωρινά σε μεγάλες αδιαπέραστες πλαστικές σακούλες (big bags) εντός του χώρου και αποστέλλεται στο εξωτερικό (Αποτεφρωτήρας, 2017).

Υπάρχουν μελέτες στη βιβλιογραφία για τα χαρακτηριστικά και για προτεινόμενες μεθόδους διαχείρισης των υπολειμμάτων του εν λόγω αποτεφρωτήρα (Βαλαβανίδης, 2008; Χριστόπουλος, 2010; Kougemitrou et al., 2011; Τζανάκος, 2012). Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων αυτών γίνεται στο κεφάλαιο 4 μαζί με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.



Πηγή: Καλογριδάκης, 2012

Εικόνα 2.2 Υπολειμματική (βαρέλια) και ιπτάμενη τέφρα (σακούλες) από την καύση ΙΑ στον Αποτεφρωτήρα Λιοσίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1 Δειγματοληψία

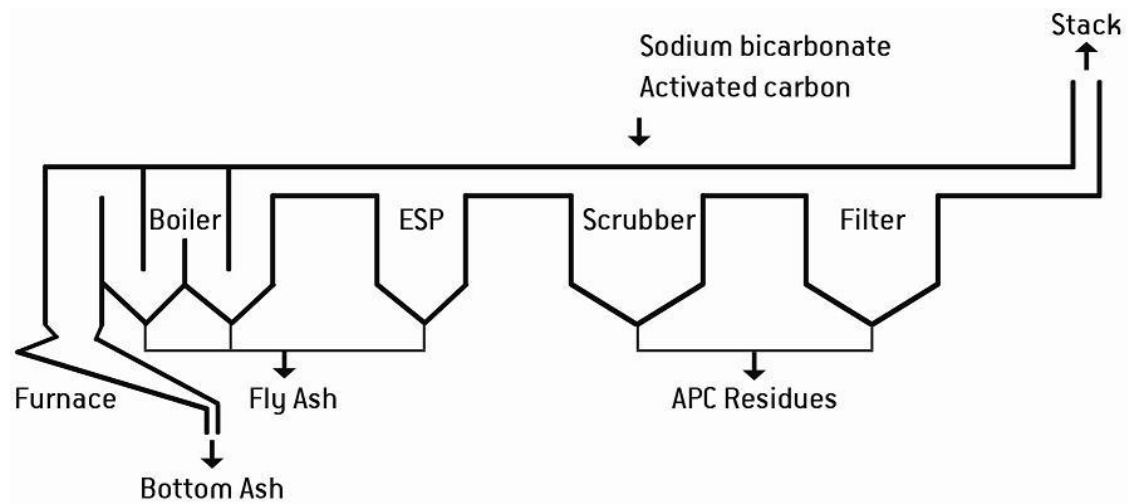
3.1.1 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΑΣΑ

Η ιπτάμενη τέφρα που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη συλλέχθηκε από μια μονάδα αποτέφρωσης ΑΣΑ που βρίσκεται στη Γαλλία. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της μονάδας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Αυτή η μονάδα αποτέφρωσης διαθέτει 2 γραμμές με ονομαστική δυναμικότητα 157000 τόνους ανά έτος και είναι εξοπλισμένη με ξηρό σύστημα καθαρισμού των απαερίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, το πρώτο στάδιο της διαδικασίας καθαρισμού των απαερίων είναι η αφαίρεση της ιπτάμενης τέφρας με χρήση ηλεκτροστατικού φίλτρου (ESP). Στο επόμενο στάδιο πραγματοποιείται ο χημικός καθαρισμός των αερίων (scrubber) με την έγχυση διττανθρακικού νατρίου και τη χρήση ενεργού άνθρακα. Τέλος, τα υπολείμματα του καθαρισμού απομακρύνονται από τα καυσαέρια με χρήση σακκόφιλτρων (filter).

Πίνακας 3.1 Τεχνικά στοιχεία της μονάδας καύσης στη Γαλλία όπου έγινε η δειγματοληψία της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ

| | |
|--------------------------------|---|
| Διεργασία: | Εσχарωτός αποτεφρωτήρας με ανάκτηση ενέργειας (2 θάλαμοι καύσης) |
| Δυναμικότητα: | 157 000 τόνοι/έτος (21 τόνοι/ώρα) |
| Σύστημα καθαρισμού των αερίων: | - Εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (SNCR process) - Ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESP) - Ξηρή επεξεργασία (διττανθρακικό νάτριο και ενεργός άνθρακας) - Σακκόφιλτρα (fabric filters) |

Η ιπτάμενη τέφρα από το λέβητα (boiler) και το ηλεκτροστατικό φίλτρο(ESP), και από τις δύο γραμμές, αποστέλλεται σε ένα σιλό. Πέντε δείγματα των 2kg ελήφθησαν από το εν λόγω σιλό σε διάστημα 15 ημερών. Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας ομογενοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή πλαστικά δοχεία. Για την ανάλυση ελήφθησαν δείγματα με τεταρτομερισμό (coning and quartering). Η τέφρα αυτή είναι σχετικά λεπτόκοκκη και έχει ανοιχτό γκρι-καφέ χρώμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα της μονάδας καύσης ΑΣΑ στη Γαλλία όπου έγινε η δειγματοληψία της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ



Εικόνα 3.1 Ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ

3.1.2 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΙΑ

Τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΙΑ προήλθαν από τη μονάδα αποτέφρωσης ΙΑ του ΕΔΣΝΑ που βρίσκεται στα Λιόσια Αττικής. Αναλυτική παρουσίαση της μονάδας έχει γίνει στην παράγραφο 2.6.4.1. Η ιπτάμενη τέφρα κατακρατείται στα φίλτρα του συστήματος επεξεργασίας των απαερίων και συλλέγεται σε μεγάλα σακιά (big bags), τα οποία φυλάσσονται για μικρό διάστημα στον ανοιχτό χώρο γύρω από τον αποτεφρωτήρα και στη συνέχεια σε κλειστές αποθήκες. Διάφορα δείγματα ελήφθησαν από τα σακιά που βρίσκονται στον ανοιχτό χώρο, κάθε ένα από τα οποία φέρει την ημερομηνία παραγωγής της ιπτάμενης τέφρας. Συνολικά, συλλέχθηκαν δύο δείγματα: για το πρώτο ελήφθησαν 7 δείγματα των 500g με διαφορετικές ημερομηνίες παραγωγής σε διάστημα 20 ημερών και ομογενοποιήθηκαν και για το δεύτερο ελήφθησαν 6 δείγματα των 500g με διαφορετικές ημερομηνίες παραγωγής σε διάστημα 30 ημερών και ομογενοποιήθηκαν. Προκαταρκτικές

μετρήσεις των δύο δειγμάτων έδειξαν ότι τα δείγματα ήταν παρόμοια, οπότε τα δύο δείγματα ομογενοποιήθηκαν και μελετήθηκαν ως ένα δείγμα.

Η τέφρα αυτή είναι πολύ πιο λεπτόκοκκη από την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ και έχει σκούρο γκρι χρώμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2 Ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΙΑ

3.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

3.2.1 Μέτρηση υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας, 20g δείγματος τοποθετήθηκαν σε υάλινο δοχείο και ακολούθησε ξήρανση στους 105°C. Η υγρασία του δείγματος υπολογίστηκε με ζύγιση, με βάση την απώλεια βάρους του δείγματος.

3.2.2 Μέτρηση πυκνότητας

Η μέτρηση της πυκνότητας της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο ASTM C 642-90.

3.2.3 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH της τέφρας πραγματοποιήθηκε με πεχάμετρο τύπου inolab, Terminal 740 σύμφωνα με το ISO 6588. Για τη μέτρηση της τιμής του pH των δειγμάτων προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως 20 ml απιονισμένου νερού και 1g δείγματος. Το μείγμα αναδεύτηκε για 20 λεπτά με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Έπειτα βυθίστηκε ο μετρητής στο διάλυμα και καταγράφηκε η τιμή της μέτρησης του pH και η θερμοκρασία των δειγμάτων μετά την σταθεροποίηση της ένδειξης.

3.2.4 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με ποροσίμετρο NOVA 2200e 21CFR Part 11 Compliant Version 9.02 (Surface Area and Pore Size Analyzer) (Εικόνα 3.3). Μια

μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε σε ειδική σφαιρική φιάλη και στην συνέχεια στο όργανο. Αρχικά, πριν ακολουθηθεί η διαδικασία ρόφησης/εκρόφησης N_2 , τα δείγματα απαερώνονται με τη βοήθεια του συστήματος κενού και στην συνέχεια θερμαίνονται στους $105^{\circ}C$ για μία μέρα ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια από τυχόν προσροφημένα αέρια αλλά και από την υγρασία. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στη θέση μέτρησης για να ξεκινήσει η διαδικασία μέτρησης η οποία ελέγχεται πλήρως από Η/Υ με τη χρήση ειδικού λογισμικού. Για κάθε δείγμα μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρος των πόρων.



Εικόνα 3.3 Όργανο μέτρησης Πορώδους

3.2.5 Κοκκομετρική ανάλυση με κοσκίνιση

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας έγινε με κόσκινα κατασκευασμένα από πεπλεγμένο σύρμα (DIN ISO 3310) όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Το μέγεθος των ανοιγμάτων των κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $1000\mu m$, $630\mu m$, $400\mu m$, $315\mu m$, $200\mu m$, $100\mu m$.



Εικόνα 3.4 Κόσκινα κοκκομετρίας

Χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ιπτάμενης τέφρας βάρους 200g. Τοποθετήθηκαν τα κόσκινα σε στοιβάδα πάνω στην βάση δόνησης με φθίνουσα σειρά μεγέθους σε μηχανήμα δόνησης (Εικόνα 3.5) και τροφοδοτήθηκε η τέφρα στο κόσκινο κορυφής. Πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση κάθε δείγματος για 20 min και, τέλος, μετρήθηκε η ποσότητα (σε g) της στάχτης που παρέμεινε σε κάθε κόσκινο.



Εικόνα 3.5 Διάταξη κοκκομετρικής δοκιμής

3.2.6 Κοκκομετρική ανάλυση με Laser

Για την καλύτερη ανάλυση του λεπτόκοκκου κλάσματος του δείγματος πραγματοποιήθηκε ανάλυση κοκκομετρίας με Laser στο κλάσμα κάτω από τα 100 μ m. Η μέτρηση της κοκκομετρίας με Laser έγινε σε μηχανήμα τύπου MASTERSIZER, MALVERN (Εικόνα 3.6). Για κάθε δείγμα, το κλάσμα <100 μ m, όπως προέκυψε από την κοσκίνιση, μετρήθηκε στη συνέχεια με Laser.



Εικόνα 3.6 Συσκευή ανάλυσης κοκκομετρίας με laser

3.2.7 Στοιχειακή ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF)

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence - XRF) χρησιμοποιείται ευρέως για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό στοιχειακής σύστασης σε στερεά δείγματα. Η αρχή λειτουργίας της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων Χ βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (ακτίνες Χ) καταλλήλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους

ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία (ακτίνες X) χαρακτηριστικού φάσματος για κάθε στοιχείο. Το κυριότερο πεδίο εφαρμογής της μεθόδου XRF είναι η εξέταση στερεών υλικών σε μία κλίμακα συγκεντρώσεων από 100% μέχρι 10 ppm (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Η μέτρηση έγινε σε όργανο τύπου AdnantXP, ARL (Εικόνα 3.7). Αρχικά, τοποθετήθηκε στο όργανο σε παστίλια μικρή ποσότητα (μερικά g) από το αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ και ΙΑ και προσδιορίστηκαν ποσοτικά τα περιεχόμενα στοιχεία. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα οξειδίων.



Εικόνα 3.7 Φασματομέτρο Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

3.2.8 Ορυκτολογική ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Με την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD) προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για την μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνηση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διάφορων υλικών.

Η μέτρηση στο XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).



Εικόνα 3.8 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Η μέτρηση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ και ΙΑ έγινε σε όργανο τύπου Siemens D5000 (1995) με λυχνία Cu ka_1 , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, μονοχρωμάτορα γραφίτη, λογισμικό λειτουργίας DIFRAC Plus και βάση δεδομένων Powder Diffraction File PDF-2 (Εικόνα 3.8). Για τη μέτρηση τοποθετήθηκε κατάλληλα μικρή ποσότητα (μερικά g) από κάθε δείγμα σε ειδικό υποδοχέα στο όργανο, αφού πρώτα κονιοροποιήθηκε σε γουδί, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.9. Τέλος, έγινε ανάγνωση του φάσματος που προέκυψε με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF-2 και προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση των στερεών. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ και ΙΑ στα δείγματα ακατέργαστης τέφρας, εκπλυμένης τέφρας με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, στα διαλυμένα άλατα του εκπλύματος EN 12457/2, καθώς και στην επιτυχώς σταθεροποιημένη τέφρα.



Εικόνα 3.9 Προετοιμασία δείγματος για την ανάλυση XRD

3.2.9 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η Θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TGA) χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η θερμική σταθερότητα και το ποσοστό των πτητικών συστατικών ενός υλικού, καταγράφοντας την μεταβολή της μάζας που συμβαίνει κατά την θέρμανση ενός δείγματος. Βασίζεται στη μεταβολή του βάρους που υφίσταται μία ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της. Η μεταβολή του βάρους της ουσίας είναι αποτέλεσμα της θερμικής διάσπασής της (φυσική ή χημική διεργασία). Τα πτητικά προϊόντα διάσπασης απάγονται κατάλληλα μέσω ενός αδρανούς συνήθως φέροντος αερίου που ρέει συνεχώς στο χώρο θερμικής κατεργασίας της ουσίας πάνω από την ουσία με σταθερή ροή (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2000).

Στη Θερμοβαρυμετρία η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγόμενων προϊόντων. Η ατμόσφαιρα αυτή μπορεί να είναι οξειδωτική π.χ. O_2 , αέρας, ή αναγωγική π.χ. He, Ar, N_2 . Τα εμπορικά όργανα θερμικής ανάλυσης αποτελούνται από (1) ένα ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, (2) το φούρνο, (3) μια πηγή ενός φέροντος αερίου που να δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα πάνω από το δείγμα (ή μερικές φορές να αντιδρά με το δείγμα π.χ. οξειδωτική), (4) έναν μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του αναλυτικού οργάνου και επεξεργασία των μετρήσεων και μια οθόνη ή καταγραφέα παρουσίασης των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, στο ανωτέρω σύστημα ενσωματώνεται ένα σύστημα βαλβίδων εναλλαγής του φέροντος αερίου για εφαρμογές όπου το φέρον αέριο πρέπει να αλλάζει κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2000).

Οι ποιοτικές αναλύσεις στη θερμοβαρυμετρία λαμβάνουν υπόψη τόσο τις θερμοκρασίες που επισυμβαίνουν οι θερμικές μεταβολές, που αφορούν απώλεια βάρους, όσο και τα θερμοκρασιακά εύρη των μεταβολών αυτών. Οι ποσοτικές μετρήσεις λαμβάνουν υπόψη τις απώλειες μαζών στις αντίστοιχες θερμοκρασιακές περιοχές. Οι θερμοβαρυμετρικές μέθοδοι περιορίζονται σε παρακολούθηση φαινομένων αποσύνθεσης και οξείδωσης που έχουν σαν συνέπεια μεταβολές της μάζας του δείγματος. Επίσης, εφαρμόζονται σε περιπτώσεις εξάχνωσης, εξάτμισης και εκρόφησης αερίων συστατικών από δείγματα (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2000).

Επιπλέον, η διαφορική θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTG) βασίζεται στο γεγονός ότι η διαφορική καμπύλη της TGA δύναται να δώσει πληροφορίες που δεν είναι ορατές σε ένα TGA γράφημα και που θα ήταν αρκετά σημαντικές για την ερμηνεία της μέτρησης. Αναπτύχθηκε από την ανάγκη να γίνονται πιο διακριτές οι μεταβολές σε σημεία που η TGA αδυνατεί να ανιχνεύσει. Η μέθοδος δεν παρουσιάζει διαφορές ως προς την TGA μόνο που η επεξεργασία του σήματος είναι τέτοια που το γράφημα να δίνεται με τη μορφή dm/dT ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος. Τα πλέον σύγχρονα αναλυτικά όργανα DTA έχουν τη δυνατότητα να παρουσιάζουν ταυτόχρονα και τις δύο καμπύλες κατά τη διάρκεια της μέτρησης (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2000).

Η μέτρηση των δειγμάτων ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ και ιπτάμενης τέφρας ΙΑ έγινε σε όργανο τύπου Mettler Toledo TGA/STDA 851C (Εικόνα 3.10). Τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα ιπτάμενης τέφρας στο όργανο και λήφθηκε το γράφημα TG καθώς και το γράφημα της πρώτης παραγώγου DTG.



Εικόνα 3.10 Όργανο θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (TGA)

3.2.10 Ανάλυση μορφολογίας με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) χρησιμοποιεί μια ακτίνα υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων για να παραγάγει ποικίλα σήματα στην επιφάνεια των στερεών δειγμάτων. Τα σήματα που προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων – δειγμάτων αποκαλύπτουν τις πληροφορίες για το δείγμα συμπεριλαμβανομένης της εξωτερικής μορφολογίας και της χημικής σύνθεσης του δείγματος.

Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε όργανο τύπου QUANTA 200 συζευγμένο με στοιχειακό μικροαναλυτή (EDAX) (Εικόνα 3.11). Μορφολογική ανάλυση SEM πραγματοποιήθηκε για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ και ΙΑ στα δείγματα ακατέργαστης τέφρας, εκπλυμένης τέφρας με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και επεξεργασμένης τέφρας. Πραγματοποιήθηκε μορφολογική ανάλυση σε διάφορες μεγεθύνσεις καθώς και στοιχειακή ανάλυση σε επιλεγμένες περιοχές του δείγματος.



Εικόνα 3.11 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

3.3 Δοκιμή έκπλυσης

Για τον έλεγχο της έκπλυσης των στερεών δειγμάτων υπτάμενης τέφρας, πριν και μετά την επεξεργασία, χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος έκπλυσης EN 12457/2. Η μέθοδος αναφέρεται ως δοκιμή συμμόρφωσης για κοκκώδη στερεά και λάσπες και συνήθως εφαρμόζεται για τον χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων με βάση την απόφαση 2003/33/ΕΚ.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ δείγματος και απιονισμένο νερό προστίθενται σε φιάλες πολυπροπυλενίου του 1 l ώστε η αναλογία υγρού προς στερεό να είναι $10 \text{ l/kg} \pm 2\%$. Ακολουθεί περιστροφική ανάδευση για $24 \text{ h} \pm 0.5 \text{ h}$ στα 10 rpm και στο τέλος τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για $15 \text{ min} \pm 5 \text{ min}$. Στη συνέχεια το μίγμα υγρού/στερεού διηθείται με ηθμό 0.45 μm και αμέσως μετά μετράται το pH και η αγωγιμότητα του διηθήματος (υγρό έκπλυσης).

Για τη δοκιμή έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή περιστροφικής ανάδευσης τύπου ROTAX 6.8, VELP SCIENTIFICA (Εικόνα 3.12). Αμέσως μετά το τεστ έκπλυσης ακολουθεί διήθηση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.13. Για τη διήθηση χρησιμοποιείται φιάλη διηθήσεως με κενό ή φιάλη Büchner, η οποία είναι κωνική φιάλη που επιτρέπει την δημιουργία κενού στο εσωτερικό της. Η φιάλη συνδυάζεται με χωνί διήθησης ή χωνί Büchner με το οποίο μπορεί να διαχωριστεί το υγρό από το ίζημα ενός διαλύματος. Το χωνί διήθησης προσαρμόζεται στο λαιμό της φιάλης με την βοήθεια ελαστικών δακτυλίων που στεγανοποιούν την φιάλη και επιτρέπουν την διατήρηση του κενού. Στη συνέχεια, μετράται ο όγκος, το pH, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητα του εκπλύματος (Εικόνα 3.14). Τέλος, το έκπλυμα χωρίζεται σε επιμέρους δείγματα ώστε αυτά να χρησιμοποιηθούν για τις περαιτέρω αναλύσεις (μέτρηση Ολικών Διαλυμένων Στερεών – TDS, μέτρηση Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα – DOC, μέτρηση συγκέντρωσης μετάλλων με ICP-OES και ICP-MS, μέτρηση συγκέντρωσης ιόντων με ιοντική χρωματογραφία).



Εικόνα 3.12 Συσκευή ανάδευσης για τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2



Εικόνα 3.13 Διάταξη διήθησης: φιάλη Büchner με προσαρμοσμένο χωνί Büchner



Εικόνα 3.14 Μέτρηση pH και αγωγιμότητας εκπλυμάτων

3.4 Ανάλυση εκπλυμάτων

3.4.1 Μέτρηση Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS)

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση των Ολικών Διαλυμένων Στερεών (Total Dissolved Solids – TDS) των εκπλυμάτων που προέκυψαν από την δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2. Για τη μέτρηση των TDS τοποθετούνται 50ml εκπλύματος σε προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα και στη συνέχεια σε υδατόλουτρο (95°C) για περίπου 1 ώρα ώστε να εξατμιστεί σχεδόν όλη η ποσότητα του νερού. Η κάψα τοποθετείται σε πυριαντήριο (105°C) μέχρι σταθερού βάρους και αφού κρυώσει μέσα σε ξηραντήρα ξαναζυγίζεται. Τα διαλυμένα άλατα που μένουν ως στερεό υπόλειμμα στην κάψα παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.15. Η διαφορά στο βάρος της κάψας αντιστοιχεί στα TDS ανά 50ml διαλύματος. Στη συνέχεια μετατρέπεται η μέτρηση των TDS σε mg/kg τέφρας.



Εικόνα 3.15 Διαλυμένα Στερεά (TDS)

3.4.2 Μέτρηση Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC)

Για τη μέτρηση του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (Dissolved Organic Carbon – DOC) των εκπλυμάτων χρησιμοποιήθηκε όργανο τύπου TOC-V CSH (Total Organic Carbon Analyzer, SHIMADZU) (Εικόνα 3.16). Η συσκευή αυτή λειτουργεί με την αρχή της καταλυτικής οξείδωσης του δείγματος και μετατροπής του περιεχόμενου άνθρακα σε CO₂, το οποίο ανιχνεύεται με την μέθοδο μη διασπειρώμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR). Ο Ανόργανος Άνθρακας (IC) υπολογίζεται σε αρχικό στάδιο της μέτρησης χρησιμοποιώντας οξύ το οποίο τον μετατρέπει σε αέριο CO₂. Η αφαίρεση του Ανόργανου Άνθρακα από τον Ολικό Άνθρακα δίνει τον Ολικό Οργανικό Άνθρακα (TOC).



Εικόνα 3.16 Όργανο μέτρησης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

3.4.3 Μέτρηση ιόντων στο έκπλυμα με Ιοντική Χρωματογραφία (IC)

Το δείγμα εισάγεται στη συσκευή της ιοντικής χρωματογραφίας (Ion Chromatography – IC) με σύριγγα και στη συνέχεια διέρχεται από κατάλληλα κατασκευασμένη στήλη χρωματογραφίας η οποία διαχωρίζει τα ιόντα του δείγματος καθώς περνάει μέσα από αυτήν. Τα ιόντα ανιχνεύονται στην έξοδο της στήλης από αγωγιμομετρικό ανιχνευτή. Η λειτουργία του βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας που προκαλείται από τη διέλευση των ιόντων μέσα στο κελί του ανιχνευτή. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων που ανιχνεύονται με το σύστημα αυτό είναι της τάξης των $\mu\text{g/l}$. Η μέτρηση των ανιόντων και κατιόντων στο έκπλυμα έγινε σε αναλυτή ιοντικής χρωματογραφίας μοντέλου BioLC της Dionex (2001) με στήλες Ion Pac CS12A και Ion Pac AS14 (Εικόνα 3.17).



Εικόνα 3.17 Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας

3.4.4 Μέτρηση μετάλλων με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy – ICP-AES) είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό στοιχείων σε υγρά δείγματα. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ταχύτατη ανάλυση των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όρια ανίχνευσης 1-100ppb και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης έως και 48 στοιχείων. Ένα αδρανές αέριο, αργό, περνά από ένα χώρο όπου υπάρχει ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα του αργού ιονίζονται και λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας που επικρατεί στον χώρο αυτό αναπτύσσονται με την τριβή υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 10000K (πλάσμα). Το δείγμα σε μορφή διαλύματος εισέρχεται μέσω ενός εκνεφωτή στο πλάσμα, όπου με τις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούν ιονίζονται τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού συστήματος, σχηματίζοντας ως επί το πλείστον ιόντα απλού φορτίου, αφού προηγηθούν οι διαδικασίες της εξάτμισης, διάστασης και διεγερσης (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Πιο αναλυτικά, το πλάσμα δημιουργείται μέσα στον πυρσό ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου, συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο αργό περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό χαλαζιακό σωλήνα και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης σχηματισθούν τα πρώτα ηλεκτρόνια. Αυτός ο ιονισμός του αργού συνεχίζεται με μια αλυσιδωτή αντίδραση για το σχηματισμό «πλάσματος», που αποτελείται από ηλεκτρόνια και ιόντα αργού. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται εκκένωση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και σχηματίζεται ένα ελλειψοειδές μαγνητικό πεδίο. Το δείγμα εισέρχεται με τη βοήθεια ενός εκνεφωτή σε μορφή αεροζόλ από τον εσωτερικό σωλήνα κατά μήκος του άξονα του πλάσματος και ιονίζεται κατά την επαφή του με το πλάσμα. Μόνο το 3% του δείγματος περνά από τον εκνεφωτή στο πλάσμα, ενώ το άλλο συλλέγεται σε μία παγίδα. Στον εξωτερικό σωλήνα του πυρσού περνά αέριο αργό ή άζωτο για την ψύξη των τοιχωμάτων των σωλήνων και τη σταθεροποίηση του πλάσματος. Με την επιλογή της κατάλληλης ραδιοσυχνότητας σχηματίζεται η κατάλληλη γεωμετρία φλόγας, όπου το δείγμα περνάει ανάμεσα από τις δύο θερμές περιοχές της φλόγας, έτσι ώστε το ICP να είναι μία αποτελεσματική πηγή δημιουργίας ιόντων. Οι εκπεμπόμενες από το πλάσμα ακτινοβολίες εισέρχονται σε ένα κλειστό θάλαμο όπου υπάρχει φράγμα περίθλασης που διαχωρίζει τις διάφορες ακτινοβολίες και αφήνει να περάσει μόνο από μία πολύ μικρή σχισμή η μία ή η άλλη μονοχρωματική ακτινοβολία, που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος του συγκεκριμένου στοιχείου (μονοχρωμάτορας). Πίσω ακριβώς από τη σχισμή υπάρχει ο ανιχνευτής που μετατρέπει την ακτινοβολία σε ρεύμα. Με τη βοήθεια ενός H/Y, που είναι συνδεδεμένος στην έξοδο του ανιχνευτή, γίνεται ένας μεγάλος αριθμός διαδικασιών, όπως ο χειρισμός του οργάνου, η επιλογή των συνθηκών για καλύτερη ευαισθησία, η επιλογή κατάλληλου μήκους κύματος, η βαθμονόμηση του οργάνου, η απεικόνιση και αποθήκευση των φασμάτων κλπ. (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται σάρωση της φασματικής περιοχής από 175-780 nm και τα μήκη κύματος όπου λαμβάνονται παλμοί, εντάσεως τουλάχιστον τριπλάσιας του υποστρώματος, συγκρίνονται με τις κυριότερες φασματικές γραμμές

στοιχείων και ιόντων για ICP με φέρον αέριο αργό που υπάρχουν στη βιβλιοθήκη του λογισμικού. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός στοιχείου μετρούνται στο βέλτιστο μήκος κύματος, που προέκυψε από τη διαδικασία που προαναφέρθηκε, οι παλμοί του δείγματος για έναν ορισμένο χρόνο ολοκλήρωσης και χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς παλμών έναντι της συγκέντρωσης του στοιχείου σε πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης όπως και το δείγμα, προκύπτει η συγκέντρωση του στοιχείου στο άγνωστο δείγμα (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Η παρουσία άλλων στοιχείων στο δείγμα έχει ως συνέπεια την εμφάνιση παρεμβολών, οι οποίες στη μέθοδο ICP-AES διακρίνονται κυρίως σε (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006):

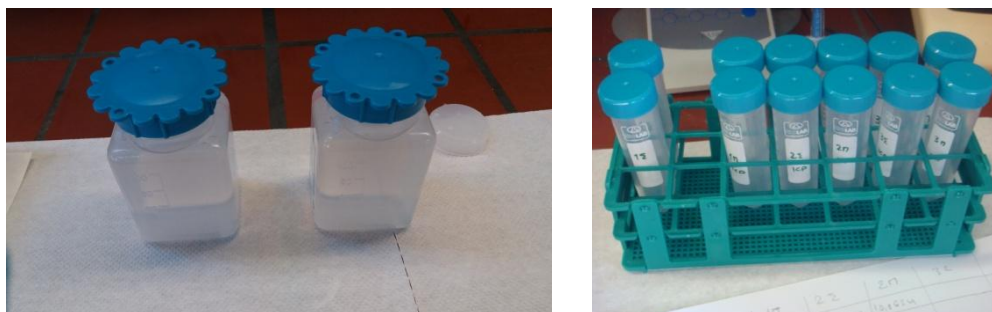
- **Φασματικές παρεμβολές** (spectral interferences): Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας στην τεχνική ICP-AES εμφανίζονται πολλές φασματικές γραμμές για τα στοιχεία που διεγείρονται και ιδιαίτερα για τα στοιχεία μετάπτωσης, προκαλώντας πολλές φασματικές παρεμβολές. Οι φασματικές παρεμβολές μπορούν να μειωθούν με τη χρήση ενός μονοχρωμάτορα με μεγάλη διαχωριστική ικανότητα. Σε περίπτωση φασματικής παρεμβολής >5% επιλέγεται μια άλλη φασματική γραμμή για το στοιχείο που πρόκειται να αναλυθεί.
- **Παρεμβολές μητρών** (matrix interferences): Οι παρεμβολές λόγω μήτρας μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό ιξώδες των διαλυμάτων δείγματος και πρότυπου και αναιρούνται με τη χρήση μιας περισταλτικής αντλίας, πετυχαίνοντας έτσι σταθερή ροή εισαγωγής των διαλυμάτων στο πλάσμα.
- **Παρεμβολές λόγω του υποστρώματος** (background interferences): Για τη διαπίστωση και αναίρεση των παρεμβολών λόγω υποστρώματος σαρώνεται πρώτα η περιοχή μηκών κύματος που ενδιαφέρει με τη βοήθεια του τυφλού διαλύματος, που έχει την ίδια σύσταση με το προς εξέταση δείγμα, και κατόπιν επαναλαμβάνεται η διαδικασία με το δείγμα, οπότε για την ποσοτική μέτρηση λαμβάνεται υπόψη η διαφορά των παλμών δείγματος προς τυφλού για το συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος που έχει προκαθοριστεί.



Εικόνα 3.18 Φασματόμετρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES)

Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε φασματόμετρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα τύπου Optima 7000 DV, PERKIN ELMER (Εικόνα 3.18). Όλα τα εκπλύματα που προέκυψαν από την δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-AES για

τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε επιλεγμένα μέταλλα (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) βάσει των κριτηρίων της Απόφασης του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου 2003/33/ΕΚ. Τα ίδια στοιχεία μετρήθηκαν και για όλα τα υγρά απόβλητα που προέκυψαν από τις μεθόδους επεξεργασίας. Για το σκοπό αυτό, προετοιμάστηκαν κατάλληλα πρότυπα διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις για κάθε στοιχείο, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου καθώς και για τον έλεγχο των μετρήσεων. Τα προς μέτρηση δείγματα (Εικόνα 3.19) μετά από προσθήκη νιτρικού οξέος 3% διατηρήθηκαν στο ψυγείο και αραιώθηκαν κατάλληλα, όποτε κρίθηκε απαραίτητο, για τη μέτρηση ορισμένων στοιχείων.



Εικόνα 3.19 Φύλαξη των υγρών δειγμάτων σε πλαστικά μπουκάλια

3.4.5 Μέτρηση μετάλλων με φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια ταχύτατη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό περισσότερων από 75 στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όρια ανίχνευσης 0.01-0.1 ppb για απλά υδατικά διαλύματα και 1 ppb για σύνθετα δείγματα. Έχει δηλαδή όρια ανίχνευσης 100-1000 φορές χαμηλότερα από την ICP-AES. Στην τεχνική ICP-MS η διέγερση του διαλυμένου δείγματος γίνεται με πλάσμα αργού, παρόμοια με την τεχνική ICP-AES, αλλά ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα, γίνεται με φασματόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z) (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Πιο αναλυτικά, το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας σε μορφή διαλύματος μέσω ενός εκνεφωτή σε ένα πλάσμα αργού στο οποίο ο πυρσός είναι οριζόντιας αξονικής διάταξης, όπου λόγω ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου αναπτύσσονται τα ιονιζόμενα άτομα αργού με την τριβή πολύ υψηλής θερμοκρασίας. Σε αυτές τις συνθήκες ιονίζονται τα περισσότερα άτομα των στοιχείων και δημιουργούνται ιόντα, ως επί το πλείστον απλού φορτίου, τα οποία κατευθύνονται μέσω ενός μεταλλικού κώνου από καθαρό νικέλιο, που έχει μια οπή διαμέτρου περίπου 1mm, στο σύστημα διασύνδεσης (Interface). Αυτό αποτελεί το πιο δύσκολο τεχνολογικό πρόβλημα του συστήματος, διότι πρέπει να δημιουργηθούν σταδιακά οι κατάλληλες συνθήκες ψύξης και κενού για το φασματόμετρο μάζας που ακολουθεί. Το Interface διαθέτει και έναν δεύτερο μεταλλικό κώνο από ανοξείδωτο χάλυβα με οπή περίπου 1mm (Skimmer) και μεταξύ των δύο αυτών κώνων που ψύχονται με νερό δημιουργείται με μια μηχανική αντλία κενό 1 Torr και το θερμό πλάσμα ψύχεται σε κανονικές συνθήκες. Μέσω του δεύτερου κώνου, ο οποίος ονομάζεται αποκορυφωτής (Skimmer) γίνεται το ξάφρισμα δηλαδή η μεταφορά ενός μόνο

κλάσματος αερίου της περιοχής αυτής προς το σύστημα υψηλού κενού. Εδώ επιτυγχάνεται περαιτέρω μείωση της πίεσης στα 10-5 Torr με αντλίες διάχυσης. Με τη βοήθεια ηλίου ψύχεται το ειδικό αυτό σύστημα κενού, οπότε τα άτομα που δεν έχουν ιονισθεί στο πλάσμα, ψύχονται απότομα στους 4K, υγροποιούνται και απομακρύνονται. Τα ιόντα που είναι φορτισμένα σωματίδια δεν υγροποιούνται και οδεύουν προς το τετραπολικό φίλτρο μάζας όπου και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο. Η ανίχνευση των ιόντων επιτυγχάνεται με έναν ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (CEM, channel electron multiplier), όπου μόλις πέσει ένα ιόν στον CEM προκαλεί ένα πλήθος ηλεκτρονίων που δημιουργούν ηλεκτρικούς παλμούς και μετρούνται μέσω του Η/Υ του συστήματος (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Στα φάσματα που λαμβάνονται με την ICP-MS υπάρχουν διάφορες παρεμβολές και εμφανίζονται στην ίδια μάζα/φορτίο ενός ισότοπου άλλα στοιχεία από το δείγμα, από το διαλύτη, από το αργό του πλάσματος κλπ., έτσι ώστε να λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις για ένα ισότοπο ενός στοιχείου και επομένως λανθασμένα αποτελέσματα ως προς την πραγματική συγκέντρωση του στοιχείου. Γενικά, όμως, τα φάσματα μάζας των στοιχείων είναι απλούστερα από τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής και έχουν λιγότερες παρεμβολές (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).



Εικόνα 3.20 Φασματόμετρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Με την τεχνική ICP-MS μετρήθηκαν επιλεγμένα στοιχεία των εκπλυμάτων που προέκυψαν από την δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, κυρίως όσα δεν ήταν δυνατό να μετρηθούν με ICP-AES λόγω πολύ χαμηλής συγκέντρωσης. Για το σκοπό αυτό, προετοιμάστηκαν κατάλληλα πρότυπα διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις για κάθε στοιχείο, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου καθώς και για τον έλεγχο των μετρήσεων. Η μέτρηση έγινε σε φασματόμετρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα τύπου 7700 series, Agilent Technologies (Εικόνα 3.20).

3.5 Μέθοδοι επεξεργασίας τέφρας ΑΣΑ

Δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό: η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (phosphoric acid stabilization) και η έκπλυση με νερό (water washing). Προς απλοποίηση, τα σύμβολα του Πίνακα 3.2 χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να περιγράψουν κάθε μέθοδο που εξετάστηκε πειραματικά.

Πίνακας 3.2 Σύμβολα για τις μεθόδους επεξεργασίας που μελετήθηκαν πειραματικά

| Σύμβολο | Περιγραφή μεθόδου επεξεργασίας | Μεταβλητές Μεθόδου επεξεργασίας |
|----------------|--|---|
| S_x | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ με αναλογία x φωσφορικό οξύ/τέφρα (w/w) | S_7, S_{10} |
| W_y | Έκπλυση (Washing) με νερό και y ml HNO_3 | W_0, W_8, W_9 |
| $W_y S_x$ | Έκπλυση ακολουθούμενη από Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ | $W_0 S_{10}, W_8 S_{10}, W_9 S_{10}, W_8 S_7$ |
| $W_y + S_x$ | Ταυτόχρονη Έκπλυση και Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ | $W_0 + S_{10}$ |
| $S_x W_y$ | Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από Έκπλυση | $S_7 W_0, S_{10} W_0$ |
| $S_{Na_x} W_y$ | Σταθεροποίηση με $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ακολουθούμενη από Έκπλυση | $S_{Na7} W_0$ |

3.5.1 Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (S_x)

Η μέθοδος επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας, η οποία μελετήθηκε για τη σταθεροποίηση των μετάλλων, είναι η χημική σταθεροποίηση με χρήση φωσφορικών ιόντων. Για την επιλογή των διαφόρων παραμέτρων της μεθόδου σταθεροποίησης που εξετάστηκε στη συνέχεια πειραματικά, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές και μετρήσεις. Στις δοκιμές αυτές μελετήθηκαν οι λειτουργικές παράμετροι της διαδικασίας σταθεροποίησης, όπως η διάταξη ανάμιξης, οι αναλογίες των αντιδραστηρίων, η αναλογία νερού και ο χρόνος ανάμιξης. Κατά τον σχεδιασμό των προκαταρκτικών πειραμάτων, μελετήθηκε εκτενώς η βιβλιογραφία (βλ. παράγραφο 2.5.9) σχετικά με τις συνήθεις πρακτικές αλλά και παραλλαγές της μεθόδου προς βελτίωση των αποτελεσμάτων. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στον σχεδιασμό και στην κατασκευή του συστήματος σταθεροποίησης.

Για τα προκαταρκτικά πειράματα χημικής σταθεροποίησης επιλέχθηκαν τέσσερις διαφορετικές αναλογίες φωσφορικού οξέος προς τέφρα 6%, 8%, 10% και 12%. Χρησιμοποιήθηκε φωσφορικό οξύ 85% (w/w) ($d=1.71g/cm^3$). Το φωσφορικό οξύ, μια ποσότητα νερού απαραίτητη για την επιτυχή ανάδευση ($L/S=0.7$ l/kg) και η ιπτάμενη τέφρα (150g) αναμίχθηκαν σε συσκευή ανάδευσης στα 700 rpm για 15 min (Εικόνα 3.21). Πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις της πειραματικής διαδικασίας για κάθε αναλογία. Η επεξεργασμένη τέφρα ξηραίνεται και στη συνέχεια πραγματοποιείται δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και ανάλυση των εκπλυμάτων (μέτρηση επιλεγμένων μετάλλων), ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας.

Με βάση τα αποτελέσματα εκπλυσιμότητας των προκαταρκτικών πειραμάτων επιλέχθηκε, για τα τελικά πειράματα η αναλογία φωσφορικού οξέος προς τέφρα 10% (S_{10}). Στη συνέχεια με βάση τα συνολικά αποτελέσματα επιλέχθηκε επιπλέον η αναλογία 7% (S_7). Για κάθε αναλογία πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις. Κατά τα υπόλοιπα η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ακριβώς η ίδια με αυτή των προκαταρκτικών πειραμάτων.



Εικόνα 3.21 Διάταξη ανάμιξης για τη χημική σταθεροποίηση

3.5.2 Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ (W_v)

Η μέθοδος επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας, η οποία μελετήθηκε για την απομάκρυνση των ευδιάλυτων αλάτων, είναι η έκπλυση με νερό (Water Washing). Κατά τις προκαταρκτικές δοκιμές μελετήθηκαν οι δύο βασικές παράμετροι της διεργασίας: η αναλογία υγρού προς στερεό (Liquid to Solid ratio, L/S) και ο χρόνος ανάμιξης. Κατά το σχεδιασμό των προκαταρκτικών πειραμάτων, μελετήθηκε εκτενώς η σχετική βιβλιογραφία (βλ. παράγραφο 2.5.10).

Στα προκαταρκτικά πειράματα, 150g ιπτάμενης τέφρας εκπλύθηκαν με νερό σε τρεις διαφορετικές αναλογίες υγρού προς στερεό (L/S), 2, 4, 6 l/kg. Η αναλογία 2 l/kg επιλέχθηκε σύμφωνα με τις σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας, όπου εξετάζονται από 2 l/kg μέχρι και πολύ υψηλές τιμές π.χ. 300 l/kg (βλ. παράγραφο 2.5.10 και 2.5.10.1). Οι αναλογίες 4 και 6 l/kg εξετάστηκαν με σκοπό την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων έκπλυσης. Σε κάθε περίπτωση, ο στόχος της διερεύνησης είναι τα καλύτερα αποτελέσματα έκπλυσης σε συνδυασμό με τη μικρότερη δυνατή ποσότητα παραγόμενου υγρού αποβλήτου. Η τέφρα και το νερό για κάθε μία αναλογία αναδεύτηκαν για 15, 30, 60 min και στη συνέχεια κάθε ένα από τα 9 μίγματα διηθήθηκε σε φιάλη κενού και χωνί Büchner. Κατά τη διήθηση μία μικρή επιπλέον ποσότητα νερού χρησιμοποιήθηκε (L/S=0.3 l/kg) με αποτέλεσμα ο συνολικός λόγος L/S να είναι πλέον 2.3, 4.3, 6.3 l/kg. Το pH, η αγωγιμότητα και η θερμοκρασία του διηθήματος (υγρό απόβλητο) μετρήθηκαν αμέσως μετά τη διήθηση. Τα TDS του διηθήματος μετρήθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 3.4.1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων, χρόνος ανάδευσης 15min και αναλογία υγρού προς στερεό 2 l/kg, αποδείχτηκε ότι οδηγούν σε ικανοποιητική απομάκρυνση των εύκολα διαλυτών αλάτων από την τέφρα.

Υπό αυτές τις συνθήκες, η τεχνική της έκπλυσης με νερό μελετήθηκε επιπλέον με την προσθήκη νιτρικού οξέος για τη ρύθμιση του pH του μίγματος. Ο σκοπός της ρύθμισης του

pH με τη χρήση νιτρικού οξέος είναι η βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου που παράγεται κατά τη διεργασία της έκπλυσης.

Για την επιλογή της ποσότητας νιτρικού που χρησιμοποιήθηκε στα τελικά πειράματα, προηγήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές. Σε αυτές, 15g ιπτάμενης τέφρας αναμίχθηκαν με 30ml νερού ($L/S=2l/kg$) και το διάλυμα αναδεύτηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα. Κατά την ανάδευση μικρές δόσεις (0.1ml) HNO_3 ($d=1.41g/cm^3$) προστέθηκαν στο μίγμα με ταυτόχρονη μέτρηση του pH. Με βάση τα αποτελέσματα επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν τα τελικά πειράματα έκπλυσης με τη χρήση 8ml (W_8) και 9ml (W_9) HNO_3 ανά 150g ιπτάμενης τέφρας (raw ash) μέχρι τη σταθεροποίηση του pH με ανάδευση 30min.

Πιο αναλυτικά, 150g τέφρας αναδεύονται με 300ml νερό ($L/S=2 l/kg$) ενώ προστίθενται 8ml HNO_3 (W_8). Το μίγμα αναδεύεται για 30min και παράλληλα μετράται το pH. Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται με 9ml HNO_3 (W_9). Σε τρίτο πείραμα πραγματοποιείται απλή έκπλυση με νερό (W_0) με $L/S=2 l/kg$, χωρίς τη χρήση νιτρικού οξέος. Για κάθε μέθοδο πραγματοποιούνται δύο επαναλήψεις. Με διήθηση διαχωρίζεται το στερεό υπόλειμμα (εκπλυμένη τέφρα) από το διήθημα (υγρό απόβλητο διεργασίας). Κατά τη διήθηση μία μικρή επιπλέον ποσότητα νερού χρησιμοποιήθηκε ($L/S=0.5 l/kg$) με αποτέλεσμα ο συνολικός λόγος L/S να είναι πλέον 2.5 l/kg . Ακολούθησε ανάλυση του υγρού αποβλήτου, ενώ η εκπλυμένη τέφρα ξηραίνεται και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, τη χημική σταθεροποίηση.

3.5.3 Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_yS_x)

Ένας συνδυασμός της έκπλυσης με νερό και της σταθεροποίησης με φωσφορικό οξύ μελετήθηκε για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων ώστε η ιπτάμενη τέφρα να συμμορφώνεται με τα όρια της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της έκπλυσης με νερό και νιτρικό οξύ ακολουθούμενη από χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 10% (w/w ως προς την αρχική τέφρα). Αρχικά, η τέφρα (150 g) εκπλένεται με νερό όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο για τις μεθόδους W_0 , W_8 και W_9 και στη συνέχεια ξηραίνεται και χρησιμοποιείται για το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, τη σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ. Το φωσφορικό οξύ (10% w/w ως προς την αρχική τέφρα), μία ποσότητα νερού ($L/S=0.7 l/kg$ τέφρας) και η πλυμένη τέφρα (όλη η ποσότητα ξηρής τέφρας που προκύπτει από το πλύσιμο 150g αρχικής τέφρας) αναδεύονται για 15min στα 400rpm. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για την πλυμένη τέφρα της μεθόδου W_8 αλλά με φωσφορικό οξύ 7% (w/w ως προς την αρχική τέφρα). Τα τελικά επεξεργασμένα δείγματα, W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} and W_8S_7 , ξηραίνονται πριν ελεγχθούν ως προς την εκπλυσιμότητά τους με τη δοκιμή EN 12457/2.

3.5.4 Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_y+S_x)

Ένας επιπλέον συνδυασμός των δύο μεθόδων εξετάστηκε, κατά τον οποίο η έκπλυση και η χημική σταθεροποίηση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα σε ένα βήμα. Για τη μέθοδο αυτή, η οποία ονομάζεται W_0+S_{10} , νερό και φωσφορικό οξύ (10% w/w ως προς την αρχική τέφρα) αναμιγνύονται και στη συνέχεια προστίθεται η τέφρα (150g) και το μίγμα αναδεύεται στα 400rpm για 15min. Το νερό χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία $L/S=2 l/kg$ τέφρας, δηλαδή ακριβώς ίδια με την αναλογία που χρησιμοποιήθηκε κατά τις μεθόδους έκπλυσης με νερό (W_0 , W_8 , W_9). Δεν χρησιμοποιήθηκε επιπλέον νερό για τη χημική σταθεροποίηση, καθώς

αυτή η ποσότητα είναι επαρκής για την ανάδευση. Το στερεό υπόλειμμα διαχωρίζεται με διήθηση κατά την οποία μία μικρή επιπλέον ποσότητα νερού χρησιμοποιείται ($L/S=0.5$ l/kg) με αποτέλεσμα ο συνολικός λόγος L/S να είναι πλέον 2.5 l/kg. Ακολουθεί ανάλυση του υγρού αποβλήτου (διήθημα), ενώ η εκπλυμένη τέφρα ξηραίνεται και στη συνέχεια εξετάζεται ως προς την εκπλυσιμότητά της με τη δοκιμή EN 12457/2.

3.5.5 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση (S_xW_y)

Μια διαφορετική σειρά ανάμιξης νερού, φωσφορικού οξέος και τέφρας εξετάστηκε με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας της επεξεργασμένης τέφρας και του υγρού αποβλήτου. Για τη μέθοδο αυτή, η οποία ονομάζεται $S_{10}W_0$, χρησιμοποιείται ποσότητα τέφρας, λόγος υγρού προς στερεό L/S και αναλογία φωσφορικού οξέος προς τέφρα, ακριβώς ίδια με της μεθόδου W_0+S_{10} . Κατά το πρώτο βήμα της μεθόδου $S_{10}W_0$, φωσφορικό οξύ (10%), μία μικρή ποσότητα νερού ($L/S=0.7$ l/kg) και τέφρα (150g) αναδεύονται για 15min στα 400rpm. Στη συνέχεια, προστίθεται επιπλέον νερό, ώστε ο συνολικός λόγος υγρού προς στερεό $L/S=2$ l/kg, και το μίγμα αναδεύεται για επιπλέον 15min. Κατά το πρώτο βήμα, πραγματοποιείται η χημική σταθεροποίηση, ακολουθούμενη από την έκπλυση με νερό κατά το δεύτερο βήμα. Το στερεό υπόλειμμα διαχωρίζεται με διήθηση κατά την οποία μία μικρή επιπλέον ποσότητα νερού χρησιμοποιείται ($L/S=0.5$ l/kg) με αποτέλεσμα ο συνολικός λόγος L/S να είναι πλέον 2.5 l/kg. Ακολουθεί ανάλυση του υγρού αποβλήτου (διήθημα), ενώ η εκπλυμένη τέφρα ξηραίνεται και στη συνέχεια εξετάζεται ως προς την εκπλυσιμότητά της με τη δοκιμή EN 12457/2.

Με στόχο τη βελτίωση της παραπάνω μεθόδου, δύο τροποποιήσεις εξετάστηκαν. Στην πρώτη τροποποίηση (S_7W_0), χρησιμοποιήθηκε ένας διαφορετικός λόγος φωσφορικού οξέος προς τέφρα, 7% αντί για 10%, και στη δεύτερη τροποποίηση ($S_{Na7}W_0$), χρησιμοποιήθηκε μία διαφορετική πηγή φωσφορικών ιόντων, το δισόξινο φωσφορικό νάτριο ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) αντί του φωσφορικού οξέος. Μια κατάλληλη ποσότητα $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ χρησιμοποιήθηκε ώστε η ποσότητα ιόντων PO_4^{3-} να είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο S_7W_0 . Το δισόξινο φωσφορικό νάτριο αναμένεται να οδηγήσει σε πιο αλκαλικό έκπλυμα με προσδοκώμενο αποτέλεσμα τη βελτίωση της εκπλυσιμότητας των μετάλλων. Επιπλέον, για μια εφαρμογή βιομηχανικής κλίμακας, είναι πολύ πιο εύκολη η διαχείριση και αποθήκευση της σκόνης δισόξινου φωσφορικού νατρίου έναντι του φωσφορικού οξέος.

Οι λόγοι που οδήγησαν στην πειραματική μελέτη των μεθόδων W_y+S_x και S_xW_y αναλύονται στη συνέχεια. Σε αρκετές μελέτες (Derie, 1996; Iretskaya et al., 1999; Nzihou and Sharrock, 2002; Aubert et al., 2006) προτείνεται η έκπλυση με νερό ως προεπεξεργασία, ακολουθούμενη από χημική σταθεροποίηση και τέλος θερμική επεξεργασία, χωρίς όμως να δίνονται στοιχεία για το υγρό απόβλητο που προκύπτει από την έκπλυση με το νερό. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής για τη μέθοδο της έκπλυσης με νερό ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας έδειξαν ότι το παραγόμενο υγρό απόβλητο περιέχει μεγάλη ποσότητα Pb αλλά και άλλων τοξικών μετάλλων. Με αυτό το δεδομένο, προέκυψε η σκέψη η έκπλυση με νερό να γίνει μαζί με τη χημική σταθεροποίηση ή μετά από αυτή, ώστε να μειωθεί η ποσότητα του διαθέσιμου Pb και των άλλων μετάλλων λόγω της σταθεροποίησης, με αποτέλεσμα μικρότερες συγκεντρώσεις στο υγρό απόβλητο.

Επιπλέον, αναφέρεται ότι το χαμηλό pH – $pH < 10.5$ (Aubert et al., 2004) ή περίπου 10.5 (Piantone et al., 2003) – οδηγεί στον περιορισμό της διάλυσης των μετάλλων στο υγρό έκπλυσης (λιγότερα μέταλλα στο υγρό απόβλητο). Κατά συνέπεια η ταυτόχρονη έκπλυση

και χημική σταθεροποίηση πιθανώς να οδηγεί σε πιο καθαρό υγρό απόβλητο, καθώς το φωσφορικό οξύ οδηγεί σε μείωση του αρχικά υψηλού pH της τέφρας. Τέλος, η προσθήκη περισσότερου νερού αναφέρεται ως προτεινόμενος τρόπος για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της χημικής σταθεροποίησης (Eighthy et al., 1997).

Ο συνδυασμός των παραπάνω, οδήγησε στον σχεδιασμό της μεθόδου W_y+S_x με την προσδοκία να επιτευχθεί ακόμη καλύτερη σταθεροποίηση των μετάλλων και καθαρότερο υγρό απόβλητο. Παράλληλα, οδήγησε στη σκέψη ότι εάν η χημική σταθεροποίηση προηγηθεί της έκπλυσης τότε είναι πολύ πιθανό να προκύψει καθαρότερο απόβλητο αφού τα περισσότερα μέταλλα θα έχουν δεσμευτεί σε σταθερές δομές και δεν θα μπορούν να εκπλυθούν στο υγρό απόβλητο. Έτσι, προέκυψε ο σχεδιασμός της μεθόδου S_xW_y, Επιπλέον, στην περίπτωση που με τη μέθοδο W_y+S_x το παραπάνω νερό κατά τη χημική σταθεροποίηση λειτουργήσει αρνητικά για τη σταθεροποίηση, η μέθοδος S_xW_y θα επιτύχει καλύτερα αποτελέσματα αφού η χημική σταθεροποίηση λαμβάνει χώρα πρώτη και χωρίς επιπλέον νερό.

3.5.6 Προσθήκη ασβέστη μετά την επεξεργασία

Δοκιμάστηκε η χρήση ασβέστη και ασβεστοπολτού για την επιπλέον σταθεροποίηση των ήδη επεξεργασμένων δειγμάτων τέφρας. Τα επεξεργασμένα δείγματα τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από τις 2 πιο επιτυχείς μεθόδους σταθεροποίησης που εξετάστηκαν, δηλαδή τη μέθοδο S_{Na7}W₀ με NaH₂PO₄·2H₂O 7% και τη μέθοδο S₇W₀ με H₃PO₄ 7%. Σε κάθε δείγμα ελέγχθηκε η επίδραση του ασβέστη (Ca(OH)₂) σε σκόνη και σε πολτό (Εικόνα 3.22), ώστε να διαπιστωθεί πιο από τα δύο θα δράσει καλύτερα. Χρησιμοποιήθηκε αναλογία ασβέστη/τέφρα 5% και για κάθε συνδυασμό πραγματοποιήθηκε 1 επανάληψη λόγω μικρής ποσότητας δείγματος.



Εικόνα 3.22 Ασβέστης σε σκόνη και σε πολτό

Πιο αναλυτικά, για κάθε δείγμα τέφρας τοποθετήθηκαν από 10g σε 2 πλαστικά ποτήρια και στο ένα προστέθηκαν 0,5g ασβέστη σε σκόνη και στο άλλο 0,5g ασβέστη σε πολτό. Στη συνέχεια προστέθηκε μικρή ποσότητα νερού, ώστε να δημιουργηθεί ένα μίγμα που να αναδεύεται ικανοποιητικά χωρίς να περισσεύει νερό. Τα μίγματα αφήνονται σε ηρεμία για 24h και στη συνέχεια σε 10g από κάθε ένα εφαρμόζεται το test έκπλυσης.

Το τεστ έκπλυσης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στην ειδική συσκευή ανάδευσης, λόγω μικρής ποσότητας δείγματος. Για το λόγο αυτό, τοποθετούμε 10g από κάθε δείγμα σε μικρό ποτήρι ζέσεως και προσθέτουμε 100ml νερό ($L/S=10$). Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα σε υψηλή ταχύτητα για 1h προσομοιώνοντας τις συνθήκες ανάδευσης της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 (Εικόνα 3.23). Ακολουθεί διήθηση και ανάλυση των εκπλυμάτων κατά τα γνωστά.



Εικόνα 3.23 Προσομοίωση δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σε μαγνητικό αναδευτήρα

3.6 Μέθοδοι επεξεργασίας τέφρας ΙΑ

Το περιβαλλοντικό ζήτημα που προκύπτει για την τέφρα των ΙΑ εντοπίζεται στα ίδια προβληματικά σημεία με την τέφρα των ΑΣΑ. Μελετήθηκε, λοιπόν, παρόμοια επεξεργασία της τέφρας αυτής με σκοπό το έκπλυμά της να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Αρχικά, επιλέχθηκε ως μέθοδος επεξεργασίας η μέθοδος S_7W_0 , η οποία από όσες μεθόδους εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ οδήγησε στα καλύτερα αποτελέσματα. Η μέθοδος S_7W_0 εφαρμόστηκε για την τέφρα των ιατρικών αποβλήτων όπως ακριβώς περιγράφεται για την τέφρα ΑΣΑ στην παράγραφο 3.5.5. Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου S_7W_0 , επιλέχθηκε επιπλέον προς αξιολόγηση η μέθοδος $S_{10}W_0$, όπως περιγράφεται στην ίδια παράγραφο, αλλά με χρήση μικρής επιπλέον ποσότητας νερού κατά το στάδιο της διήθησης με σκοπό την απομάκρυνση περισσότερων αλάτων. Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος $S_{12}W_0$, δηλαδή η ίδια μέθοδος με χρήση επιπλέον ποσότητας φωσφορικού, για να ελεγχθεί κατά πόσο η επιπλέον ποσότητα φωσφορικού μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του υγρού αποβλήτου που παράγεται κατά την επεξεργασία. Σημειώνεται ότι για την τέφρα ιατρικών αποβλήτων στη μέθοδο S_7W_0 χρησιμοποιήθηκε συνολικός λόγος υγρού προς στερεό $L/S=2.5$ l/kg, ενώ στις μεθόδους $S_{10}W_0$ και $S_{12}W_0$ συνολικός λόγος $L/S=3$ l/kg.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1 Αποτελέσματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΑΣΑ

4.1.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

4.1.1.1 Υγρασία

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η περιεχόμενη υγρασία, ο αριθμός των δειγμάτων των οποίων η υγρασία μετρήθηκε και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων. Υπάρχουν μελέτες, στη βιβλιογραφία, οι οποίες περιλαμβάνουν μέτρηση υγρασίας σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ (Kamon et al., 2000; Wang et al., 2001; Yang et al., 2008; Jianguo et al., 2009) και σε δείγματα υπολειμμάτων APC (Kosson et al., 1993; He et al., 2006; Quina et al., 2008a). Οι μετρήσεις αυτές ποικίλουν από 0.4 έως 3.5% κ.β., ενώ η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος ιπτάμενης τέφρας που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι στο χαμηλότερο όριο των τιμών της βιβλιογραφίας με τιμή ίση με 0.27% κ.β.

4.1.1.2 Πυκνότητα

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας έγινε κατά ASTM C 642-90 και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1. Υπάρχουν μελέτες, στη βιβλιογραφία, οι οποίες περιλαμβάνουν μέτρηση πυκνότητας σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ (Kamon et al., 2000; Nzihou and Sharrock, 2002; Wilewska-Bien et al., 2007) ή σε δείγματα υπολειμμάτων APC (Quina et al., 2008a) και οι τιμές ποικίλουν από 2.5 έως 3 g/cm³.

4.1.1.3 pH

Το pH της τέφρας βρέθηκε ίσο με 12.0, χαρακτηριστικό της αλκαλικότητας του δείγματος. Συνήθως αντίστοιχα δείγματα ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν τιμές pH μεγαλύτερες του 12.

4.1.1.4 Ειδική επιφάνεια

Μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρος των πόρων της ιπτάμενης τέφρας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Η ιπτάμενη τέφρα δεν είναι ιδιαίτερα πορώδης όπως υποδεικνύει και η πολύ μικρή τιμή της ειδικής επιφάνειας. Στη βιβλιογραφία μόνο μία μέτρηση ειδικής επιφάνειας βρέθηκε για δείγμα ιπτάμενης τέφρας (Wilewska-Bien et al., 2007), με χώρα προέλευσης τη Σουηδία και τιμή 0.69 m²/g. Σε άλλη μελέτη (Quina et al. 2008a) περιλαμβάνεται μέτρηση της ειδικής επιφάνειας για υπολείμματα APC, τα οποία ελήφθησαν από μία μονάδα καύσης στην Πορτογαλία για 2 χρόνια και οι τιμές ποικίλουν από 4.9 έως 6.8 m²/g. Σε άλλη μελέτη (Tang et al., 2016) αναφέρεται τιμή ειδικής επιφάνειας 7.94 m²/g για υπόλειμμα APC που περιλαμβάνει ιπτάμενη τέφρα. Παρόμοιες τιμές έχουν δημοσιευτεί και αλλού (Kosson et al., 1993; Nzihou and Sharrock, 2002; He et al., 2006; Wu and Ting, 2006).

Πίνακας 4.1 Περιεχόμενη υγρασία, πυκνότητα, pH, ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ

| | Μέτρηση | Μονάδες | Τυπική απόκλιση | Αριθμός δειγμάτων |
|------------------------|---------|--------------------|-----------------|-------------------|
| Υγρασία (105 °C) | 0.27 | wt% | 0.10 | 7 |
| Πυκνότητα | 2.52 | g/cm ³ | 0.01 | 3 |
| pH | 12.0 | | 0.1 | 3 |
| Ειδική επιφάνεια – BET | 1.897 | m ² /g | | |
| Όγκος πόρων | 0.005 | cm ³ /g | | |
| Μέση διάμετρος πόρων | 105.430 | Å | | |

4.1.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση

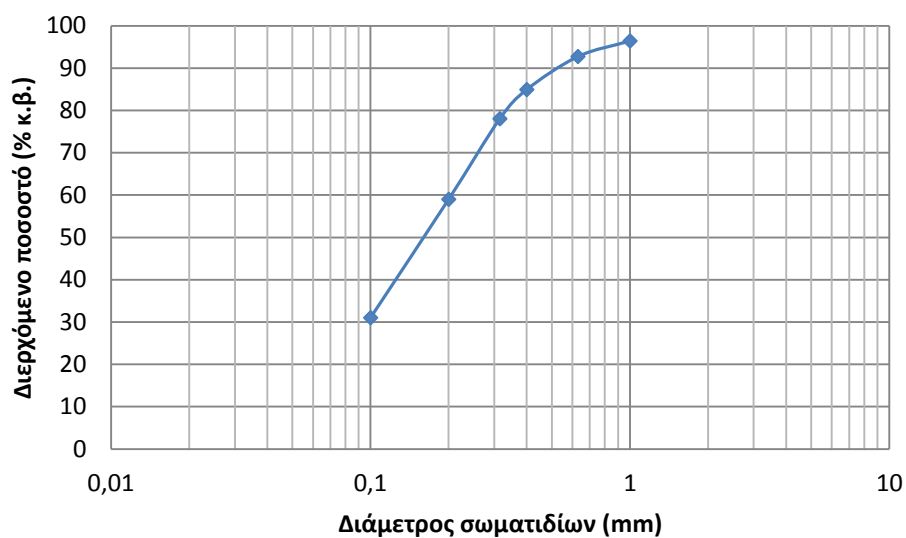
Για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις της κοσκίνισης και ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Από την κοσκίνιση της ιπτάμενης τέφρας προέκυψε η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η οποία παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1. Όπως παρατηρείται, περισσότερο από το 90% (κατά βάρος) των σωματιδίων έχουν μέγεθος μικρότερο από 630 μm και περισσότερο από το 30% των σωματιδίων έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm. Τέλος, η μέση διάμετρος σωματιδίων, δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων από το οποίο τα μισά σωματίδια είναι μικρότερα και τα άλλα μισά είναι μεγαλύτερα, εκτιμάται ότι είναι περίπου 160 μm.

Το κλάσμα <100 μm, που προέκυψε από την ανάλυση με κόσκινα, αναλύθηκε περαιτέρω με laser προκειμένου να εξεταστεί εκτενέστερα η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων για το λεπτόκοκκο κλάσμα της τέφρας. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων του κλάσματος αυτού είναι περίπου 35 μm (Διάγραμμα 4.2). Παρά το γεγονός ότι το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση με laser ήταν το κλάσμα <100 μm που προέκυψε από την κοσκίνιση, μία μικρή ποσότητα σωματιδίων, περίπου 8% κ.ο., βρέθηκαν να είναι πιο χονδρόκοκκα από 100 μm. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αβεβαιότητες της ανάλυσης με κόσκινα και της ανάλυσης laser.

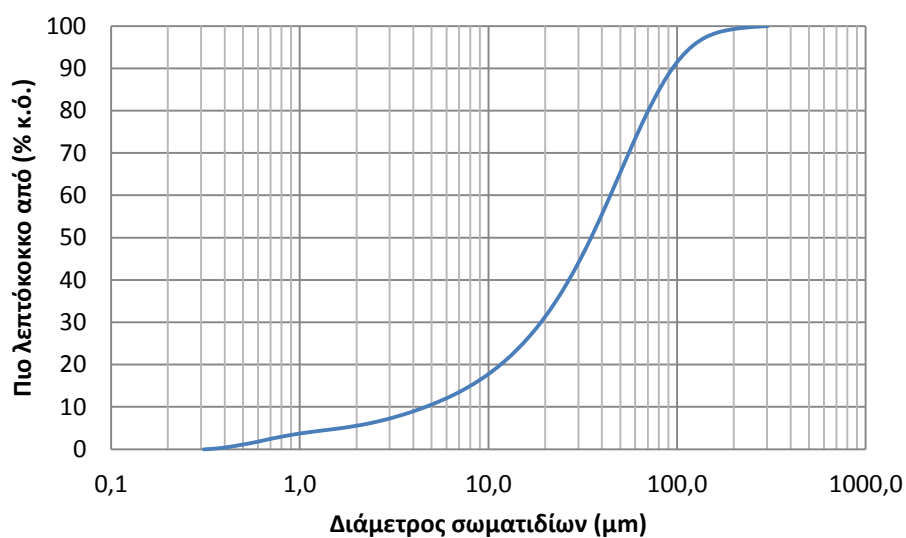
Υπάρχουν μελέτες στη βιβλιογραφία που περιλαμβάνουν κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (Wilewska-Bien et al., 2007; Jianguo et al., 2009), υπολειμμάτων APC (Kosson et al., 1993; Wu and Ting, 2006; Quina et al., 2008a; Shi and Kan, 2009b) και δειγμάτων που αναφέρονται ως ιπτάμενη τέφρα αλλά δεν διευκρινίζεται αν περιέχουν υπολείμματα APC (Nzihou and Sharrock, 2002; Jianguo et al., 2004). Η ιπτάμενη τέφρα που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι πιο χονδρόκοκκη από τα δείγματα της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 4.2 Ποσοστό τέφρας ΑΣΑ που παραμένει σε κάθε κόσκινο

| Διαβάθμιση κόσκινων (μm) | Μέσος Όρος | Τυπική Απόκλιση |
|--------------------------|------------|-----------------|
| 1000 | 3.63% | 0.22% |
| 630 | 3.68% | 0.01% |
| 400 | 7.81% | 0.24% |
| 315 | 6.89% | 0.12% |
| 200 | 19.04% | 0.06% |
| 100 | 27.97% | 0.03% |
| <100 | 30.84% | 0.48% |



Διάγραμμα 4.1 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (κοσκίνιση)



Διάγραμμα 4.2 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων για το κλάσμα <100μm της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (ανάλυση laser)

4.1.1.6 Στοιχειακή ανάλυση

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, όπως προσδιορίστηκε με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF), παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3. Η ανάλυση XRF πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις και για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα οξειδίων. Επιπλέον, στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και η απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition – LOI), όπως προκύπτει από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλά δεδομένα σχετικά με τη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας και των υπολειμμάτων APC από μονάδες καύσης ΑΣΑ. Στον Πίνακα II.1 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης της βιβλιογραφίας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας αλλά και υπολειμμάτων APC που περιλαμβάνουν την ιπτάμενη τέφρα (Eighthy et al., 1995; Derie, 1996; IAWG, 1997; Kosson et al., 1996; Wang et al., 2001; Youcai et al., 2002; He et al., 2004; Li et al., 2004; Geysen et al., 2006; Wan et al., 2006; Quina et al., 2008a; Shi and Kan, 2009a; Tang et al., 2016). Όπως παρατηρείται, υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις συγκεντρώσεις των στοιχείων, ενώ ακόμα και για τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές εντοπίζονται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των μελετών. Ωστόσο, η ιπτάμενη τέφρα της παρούσας μελέτης παρατηρείται ότι αποτελεί ένα τυπικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης.

Πίνακας 4.3 Συγκέντρωση στοιχείων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ

| Στοιχεία | Συγκέντρωση | Τυπική απόκλιση (n=3) |
|--------------------------------------|-------------|-----------------------|
| Κύρια στοιχεία (w/w %) | | |
| CaO | 29.2 | 0.47 |
| SiO ₂ | 15.3 | 0.10 |
| SO ₃ | 10.2 | 0.06 |
| Na ₂ O | 9.6 | 0.05 |
| Al ₂ O ₃ | 7.5 | 0.21 |
| K ₂ O | 4.5 | 0.11 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.1 | 0.08 |
| ZnO | 2.0 | 0.03 |
| TiO ₂ | 1.9 | 0.06 |
| MgO | 1.7 | 0.06 |
| P ₂ O ₅ | 1.7 | 0.08 |
| PbO | 0.5 | 0.03 |
| BaO | 0.2 | 0.03 |
| CuO | 0.2 | 0.01 |
| Δευτερεύοντα στοιχεία (mg/kg) | | |
| Cr ₂ O ₃ | 880 | 36 |
| MnO | 843 | 55 |
| SrO | 530 | 46 |
| SnO ₂ | 490 | 46 |
| SbO ₃ | 397 | 112 |
| ZrO ₂ | 213 | 21 |
| NiO | 180 | 26 |
| Rb ₂ O | 67 | 14 |
| Loss on ignition (%) | 10.0 | 0.5 |

4.1.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). Τα διαγράμματα που προέκυψαν για την ακατέργαστη τέφρα, για το στερεό υπόλειμμα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 (εκπλυμένη τέφρα) και για τα διαλυμένα άλατα του εκπλύματος EN 12457/2 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.3. Οι κρυσταλλικές δομές που εντοπίστηκαν στα διαγράμματα XRD παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4. Η ακατέργαστη τέφρα είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και διαλυτές ενώσεις του Ca και μετάλλων αλκαλίων. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb, Zn και Cu εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Τα διαλυμένα στερεά αποτελούνται κυρίως από NaCl, KCl και CaCO₃. Η παρουσία αυτών των ενώσεων στην εκπλυμένη τέφρα μειώνεται σημαντικά, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της σημαντικής απομάκρυνσής τους στο έκπλυμα. Παρόμοιες δομές αναφέρονται στη βιβλιογραφία όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.4 Πιθανές κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ από την ανάλυση XRD:

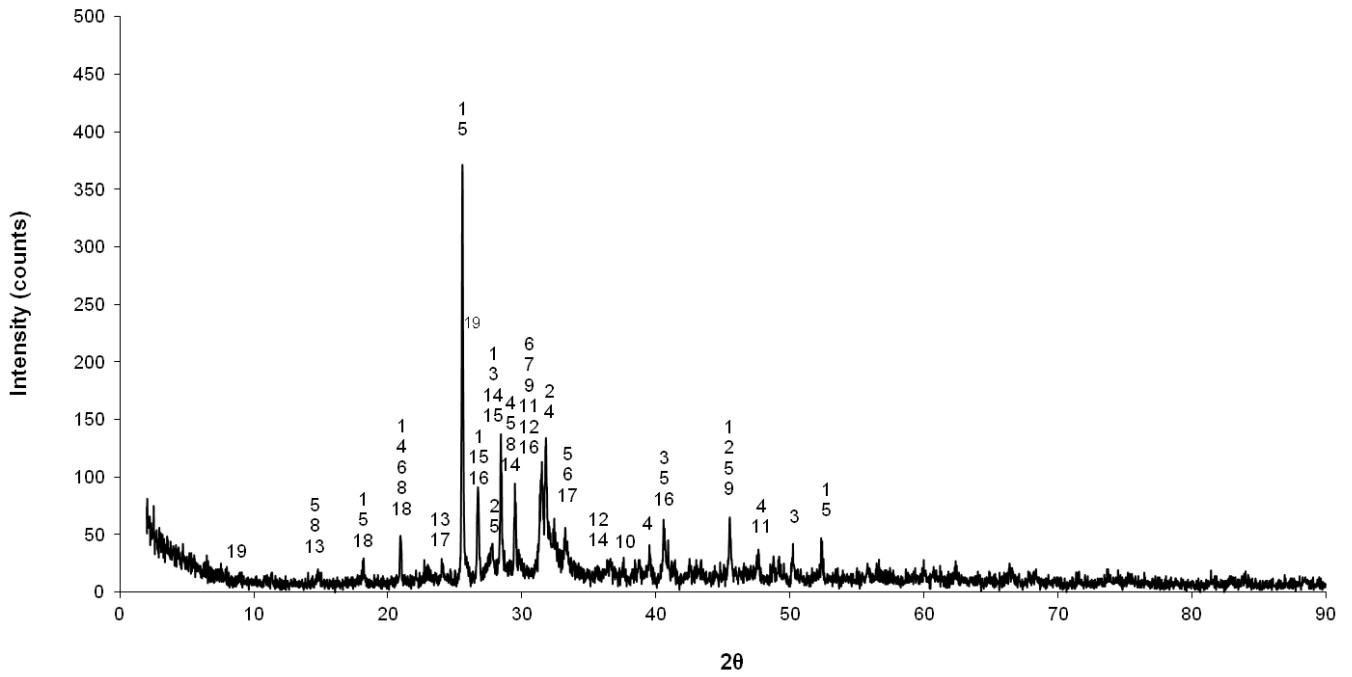
(α) ακατέργαστη τέφρα, (β) εκπλυμένη τέφρα με τη δοκιμή EN 12457/2, (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2

| | Άλατα Na, K | Ενώσεις Ca | Ενώσεις Si | Ενώσεις Pb | Άλλες ενώσεις |
|---|---|--|---|---|--|
| Ακατέργαστη τέφρα | NaCl, KCl, Na ₂ C ₆ O ₆ | CaSO ₄ , CaSO ₄ ·2H ₂ O, CaCO ₃ , CaO, CaCl ₂ (H ₂ O) ₂ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ | SiO ₂ , Ca ₂ Al(AlSiO ₇), Ca ₂ SiO ₄ , Ba ₃ SiO ₅ , BaSiO ₃ | Pb ₂ O, PbO ₂ , Pb ₃ O ₂ Cl ₂ , Pb ₃ O ₄ , PbSO ₄ | Al ₂ O ₃ , K ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , ZnO, OZn, Cu ₂ O, CuO, Cu ₂ Al ₄ O ₇ , CdC ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeOCl |
| Εκπλυμένη τέφρα | NaCl, KCl | CaSO ₄ , CaSO ₄ ·2H ₂ O, CaCO ₃ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ | SiO ₂ , Ca ₂ Al(AlSiO ₇), Ca(TiSiO ₅), Ca ₂ TiSiO ₆ , Ba ₃ SiO ₅ , BaSiO ₃ | Pb ₂ O, PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , PbSO ₄ , Pb ₃ O ₂ Cl ₂ | Al ₂ O ₃ , K ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , ZnO, OZn, Cu ₂ O, CuO, CdCO ₃ |
| Διαλυμένα άλατα εκπλύματος | NaCl, KCl | CaCl ₂ (H ₂ O) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄ , Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₅ , Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ , | - | PbO ₂ , PbO, | MgCl ₂ , CuCl ₂ , FeCl ₃ ·6H ₂ O |

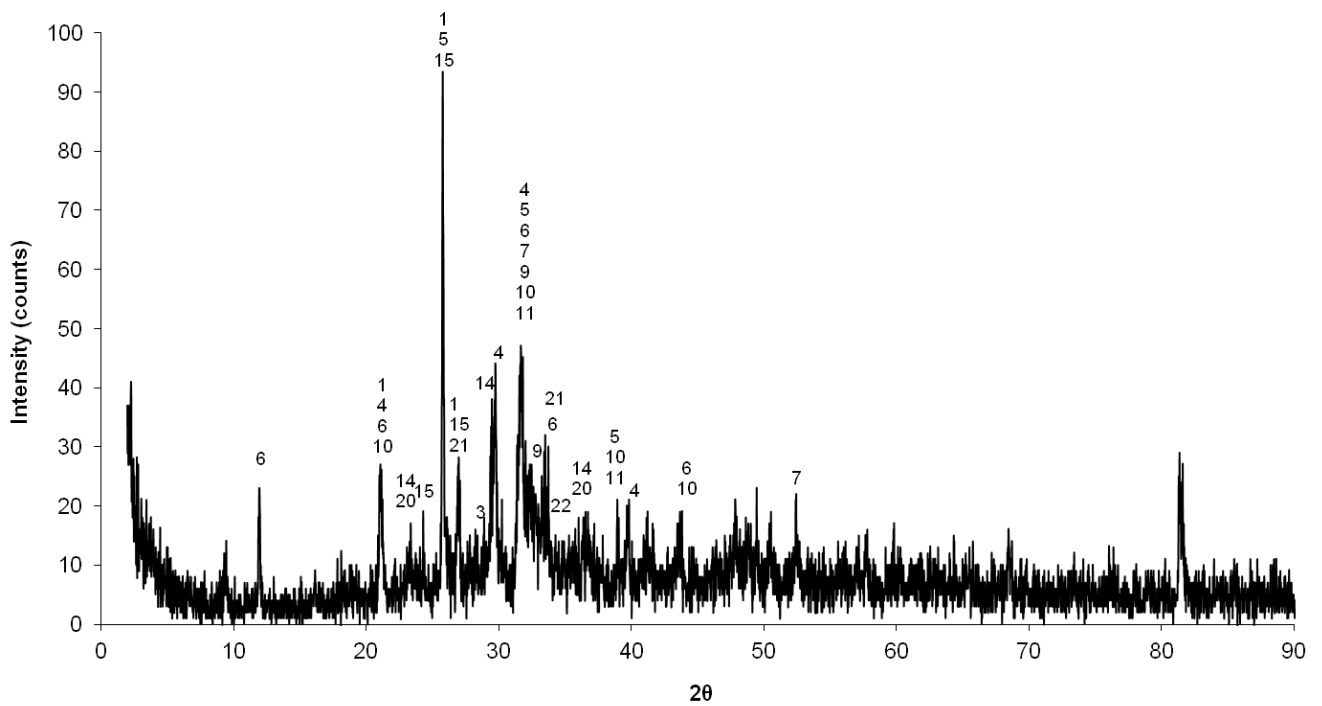
Πίνακας 4.5 Πιθανές κρυσταλλικές δομές υπτάμενης τέφρας ΑΣΑ από ανάλυση XRD (δεδομένα βιβλιογραφίας)

| | Άλατα αλκαλικών μετάλλων | Ενώσεις Ca | Ενώσεις Si | Άλλες ενώσεις |
|-------------------------------|---|--|---|---|
| Tang et al., 2016 | NaCl, KCl | CaCO ₃ , Ca(ClO) ₂ ·4H ₂ O | TiSi ₂ , SiCl ₄ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , | Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ MnTi ₃ O ₁₀ |
| Qiu et al., 2016 | NaCl, KCl | CaCO ₃ , CaSO ₄ , | SiO ₂ , | MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , |
| Bogush et al., 2015 | NaCl, KCl | CaClOH, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , CaSO ₄ , CaO | SiO ₂ , Ca ₂ Al(AlSiO ₇), Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O K _{1.25} Al _{1.25} Si _{0.75} O ₄ | Mg ₃ O ₂ (OH) ₂ , CuCl ₂ (Cu(OH) ₂) ₃ , PbCO ₃ , ZnAl ₂ O ₄ K ₂ Cu ₃ O(SO ₄) ₃ |
| Bayuseno and Schmahl, 2011 | NaCl | CaSO ₄ , CaCO ₃ , CaO (Ca,Na) ₂ (Mg,Fe,Si,Al) ₃ O ₇ | SiO ₂ | K ₂ ZnCl ₄ Fe ₂ O ₃ TiO ₂ Na ₃ Pb ₂ (SO ₄) ₃ Cl, Pb ₃ O ₄ , PbO, ZnS |
| Shi and Kan, 2009b | NaCl, KCl | CaSO ₄ | SiO ₂ | |
| Quina et al., 2008a | NaCl, KCl | CaCO ₃ , CaSO ₄ , CaOHCl, Ca(OH) ₂ Ca ₂ Al(AlSiO ₇), | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
| Geysen et al., 2006 | NaCl, KCl | CaSO ₄ , CaSO ₄ ·xH ₂ O, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ CaOHCl, CaCl ₂ ·2H ₂ O | SiO ₂ | |
| Wang et al., 2001 | NaCl, KCl | CaSO ₄ , CaCl ₂ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | SiO ₂ , KAlSi ₃ O ₈ | |
| Eighmy et al. 1995 | NaCl | CaAl ₄ O ₇ , CaSiO ₃ | | K ₂ ZnCl ₄ K ₄ PbO ₄ |

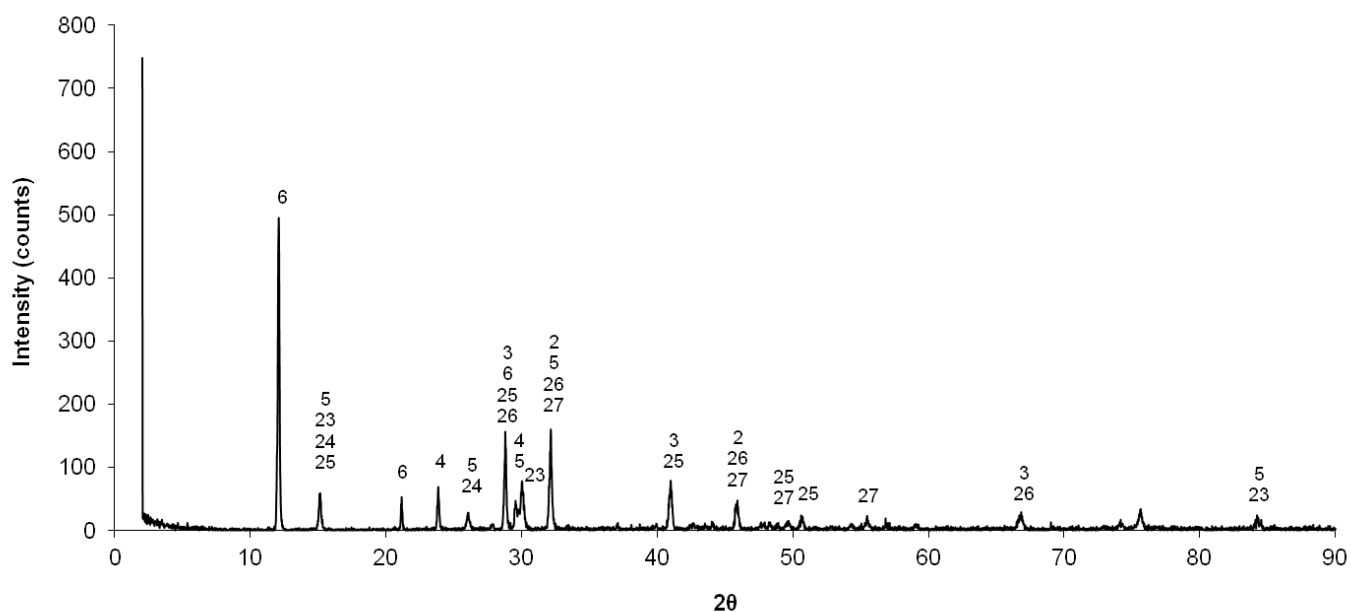
(α) Ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ



(β) Εκπλυμένη τέφρα ΑΣΑ



(γ) Διαλυμένα άλατα

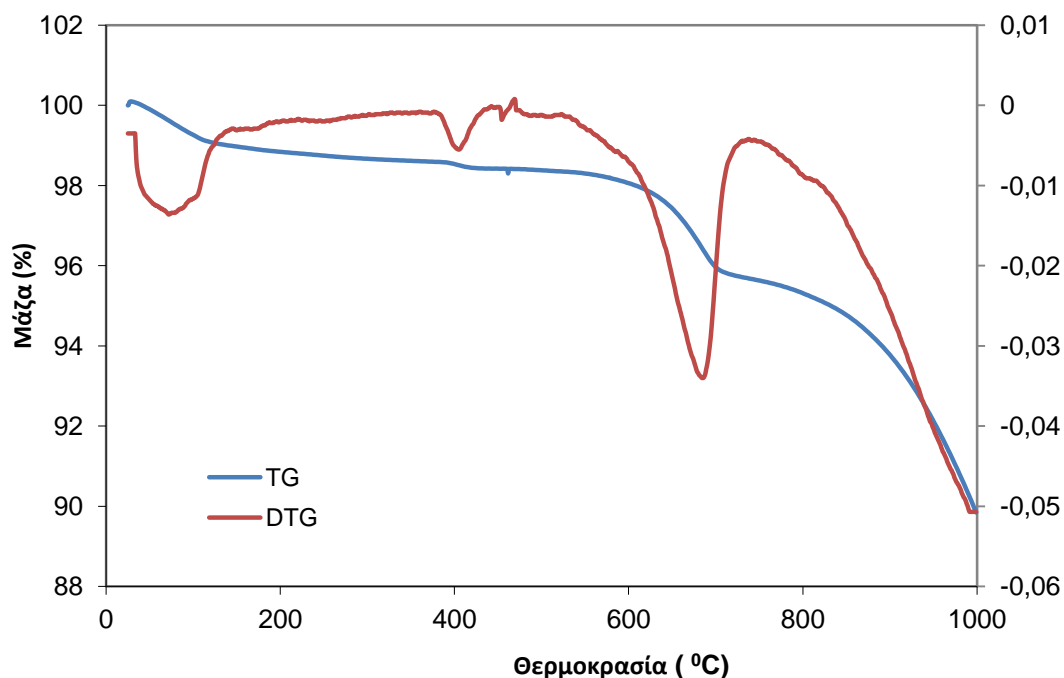


- | | |
|---|---|
| (1) Silicon oxide – SiO_2 | (15) Barium silicate – BaSiO_3 |
| (2) Halite – NaCl | (16) Sodium carbon oxide – $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ |
| (3) Sylvite – KCl | (17) Iron oxide – Fe_2O_3 |
| (4) Calcite – CaCO_3 | (18) Magnetite – Fe_3O_4 |
| (5) Calcium sulfate – CaSO_4 | (19) Iron oxide chloride – FeOCl |
| (6) Gypsum – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (20) Otavite, syn – CdCO_3 |
| (7) Gehlenite – $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ | (21) Titanite – $\text{Ca}(\text{TiSiO}_5)$ |
| (8) Sinjarite – $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | (22) Calcium titanium silicon oxide – $\text{Ca}_2\text{TiSiO}_6$ |
| (9) Potassium sulfate – K_2SO_4 | (23) chloromagnesite - MgCl_2 |
| (10) Aluminum oxide – Al_2O_3 | (24) copper chloride – CuCl_2 |
| (11) Zinc oxide – ZnO | (25) hydromolysite – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| (12) Copper aluminum oxide – $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ | (26) lithargite – PbO |
| (13) Cadmium oxalate – CdC_2O_4 | (27) lead oxide – Pb_2O_3 |
| (14) Barium silicate – Ba_3SiO_5 | |

Διάγραμμα 4.3 Ανάλυση XRD για (α) ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ (β) εκπλυμένη τέφρα με EN12457/2 (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος

4.1.1.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 10% έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έως τους 1000°C. Σε μία μελέτη (Quina et al., 2008a) για θερμοκρασιακό εύρος 20-1200°C αναφέρεται συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 32% για ένα υπόλειμμα APC, ενώ σε άλλη μελέτη (Bogush et al., 2015) παρατηρείται απώλεια βάρους έως 32% για δείγματα υπολειμμάτων APC από έξι διαφορετικές εγκαταστάσεις καύσεις ΑΣΑ του Ηνωμένου Βασιλείου. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλότερη ποσότητα αλάτων που περιέχονται στα υπολείμματα APC σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα. Το Διάγραμμα 4.4 δείχνει τις δύο καμπύλες TG και DTG για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας. Παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά τη θερμική επεξεργασία. Το πρώτο στάδιο, από 50 έως 150°C, προκαλείται από την αφυδάτωση του δείγματος και πιθανώς από την απώλεια του κρυσταλλικού νερού από το ένυδρο θειικό ασβέστιο (γύψος, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Από 370 έως 440°C η μικρή απώλεια βάρους μπορεί να αποδοθεί στην καύση της οργανικής ύλης, στην αποσύνθεση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και στην απομάκρυνση κρυσταλλικών νερών από ενώσεις του αργιλίου. Το τρίτο στάδιο, από 600 έως 800°C, οφείλεται στη διάσπαση του CaCO_3 . Παρόμοιες παρατηρήσεις για τη θερμική συμπεριφορά παρόμοιων δειγμάτων έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες (Geysen et al., 2006; Quina et al., 2008a; Yang et al., 2008; Yang et al., 2009).

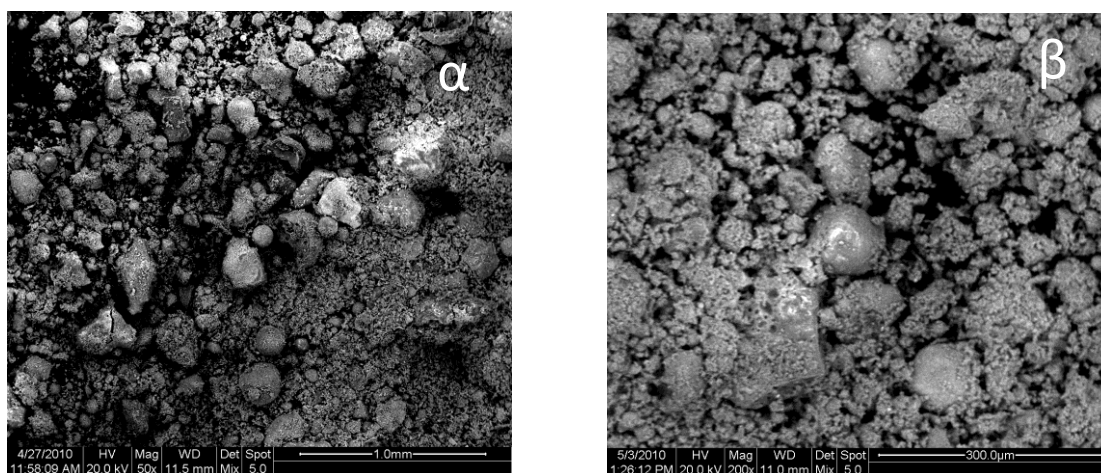


Διάγραμμα 4.4 Απώλεια βάρους % (TG) και ρυθμός απώλειας βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (DTG) για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ

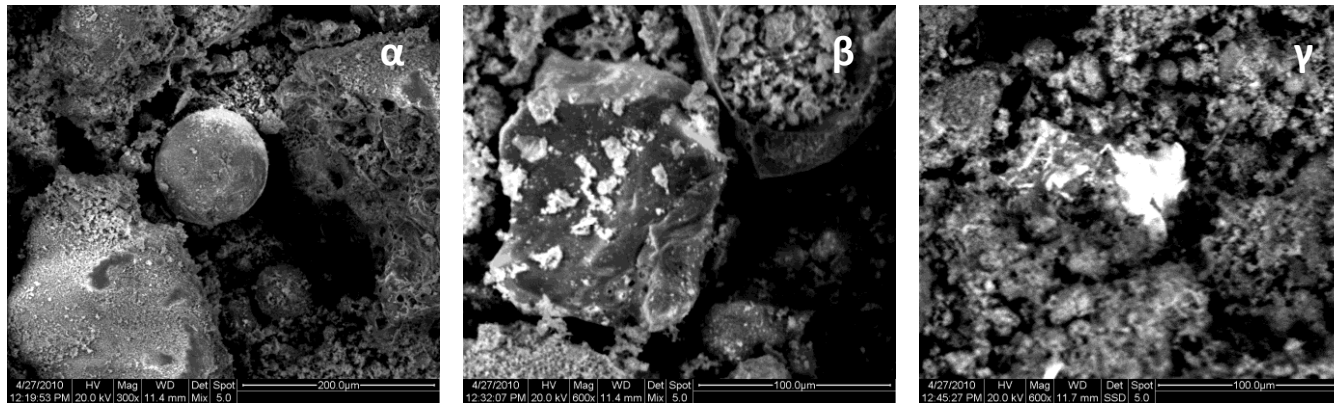
4.1.1.9 Ανάλυση μορφολογίας

Η Εικόνα 4.1(α) αποτελεί μία φωτογραφία SEM της ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας. Η ανάλυση SEM αποκάλυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει O, C, Ca, Cl, Si, Na, K, S, Zr και Fe. Τα σωματίδια της συσσωματώνονται για να σχηματίσουν διάφορα σχήματα, κυρίως σφαιρικά και πλακώδη σωματίδια, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2. Τα σφαιρικά σωματίδια είναι πλούσια σε Fe και O, ενώ τα πλακώδη είναι πλούσια σε O, Ca και Si. Μια περιοχή πλούσια σε Pb παρατηρήθηκε και παρουσιάζεται επίσης στην Εικόνα 4.2. Παρόμοιες εικόνες SEM έχουν παρουσιαστεί για ιπτάμενη τέφρα (ESP) που συλλέγεται πριν από το χημικό καθαρισμό των καυσαερίων (Eighthy et al., 1995) και για ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από τον λέβητα (Li et al., 2004). Παρόμοιοι σχηματισμοί σωματιδίων έχουν παρατηρηθεί και για υπολείμματα APC (Quina et al., 2008a; Shi and Kan, 2009b; Bogush et al., 2015).

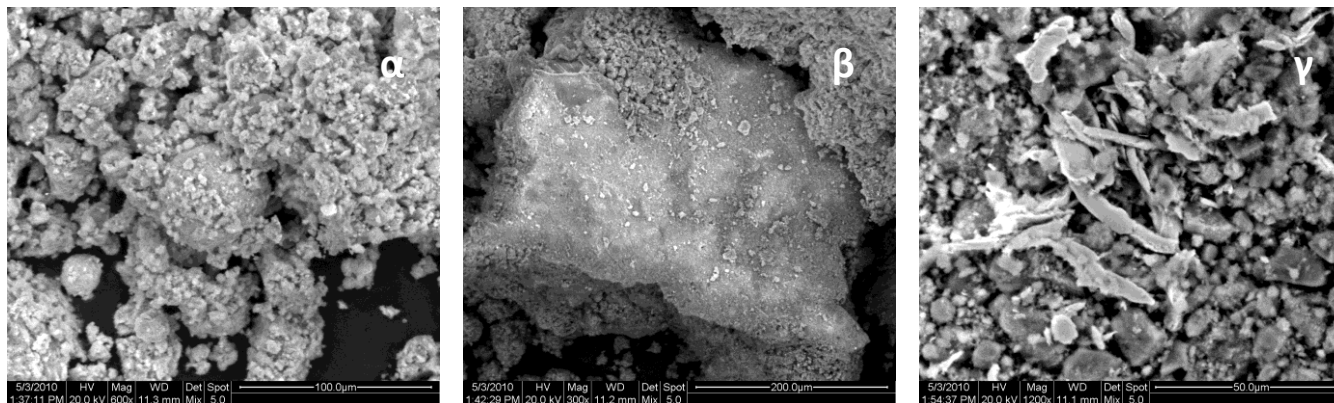
Η Εικόνα 4.1(β) απεικονίζει τη μορφολογία της εκπλυμένης ιπτάμενης τέφρας μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2. Η ανάλυση SEM αποκάλυψε ότι είναι ένα πολύ λεπτόκοκκο υλικό και ότι αποτελείται κυρίως από O, Ca, Si, S, C και Zr. Οι συγκεντρώσεις του Cl, Na και K είναι σημαντικά μειωμένες λόγω της έκπλυσης των διαλυμένων στερεών. Στην Εικόνα 4.3, παρουσιάζονται διαφορετικές περιοχές της εκπλυμένης ιπτάμενης τέφρας όπως σφαιρικά σωματίδια, πλακώδη συσσωματώματα και επιμήκη βελονοειδή σωματίδια. Η ανάλυση SEM σε διάφορες περιοχές αποκάλυψε ότι τα σφαιρικά και τα πλακώδη σωματίδια είναι πλούσια σε ασβέστιο, ενώ τα επιμήκη σωματίδια είναι πλούσια σε Fe, O και Cr. Παρόμοια εικόνα SEM για εκπλυμένη ιπτάμενη τέφρα όπου είναι εμφανείς οι βελονοειδείς κρύσταλλοι έχει παρουσιαστεί σε άλλη μελέτη (Kersch et al., 2004).



Εικόνα 4.1 Φωτογραφία SEM (α) της ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (x50) και (β) της εκπλυμένης τέφρας (x200)



Εικόνα 4.2 Φωτογραφίες SEM της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (α) σφαιρικά σωματίδια (x300), (β) πλακώδη σωματίδια (x600) και (γ) περιοχή σωματιδίων (άσπρη περιοχή στο κέντρο) με υψηλή συγκέντρωση Pb (x600)



Εικόνα 4.3 Φωτογραφίες SEM της εκπλυμένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (α) σφαιρικά σωματίδια (x600), (β) πλακώδη σωματίδια (x300) και (γ) επιμήκη σωματίδια (x1200)

4.1.2 Δοκιμή έκπλυσης

Για το χαρακτηρισμό της υπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με την απόφαση του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου 2003/33/ΕΚ, χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2. Η αγωγιμότητα, η θερμοκρασία και το pH του εκπλύματος μετρήθηκαν αμέσως μετά τη διήθηση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) του εκπλύματος φαίνονται στον ίδιο Πίνακα, καθώς επίσης και οι οριακές τιμές για τα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με την απόφαση του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ). Παρατηρείται ότι το pH και η συγκέντρωση DOC είναι κάτω από τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα, αλλά η τιμή TDS είναι περισσότερο από δύο φορές μεγαλύτερη από την οριακή τιμή για τα μη επικίνδυνα απόβλητα.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υγρών έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται, επίσης, στον Πίνακα 4.6. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις της δοκιμής έκπλυσης και κάθε στοιχείο του εκπλύματος μετρήθηκε τρεις φορές. Όλες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι κάτω από τις οριακές τιμές για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων, εκτός από το Pb, του οποίου η συγκέντρωση είναι πολύ υψηλότερη από την οριακή τιμή. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου, φθορίου και των θειικών ιόντων στο έκπλυμα μετρήθηκαν με ιοντική χρωματογραφία και σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων υπερβαίνουν τα όρια, ενώ η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου είναι πολύ χαμηλή.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων κατά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων και, ως εκ τούτου, σύμφωνα με την απόφαση του Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ), η τέφρα αυτή αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο που θα πρέπει να εναποτεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων. Η υπτάμενη τέφρα και τα υπολείμματα APC από την καύση ΑΣΑ έχουν διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές ως προς την εκπλυσιμότητα των στοιχείων τους. Ωστόσο, μια ακριβής σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των διαφόρων μελετών είναι δύσκολη, λόγω των πολλών διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης που χρησιμοποιούνται και των λίγων στοιχείων σχετικά με τα εξεταζόμενα δείγματα που συνήθως παρέχονται από τους συγγραφείς. Μετά από εκτενή επισκόπηση της βιβλιογραφίας, συγκεντρώθηκαν τα αποτελέσματα σχετικών μελετών που χρησιμοποιούν διαφορετικές δοκιμές έκπλυσης για την αξιολόγηση των υπολειμμάτων APC. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες II.2 έως II.6 του Παραρτήματος II, ενώ στη συνέχεια γίνεται μια συγκεντρωτική παρουσίασή τους.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες στις οποίες έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές έκπλυσης παρόμοιες με τη δοκιμή EN 12457/2, όπως είναι οι DIN38414-S4, GB5086.2-1997 και JLT-13, σε δείγματα που συλλέχθηκαν μετά τον χημικό καθαρισμό των αερίων ή ονομάζονται ως υπτάμενη τέφρα, αλλά δεν δίνεται καμία πληροφορία για το σημείο δειγματοληψίας. Για παράδειγμα, σε μερικές μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει το πρότυπο DIN 38414-S4 (Birr

et al., 1997; Geysen et al., 2004; Geysen et al., 2006; Quina et al., 2008a), σε άλλες το GB5086.2-1997 (He et al., 2004; Shi and Kan, 2009b) και σε άλλες το JLT-13 (Uchida et al., 1996; Mizutani et al., 2000; Shim et al., 2005). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα υπερβαίνει τα νόμιμα όρια που αντιστοιχούν στη δοκιμή έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μελέτη. Επιπλέον, μόνο σε λίγες μελέτες, οι συγκεντρώσεις του Cd (Uchida et al., 1996; Geysen et al, 2006; Shi and Kan, 2009), του Zn (Geysen et al, 2004; Shi and Kan, 2009b) και του Hg (He et al., 2006) στο έκπλυμα υπερβαίνουν, επίσης, τα αντίστοιχα νόμιμα όρια. Η ανάλυση των TDS στο έκπλυμα γίνεται σε λίγες μελέτες (Geysen et al, 2004; He et al., 2004; Quina et al., 2008a, Quina et al. 2010) και αποδεικνύει το υψηλό περιεχόμενο διαλυτών αλάτων.

Υπάρχουν, επίσης, μελέτες που εξετάζουν την ιπτάμενη τέφρα, που συλλέγεται πριν το χημικό καθαρισμό των αερίων, αλλά χρησιμοποιούν άλλες δοκιμές έκπλυσης. Για παράδειγμα, ο Li κ. συν. (2004) εξέτασαν ένα δείγμα τέφρας λέβητα χρησιμοποιώντας τη δοκιμή έκπλυσης GB5086.1-1997. Η ίδια δοκιμή χρησιμοποιήθηκε, επίσης, από τον Youcai κ. συν. (2002) για ένα δείγμα ιπτάμενης τέφρας. Ο Mallampati κ. συν. (2015) χρησιμοποίησαν τη δοκιμή JLT-13 αλλά με ρύθμιση του pH για δείγμα ιπτάμενης τέφρας. Ο Eighmy κ. συν. (1995) αξιολόγησαν ένα δείγμα ιπτάμενης τέφρας, από τη συσκευή ESP και πριν τον χημικό καθαρισμό, χρησιμοποιώντας την ολλανδική δοκιμή NEN 7341, με την οποία προσδιορίζεται η μέγιστη διαθεσιμότητα προς εκχύλιση των περιεχομένων στοιχείων. Ο Tang κ. συν. (2016), Wang κ. συν. (2001) και Derie (1996) χρησιμοποίησαν το τεστ TCLP προκειμένου να διερευνήσουν τις ιδιότητες έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας. Τέλος, σε άλλη μελέτη (Qiu et al., 2016) χρησιμοποιήθηκε, για δείγμα ιπτάμενης τέφρας από ημιξηρό σύστημα ελέγχου αέριας ρύπανσης, μια πρότυπη δοκιμή της Κίνας παρόμοια με το TCLP, με ονομασία HJ/T300-2007. Ένα γενικό συμπέρασμα από αυτές τις μελέτες είναι ότι η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα της ιπτάμενης τέφρας υπερβαίνει τα νόμιμα όρια και σε ορισμένες περιπτώσεις, επίσης, η συγκέντρωση του Cd (Derie, 1996; Wang et al., 2001; Youcai et al., 2002; Li et al., 2004; Mallampati et al., 2015; Tang et al., 2016; Qiu et al., 2016), του Zn (Derie, 1996; Youcai et al., 2002; Qiu et al., 2016) του Cr (Li et al., 2004; Mallampati et al., 2015), του As (Mallampati et al., 2015) και τέλος του Cu, του Ni και του Se (Qiu et al., 2016). Ακόμα κι αν μια άμεση σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων έκπλυσης των διαφόρων μελετών δεν είναι εφικτή, τα ευρήματα από τις άλλες παρόμοιες μελέτες είναι συγκρίσιμα με αυτά της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/ΕΚ για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ

| | Μέτρηση (Μ.Ο.) | Τυπική απόκλιση | Όρια* |
|-------------------------------|----------------|-----------------|-------|
| pH | 11.9 | 0.1 (n=5) | >6 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 22.2 | 0.1 (n=2) | - |
| TDS (mg/kg) | 145404 | 2410 (n=5) | 60000 |
| DOC (mg/kg) | 301.8 | 1.7 (n=3) | 800 |
| Στοιχεία (mg/l) | | | |
| As | <0.02 | | 0.2 |
| Ba | 0.48 | | 10 |
| Cd | 0.01 | | 0.1 |
| Cr | 0.41 | | 1 |
| Cu | 0.01 | | 5 |
| Hg | <0.01 | | 0.02 |
| Mo | 0.50 | | 1 |
| Ni | <0.01 | | 1 |
| Pb | 34.2 | | 1 |
| Sb | <0.02 | | 0.07 |
| Se | <0.02 | | 0.05 |
| Zn | 0.99 | | 5 |
| Cl ⁻ | 6212 | | 1500 |
| F ⁻ | 0.69 | | 15 |
| SO ₄ ⁻² | 3060 | | 2000 |

* οριακές τιμές για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα (2003/33/ΕΚ)

4.1.3 Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας

Δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό: η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (phosphoric acid stabilization) και η έκπλυση με νερό (water washing). Τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν κάθε μέθοδο επεξεργασίας που εξετάστηκε περιέχονται στον Πίνακα 3.2. Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ μετά από κάθε επεξεργασία ελέγχθηκε με τη δοκιμή EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας κάθε μεθόδου επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των εκπλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Σημειώνεται ότι για την αξιολόγηση των μεθόδων επεξεργασίας επιλέχθηκε η μέτρηση των TDS και όχι των ιόντων καθότι, σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/ΕΚ, «οι τιμές για την παράμετρο TDS μπορούν να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά προς τις τιμές για τα θειικά ανιόντα και τα ιόντα χλωρίου». Επιπλέον, το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας αναλύθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.8. Η αξιολόγηση των μεθόδων βασίζεται στην επίτευξη τιμών του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας που δεν υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα και στην παραγωγή υγρού αποβλήτου με μικρή επιβάρυνση τοξικών μετάλλων. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/ΕΚ για την ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ (Raw) και την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με όλες τις μεθόδους επεξεργασίας που εξετάστηκαν

| | Raw | S ₇ | S ₁₀ | W ₀ S ₁₀ | W ₈ S ₁₀ | W ₉ S ₁₀ | W ₈ S ₇ | W ₀ +S ₁₀ | S ₁₀ W ₀ | S ₇ W ₀ | S _{Na7} W ₀ | Όρια* |
|------------------------|---------------|----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|
| pH | 11.9 | 10.0 | 8.2 | 7.5 | 7.3 | 7.3 | 8.5 | 8.9 | 8.6 | 10.0 | 10.8 | >6 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 22.2 | 16.5 | 16.1 | 3.5 | 3.3 | 3.3 | 3.8 | 4.4 | 4.6 | 5.0 | 4.0 | - |
| TDS (mg/kg) | 145404 | 127300 | 125610 | 32390 | 31870 | 30730 | 37320 | 40310 | 41280 | 46960 | 41780 | 60000 |
| Στοιχεία (mg/l) | | | | | | | | | | | | |
| As | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.2 |
| Ba | 0.48 | 0.20 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.11 | 0.14 | 0.10 | 10 |
| Cd | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.1 |
| Cr | 0.41 | 0.70 | 0.90 | 0.90 | 0.30 | 0.30 | 1.20 | 0.78 | 0.78 | 0.92 | 1.70 | 1 |
| Cu | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 5 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 |
| Mo | 0.50 | 0.50 | 0.40 | 1.16 | 0.53 | 0.59 | 0.30 | 0.35 | 0.33 | 0.53 | 0.49 | 1 |
| Ni | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 1 |
| Pb | 34.2 | <0.02 | <0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 1 |
| Sb | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.40 | 0.12 | 0.14 | 0.05 | 0.03 | 0.07 |
| Se | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.05 |
| Zn | 0.99 | <0.03 | <0.03 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 5 |

* οριακές τιμές για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα (2003/33/ΕΚ)

Πίνακας 4.8 Ανάλυση υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις μεθόδους επεξεργασίας που εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ

| | W_0 | W_8 | W_9 | W_0+S_{10} | $S_{10}W_0$ | S_7W_0 | $S_{Na7}W_0$ |
|------------------------|--------|--------|--------|--------------|-------------|----------|--------------|
| pH | 12.5 | 10.4 | 10.2 | 6.4 | 7.5 | 6.9 | 7.2 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 39.8 | 54.3 | 50.0 | 66.3 | 63.9 | 49.6 | 63.5 |
| TDS (mg/kg) | 123103 | 199555 | 215598 | 129702 | 113841 | 109083 | 145935 |
| Στοιχεία (mg/l) | | | | | | | |
| As | 0.1 | 0.1 | 0.1 | δμ | δμ | <0.02 | 0.1 |
| Ba | 0.3 | 6.8 | 8.0 | 1.1 | 0.3 | 1.8 | 0.1 |
| Cd | 0.04 | 0.10 | 0.15 | 13.5 | 3.6 | 4.6 | <0.01 |
| Cr | 0.8 | 2.2 | 3.4 | 0.09 | <0.05 | 1.3 | 4.3 |
| Cu | 5.2 | 5.7 | 5.8 | δμ | δμ | <0.01 | <0.01 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | <0.01 | δμ | δμ | <0.01 | <0.01 |
| Mo | 3.7 | 1.9 | 2.0 | 0.15 | 0.39 | 0.40 | 0.92 |
| Ni | <0.01 | <0.01 | <0.01 | δμ | δμ | 0.13 | 0.10 |
| Pb | 214 | 0.2 | 0.1 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 |
| Sb | 0.11 | 0.53 | 1.08 | δμ | δμ | 0.06 | 0.1 |
| Se | 1.6 | 0.7 | 0.8 | δμ | δμ | <0.02 | <0.02 |
| Zn | 6.5 | 1.3 | 0.3 | 10.0 | 0.55 | <0.03 | <0.03 |

δμ: δεν μετρήθηκε

4.1.3.1 Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (S_x)

Τα αποτελέσματα των δοκιμών χημικής σταθεροποίησης με φωσφορικό οξύ σε δύο αναλογίες οξέος προς τέφρα, 7 και 10% κ.β. (S_7 , S_{10}), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Σύμφωνα με την ανάλυση των εκπλυμάτων, η συγκέντρωση του Pb μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να είναι πλέον πολύ κάτω από την οριακή τιμή για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, ακόμη και με τη χρήση φωσφορικού οξέος 7%, υποδεικνύοντας ότι η επεξεργασία με φωσφορικό οξύ ακινητοποιεί αποτελεσματικά το Pb. Επίσης, η κατεργασία με το φωσφορικό οξύ επηρεάζει τα υπόλοιπα μέταλλα. Η συγκέντρωση του Zn μειώνεται σημαντικά, ενώ παρατηρείται μια μείωση στη συγκέντρωση των περισσότερων από τα υπόλοιπα μέταλλα. Εξαιρέση αποτελεί το Cr, του οποίου η συγκέντρωση στο έκπλυμα αυξάνεται και για τις δύο αναλογίες οξέος προς τέφρα και όταν χρησιμοποιείται η αναλογία 10% η συγκέντρωσή του είναι κοντά στο νόμιμο όριο. Παρά το γεγονός ότι, η συγκέντρωση των TDS είναι ελαφρώς μειωμένη σε σχέση με αυτή του εκπλύματος της ακατέργαστης τέφρας, εξακολουθεί να υπερβαίνει την οριακή τιμή για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Σε άλλη μελέτη (Quina et al. 2010) επισημαίνεται η μικρή μείωση που προκαλεί στα TDS η χρήση φωσφορικών σε αντίστοιχα υπολείμματα APC. Υγρό απόβλητο δεν προκύπτει από αυτή τη μέθοδο καθότι η ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται είναι πολύ μικρή.

Συνοπτικά, η επεξεργασία με φωσφορικό οξύ σταθεροποιεί αποτελεσματικά το Pb και όλα τα άλλα μέταλλα αλλά δεν μειώνει επαρκώς τα διαλυτά άλατα στο έκπλυμα. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να συνδυαστεί με μια άλλη τεχνική προκειμένου να παραχθεί μια σταθεροποιημένη τέφρα που θα ικανοποιεί τις οριακές τιμές της δοκιμής έκπλυσης για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

4.1.3.2 Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ (W_y)

Για την τεχνική της έκπλυσης με ρύθμιση pH, 8ml (W_8) και 9ml (W_9) HNO_3 ανά 150g ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν, με αποτέλεσμα το αρχικό pH να είναι 7.3 και 7.9 και μετά από 30 λεπτά ανάδευση το τελικό pH να είναι 10,5 και 10,3 αντίστοιχα. Για τη μέθοδο έκπλυσης με νερό χωρίς προσθήκη HNO_3 (W_0), η αρχική και τελική τιμή του pH ήταν 12,4 και 12,6 αντίστοιχα. Το στερεό υπόλειμμα (εκπλυμένη τέφρα) διαχωρίστηκε με διήθηση και το διήθημα (υγρό απόβλητο) που προέκυψε αναλύθηκε.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του υγρού αποβλήτου της διεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Σύμφωνα με τις μετρήσεις των TDS του υγρού αποβλήτου των μεθόδων W_0 , W_8 και W_9 , μια μείωση της τάξης του 12, 20 και 22% του βάρους της τέφρας αντίστοιχα λαμβάνει χώρα λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων. Αντίστοιχη μείωση μετρήθηκε με βάση τη ζύγιση της τέφρας πριν και μετά την επεξεργασία, επιβεβαιώνοντας το αποτέλεσμα. Παρατηρείται ότι η ποσότητα των αλάτων που απομακρύνεται όταν χρησιμοποιείται HNO_3 για τη ρύθμιση του pH κατά την έκπλυση είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται μόνο νερό. Για να διαπιστώσουμε αν η χρήση του HNO_3 οδηγεί, επίσης, σε βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου, τα διηθήματα αναλύθηκαν για επιλεγμένα μέταλλα και τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4.8. Η χρήση του HNO_3 μειώνει τη συγκέντρωση του Pb, Zn, Se και Mo στο υγρό απόβλητο. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου W_9 είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη συγκέντρωση του

Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0 , ενώ εκείνη του Zn είναι περίπου είκοσι φορές χαμηλότερη. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται HNO_3 παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στις συγκεντρώσεις του Ba, Cd, Cr και Sb στο υγρό απόβλητο. Η έκπλυση του Cu δεν επηρεάζεται από το HNO_3 , ενώ τα Hg, Ni, As είναι χαμηλά για όλες τις μεθόδους. Ειδικά για τον Pb, ένα μεγάλο μέρος του απομακρύνεται εύκολα κατά την έκπλυση των αλάτων λόγω ανόργανης συμπλοκοποίησης όπως έχει αναφερθεί και αλλού (Hyks et al., 2009; Hyks et al., 2007; Chandler et al., 1997).

Η εκπλυμένη τέφρα με τις μεθόδους W_0 , W_8 και W_9 δεν εξετάζεται με δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, αφού είναι προφανές ότι οι μέθοδοι αυτές δεν επαρκούν για τη σταθεροποίηση της τέφρας αλλά χρησιμοποιούνται ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας όπως περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

4.1.3.3 Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_9S_7)

Η τεχνική της έκπλυσης με νερό σε συνδυασμό με την κατεργασία με φωσφορικό οξύ, εξετάστηκε για τη βελτίωση της εκπλυσιμότητας της ιπτάμενης τέφρας. Για την επεξεργασία με νερό, μία απλή έκπλυση με νερό χωρίς ρύθμιση pH και δύο εκπλύσεις με ρύθμιση του pH διεξήχθησαν με αποτέλεσμα τρία δείγματα εκπλυμένης τέφρας: W_0 , W_8 και W_9 (όπως έχουν περιγραφεί στην προηγούμενη παράγραφο). Τα εκπλυμένα δείγματα υπέστησαν σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (10% της ακατέργαστης τέφρας) και κατέληξαν σε τρία δείγματα εκπλυμένης και σταθεροποιημένης τέφρας: W_0S_{10} , W_8S_{10} και W_9S_{10} . Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για την εκπλυμένη ιπτάμενη τέφρα W_8 με φωσφορικό οξύ 7% με αποτέλεσμα ένα δείγμα εκπλυμένης και σταθεροποιημένης τέφρας με ονομασία W_8S_7 . Στο τέλος της επεξεργασίας με το φωσφορικό οξύ, το pH του μίγματος ήταν 6.1, 5.8, 5.3 και 5.8 για τα δείγματα W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} και W_8S_7 αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής EN 12457/2 για τα 4 επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Οι τιμές των TDS και για τα τέσσερα δείγματα έχουν μειωθεί επιτυχώς, αρκετά κάτω από το νόμιμο όριο. Συγκρίνοντας τις μεθόδους W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} , παρατηρείται ότι η χρήση του νιτρικού οξέος οδηγεί σε ελαφρώς χαμηλότερες συγκεντρώσεις TDS στο έκπλυμα. Η μέθοδος W_8S_7 οδηγεί σε ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση TDS στο έκπλυμα. Οι τιμές pH των εκπλυμάτων εμφανίζουν υψηλή μείωση κατά περίπου 4,5 μονάδες, σε σύγκριση με την τιμή του pH του εκπλύματος της ακατέργαστης τέφρας (11,94). Για τη μέθοδο W_8S_7 όπου χρησιμοποιείται 7% φωσφορικό οξύ το pH του εκπλύματος είναι περίπου μια μονάδα υψηλότερο σε σύγκριση με τις μεθόδους που διενεργήθηκαν με 10% φωσφορικό οξύ (W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10}). Η αγωγιμότητα για όλες τις μεθόδους είναι σημαντικά μικρότερη λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων. Για όλες τις μεθόδους, η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα είναι κάτω από τις οριακές τιμές για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Ωστόσο, άλλα μέταλλα με χαμηλή συγκέντρωση στο έκπλυμα της ακατέργαστης τέφρας κινητοποιούνται μετά την επεξεργασία με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια. Αυτό συμβαίνει για το Sb για όλες τις μεθόδους, για το Se (W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10}), για το Mo μόνο για τη μέθοδο W_0S_{10} και για το Cr μόνο για τη μέθοδο W_8S_7 . Επίσης, η συγκέντρωση του As αυξάνεται για τις μεθόδους W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} . Οι συγκεντρώσεις του Ba και Zn μειώνονται για όλες τις μεθόδους, ενώ η συγκέντρωση του Hg παραμένει σταθερή. Η συγκέντρωση του Cd, επίσης, παραμένει σταθερή για τις μεθόδους W_8S_{10} και W_9S_{10} αλλά μειώνεται για τις W_0S_{10} και W_8S_7 . Το Cr στο έκπλυμα μειώνεται για τις

μεθόδους W_8S_{10} και W_9S_{10} , αλλά αυξάνεται για τη μέθοδο W_0S_{10} με τιμή κοντά στο νόμιμο όριο. Ο Cu στο έκπλυμα παρουσιάζει μείωση για τη μέθοδο W_8S_7 και αύξηση για όλες τις άλλες μεθόδους. Η συγκέντρωση του Ni αυξάνει ελαφρώς μόνο για τις μεθόδους W_8S_{10} και W_9S_{10} .

Συνολικά, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας.

4.1.3.4 Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_0+S_x)

Νερό ($L/S=2l/kg$), φωσφορικό οξύ (10% κ.β.) και ιπτάμενη τέφρα (150g) αναμίχθηκαν ώστε να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονα σε ένα στάδιο η έκπλυση με νερό και η χημική σταθεροποίηση (W_0+S_{10}). Μετά από αυτή την κατεργασία το pH του μίγματος ήταν ίσο με 5.9. Το στερεό υπόλειμμα (επεξεργασμένη τέφρα) διαχωρίστηκε με διήθηση και ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση των TDS στο έκπλυμα μειώνεται σημαντικά, με τιμή κάτω από τα νόμιμα όρια. Ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς ώστε η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα να είναι πλέον πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο. Η συγκέντρωση του Zn, Ba και Mo στο έκπλυμα επίσης μειώνεται. Η συγκέντρωση του Cr αυξάνεται, αλλά εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από το όριο. Το μόνο πρόβλημα της μεθόδου W_0+S_{10} είναι η κινητοποίηση του Sb, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται σημαντικά, καταλήγοντας σε τιμή που υπερβαίνει το νόμιμο όριο.

Επιπλέον, αναλύθηκε το υγρό απόβλητο της διεργασίας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα για το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0 , η συγκέντρωση του Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0+S_{10} είναι σημαντικά χαμηλότερη λόγω της χημικής σταθεροποίησης που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την έκπλυση. Η συγκέντρωση του Pb είναι ακόμη χαμηλότερη και από αυτή των μεθόδων W_8 και W_9 , όπου χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ. Επίσης, οι συγκεντρώσεις του Cr και Mo μειώθηκαν. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του Cd και Zn αυξήθηκαν, ενώ η συγκέντρωση Ba είναι ελαφρώς υψηλότερη από τη συγκέντρωση του υγρού αποβλήτου της μεθόδου (W_0), αλλά χαμηλότερη από εκείνη των μεθόδων W_8 και W_9 . Επιπλέον, με τη μέθοδο W_0+S_{10} επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αφαίρεση αλάτων, καθώς η συγκέντρωση TDS είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη της απλής έκπλυσης W_0 , αλλά χαμηλότερη από εκείνη των μεθόδων W_8 και W_9 .

4.1.3.5 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση (S_xW_0)

Για τη μέθοδο επεξεργασίας $S_{10}W_0$ χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλογία L/S και φωσφορικού οξέος προς τέφρα όπως και στη μέθοδο W_0+S_{10} , αλλά οι δύο τεχνικές επεξεργασίας διεξήχθησαν σε δύο στάδια. Πρώτα πραγματοποιήθηκε η χημική σταθεροποίηση με μια μικρή ποσότητα νερού και στη συνέχεια, σε δεύτερο στάδιο, η έκπλυση με το υπόλοιπο νερό. Μετά την επεξεργασία το pH του μίγματος ήταν 7,5. Το στερεό υπόλειμμα διαχωρίστηκε με διήθηση και ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 (Πίνακας 4.7). Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της μεθόδου $S_{10}W_0$ είναι παρόμοια με εκείνα της

μεθόδου W_0+S_{10} , με εξαίρεση τα TDS που είναι ελαφρώς υψηλότερα για τη μέθοδο $S_{10}W_0$ αλλά ακόμα κάτω από την οριακή τιμή.

Το υγρό απόβλητο της μεθόδου αναλύθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, η συγκέντρωση του Pb στο υγρό απόβλητο είναι σημαντικά μειωμένη, σε σύγκριση με τις μεθόδους W_0 , W_8 και W_9 , λόγω της χημικής σταθεροποίησης που πραγματοποιείται πριν από την έκπλυση. Συγκρίνοντας με τη μέθοδο W_0+S_{10} , οι συγκεντρώσεις του Zn και Cd στο υγρό απόβλητο της μεθόδου $S_{10}W_0$ είναι εξαιρετικά μειωμένες. Επίσης, οι συγκεντρώσεις του Ba και Cr είναι πιο χαμηλές. Μόνο η συγκέντρωση του Mo είναι ελαφρώς υψηλότερη για τη μέθοδο $S_{10}W_0$. Σε σύγκριση με τα υγρά απόβλητα των μεθόδων W_0 , W_8 και W_9 , η μέθοδος $S_{10}W_0$ εμφανίζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις για όλα τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν, εκτός από το Cd. Επιπλέον, η συγκέντρωση των TDS είναι ελαφρώς χαμηλότερη από εκείνη των μεθόδων W_0+S_{10} και W_0 και, φυσικά, χαμηλότερη από εκείνη των W_8 και W_9 .

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ελέγχθηκε μία τροποποίηση της μεθόδου $S_{10}W_0$ με στόχο την επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Στην τροποποίηση αυτή, η οποία ονομάζεται S_7W_0 , χρησιμοποιήθηκε μια διαφορετική αναλογία φωσφορικού οξέος προς τέφρα, δηλαδή 7% αντί για 10%. Η επεξεργασμένη τέφρα μετά την ξήρανση της έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4, παρουσιάζοντας μεγάλα συσσωματώματα που σπάνε και θρυμματίζονται εύκολα. Δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση του βάρους της τέφρας μετά την επεξεργασία, καθώς περίπου το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων στο υγρό απόβλητο ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 7% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης EN 12457/2 για τη μέθοδο αυτή φαίνονται στον Πίνακα 4.7. Όπως ήταν αναμενόμενο, το έκπλυμα της επεξεργασμένης τέφρας με τη μέθοδο S_7W_0 εμφανίζει υψηλότερο pH από το έκπλυμα της επεξεργασμένης τέφρας με τη μέθοδο $S_{10}W_0$, λόγω της μικρότερης ποσότητας οξέος που προστίθεται. Αυτή η αλλαγή του pH προκαλεί μια σημαντική μείωση της έκπλυσης του Sb, με αποτέλεσμα μια συγκέντρωση στο έκπλυμα κάτω από την οριακή τιμή. Όλες οι συγκεντρώσεις μετάλλων είναι κάτω από τις οριακές τιμές.



Εικόνα 4.4 Επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με τη μέθοδο S_7W_0

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος S_7W_0 μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα, προκειμένου να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο που παράγεται από αυτή τη μέθοδο φαίνεται να είναι λιγότερο μολυσμένο με βαρέα μέταλλα συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους που εξετάστηκαν, όπως μπορεί να φανεί στον Πίνακα 4.8. Συγκρίνοντας με το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0 παρατηρείται ότι ιδιαίτερα ως προς τον Pb η βελτίωση είναι θεαματική. Συμπεραίνουμε ότι η επιλογή να γίνει η έκπλυση με νερό μετά τη χημική σταθεροποίηση είναι πολύ καλύτερη από το να προηγηθεί της χημικής σταθεροποίησης μια προεργασία έκπλυσης με νερό.

Για περαιτέρω βελτίωση της μεθόδου, ελέγχθηκε μια δεύτερη τροποποίηση, η οποία ονομάζεται $S_{Na7}W_0$. Στην τροποποίηση αυτή, μια διαφορετική πηγή φωσφορικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε, το δισόξινο φωσφορικό νάτριο ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) αντί του φωσφορικού οξέος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των εκπλυμάτων EN 12457/2, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7, η μέθοδος $S_{Na7}W_0$ οδηγεί σε υψηλότερο pH και περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης Sb στο έκπλυμα, συγκρινόμενη με τη μέθοδο S_7W_0 . Ωστόσο, φαίνεται ότι η μέθοδος $S_{Na7}W_0$ κινητοποιεί το Cr οδηγώντας σε συγκέντρωση που υπερβαίνει την οριακή τιμή. Για το λόγο αυτό κρίνεται μη επιτυχής ως προς τη σταθεροποίηση της τέφρας.

Συνοψίζοντας, αρχικά η μέθοδος $S_{10}W_0$, δηλαδή η σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση με νερό, αποδείχθηκε ως η καλύτερη μέθοδος μεταξύ αυτών που εξετάστηκαν, χωρίς όμως να επιτυγχάνει επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Προς περαιτέρω διερεύνηση, ελέγχθηκαν δύο τροποποιήσεις της. Η μία τροποποίηση, μέθοδος S_7W_0 , αναδείχθηκε ως η καλύτερη μέθοδος από όσες εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή και οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα, την επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο της μεθόδου είναι το λιγότερο επιβαρυνόμενο με βαρέα μέταλλα.

4.1.3.6 Προσθήκη ασβέστη μετά την επεξεργασία

Εξετάστηκε η χρήση ασβέστη και ασβεστοπολτού ($Ca(OH)_2$) για την επιπλέον σταθεροποίηση των ήδη επεξεργασμένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ. Τα επεξεργασμένα δείγματα τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από τις 2 πιο επιτυχείς μεθόδους σταθεροποίησης που εξετάστηκαν, δηλαδή τη μέθοδο $S_{Na7}W_0$ με $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 7% και τη μέθοδο S_7W_0 με H_3PO_4 7%. Χρησιμοποιήθηκε αναλογία ασβέστη προς τέφρα 5% και μικρή ποσότητα νερού για την ανάδευση. Τα μίγματα αφήνονται σε ηρεμία για 24h και στη συνέχεια σε 10g από κάθε ένα εφαρμόζεται η δοκιμή έκπλυσης. Μετά τις 24h τα δείγματα έχουν τη μορφή της Εικόνας 4.5. Δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ σκόνης και πολτού για κανένα δείγμα.



Εικόνα 4.5 Επεξεργασμένη τέφρα με τη μέθοδο S_7W_0 μετά την επεξεργασία με ασβέστη

Τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9. Παρατηρούμε χαμηλότερη τιμή pH, κατά περίπου 2 μονάδες, για τα επεξεργασμένα δείγματα με πολτό αντί σκόνης. Έχει ενδιαφέρον να δούμε στη συνέχεια πως αυτό επηρεάζει την εκπλυσιμότητα των μετάλλων. Επίσης, η αγωγιμότητα του εκπλύματος είναι μικρότερη με τη χρήση πολτού αντί σκόνης. Αυτό μπορεί να σημαίνει και λιγότερα TDS στο έκλυμα με τη χρήση πολτού.

Πίνακας 4.9 Ανάλυση εκπλύματος τέφρας ΑΣΑ μετά την επεξεργασία με ασβέστη

| Τέφρα: | $S_{Na_7}W_0$ | $S_{Na_7}W_0$ | S_7W_0 | S_7W_0 |
|---------------------|---------------|---------------|----------|----------|
| Ασβέστης: | Σκόνη | Πολτός | Σκόνη | Πολτός |
| Όγκος (ml) | 92 | 93 | 96 | 98 |
| pH | 12.4 | 10.3 | 12.2 | 9.5 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 6.3 | 2.4 | 5.2 | 3.3 |

Ακολουθούν στον Πίνακα 4.10 οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των μετάλλων στο έκλυμα (με χρήση ICP-AES). Μετρήθηκαν μόνο τα Sb, Se, Cr και Pb τα οποία αποτελούν τα προβληματικά στοιχεία που θέλουμε να διαπιστώσουμε αν τα επηρεάζει η χρήση ασβέστη. Στον ίδιο Πίνακα περιλαμβάνονται, προς σύγκριση, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκλυμα της αντίστοιχης τέφρας για κάθε περίπτωση χωρίς τη χρήση ασβέστη.

Πίνακας 4.10 Συγκέντρωση επιλεγμένων μετάλλων στο έκλυμα της τέφρας ΑΣΑ πριν και μετά την επεξεργασία με ασβέστη (α) της επεξεργασμένης τέφρας με τη μέθοδο $S_{Na_7}W_0$ και (β) της επεξεργασμένης τέφρας με τη μέθοδο S_7W_0

| Τέφρα: | $S_{Na_7}W_0$ | $S_{Na_7}W_0$ | $S_{Na_7}W_0$ | S_7W_0 | S_7W_0 | S_7W_0 | Όρια* |
|-----------|---------------|---------------|---------------|----------|-------------|-------------|-------|
| Ασβέστης: | - | Σκόνη | Πολτός | - | Σκόνη | Πολτός | |
| Cr | 1.7 | 1.4 | 1.5 | 0.92 | 1.3 | 0.7 | 1 |
| Pb | <0.01 | 0.22 | 0.01 | <0.01 | 0.08 | 0.01 | 1 |
| Sb | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.07 | 0.07 |
| Se | <0.02 | 0.42 | 0.45 | <0.01 | 0.40 | 0.21 | 0.05 |

* οριακές τιμές για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα (2003/33/EC)

Η χρήση ασβέστη στα δύο δείγματα επεξεργασμένης τέφρας δεν οδήγησε σε περαιτέρω μείωση της εκπλυσιμότητας των στοιχείων που μετρήθηκαν, αλλά αντιθέτως σε αύξηση ορισμένων στοιχείων πάνω από την οριακή τιμή. Πιο συγκεκριμένα, για την κατεργασμένη με τη μέθοδο $S_{Na7}W_0$ τέφρα η χρήση ασβέστη και στις δύο μορφές οδηγεί σε εκπλυσιμότητα που υπερβαίνει τα όρια για το Cr και το Se, καθώς το Cr παραμένει στην ίδια υψηλή τιμή ενώ το Se αυξάνεται σημαντικά. Στην περίπτωση της κατεργασμένης με τη μέθοδο S_7W_0 τέφρας η χρήση ασβέστη σε σκόνη ενισχύει την εκπλυσιμότητα του Cr και Se σε επίπεδα που υπερβαίνουν τα όρια, ενώ η χρήση πολτού μειώνει λίγο την εκπλυσιμότητα του Cr, αλλά ενισχύει την εκπλυσιμότητα του Sb και Se τα οποία μετά τη χρήση του πολτού, επίσης, υπερβαίνουν τα όρια.

Καταλήγοντας, συμπεραίνουμε από τα παραπάνω ότι η χρήση ασβέστη δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, αλλά αντιθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε αύξηση της εκπλυσιμότητας σημαντικά τοξικών στοιχείων, όπως το Cr, Sb και Se.

4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση σταθεροποιημένης τέφρας ΑΣΑ

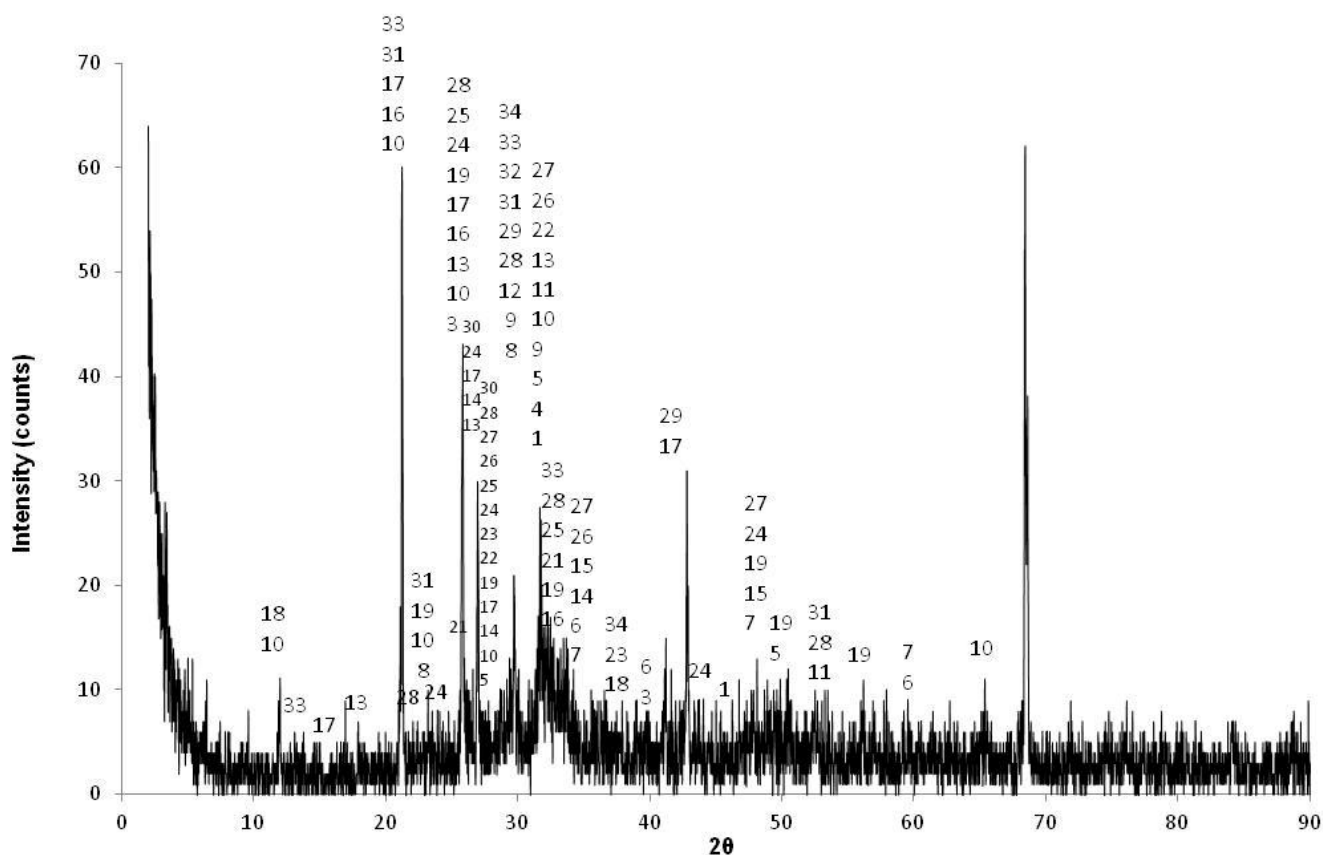
Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση (XRD) της επεξεργασμένης τέφρας ΑΣΑ με την επιτυχημένη μέθοδο S_7W_0 όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.5. Οι πιθανές κρυσταλλικές δομές που εντοπίστηκαν στο διάγραμμα XRD παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11.

Η σταθεροποιημένη τέφρα εξακολουθεί να είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και ενώσεις του Ca. Ένα μεγάλο μέρος του NaCl και KCl έχουν απομακρυνθεί στο υγρό απόβλητο της διεργασίας με αποτέλεσμα οι εντάσεις τους στο διάγραμμα της επεξεργασμένης τέφρας να είναι πολύ χαμηλές. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Επίσης, ο φώσφορος που προστέθηκε κατά την επεξεργασία εντοπίζεται κυρίως σε σταθερές ενώσεις του Ca, Pb, Zn και Mg.

Πίνακας 4.11 Πιθανές κρυσταλλικές δομές σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ (με τη μέθοδο S_7W_0) από την ανάλυση XRD

| Άλατα Na, K | Ενώσεις Ca | Ενώσεις Si | Ενώσεις Pb | Ενώσεις P | Άλλες ενώσεις |
|----------------|--|---|---|--|------------------------------------|
| NaCl, KCl | CaSO ₄ , CaSO ₃ , Ca ₃ (SO ₃) ₂ SO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ , Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈), CaCO ₃ , | SiO ₂ , Ca ₂ Al(AlSiO ₇), CaAl ₂ SiO ₆ , Ca ₂ SiO ₄ , Ca(TiSiO ₅), Ca ₂ TiSiO ₆ , K(AlSi ₂ O ₆), KAlSiO ₄ , Ba ₃ SiO ₅ , BaSiO ₃ | PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , PbO, Pb ₃ O ₂ Cl ₂ | Pb ₃ (PO ₄) ₂ , Pb ₈ P ₂ O ₁₃ , Pb ₈ O ₅ (PO ₄) ₂ , Ca ₄ O(PO ₄) ₂ , CaZn ₂ (PO ₄) ₂ Zn ₂ P ₂ O ₇ , Zn ₃ (PO ₄) ₂ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Mg ₂ P ₂ O ₇ , | Zn(ClO ₄) ₂ |

Επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ - S7W0

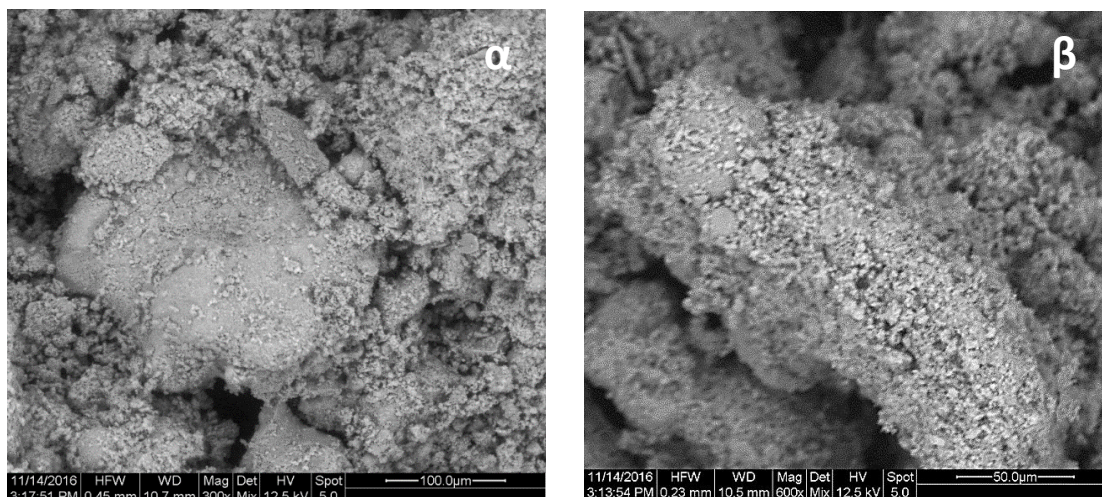


- | | |
|---|--|
| (1) Halite - NaCl | (18) Zinc chlorate – Zn(ClO ₄) ₂ |
| (2) Sylvite – KCl | (19) Lead oxide – PbO ₂ |
| (3) Calcium sulfate – CaSO ₄ | (20) Plattnerite – PbO ₂ |
| (4) Calcium sulfite – CaSO ₃ | (21) Minium – Pb ₃ O ₄ |
| (5) Calcium sulfate sulfite – Ca ₃ (SO ₃) ₂ SO ₄ | (22) Lead oxide – PbO |
| (6) Calcium aluminum oxide – Ca ₃ Al ₂ O ₆ | (23) Barium oxide silicate – Ba ₃ OSiO ₄ |
| (7) Calcium aluminum oxide – Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈) | (24) Barium silicate – BaSiO ₃ |
| (8) Calcite – CaCO ₃ | (25) Lead phosphate – Pb ₃ (PO ₄) ₂ |
| (9) Calcium carbonate – CaCO ₃ | (26) Lead phosphate – Pb ₈ P ₂ O ₁₃ |
| (10) Silicon oxide – SiO ₂ | (27) Lead oxide phosphate – Pb ₈ O ₅ (PO ₄) ₂ |
| (11) Gehlenite – Ca ₂ Al(AlSiO ₇) | (28) Calcium oxide phosphate – Ca ₄ O(PO ₄) ₂ |
| (12) Calcium aluminum silicate – CaAl ₂ SiO ₆ | (29) Zinc phosphate – Zn ₂ P ₂ O ₇ |
| (13) Calcium silicate – Ca ₂ SiO ₄ | (30) Zinc phosphate – Zn ₃ (PO ₄) ₂ |
| (14) Titanite – Ca(TiSiO ₅) | (30) Magnesium phosphate – Mg ₃ (PO ₄) ₂ |
| (15) Calcium titanium silicon oxide – Ca ₂ TiSiO ₆ | (32) Magnesium phosphate – Mg ₂ P ₂ O ₇ |
| (16) Potassium aluminum silicate – K(AlSi ₂ O ₆) | (33) Calcium zinc phosphate – CaZn ₂ (PO ₄) ₂ |
| (17) Potassium aluminum silicate – KAlSiO ₄ | |

Διάγραμμα 4.5 Ανάλυση XRD για την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ με τη μέθοδο S₇W₀

4.1.5 Ανάλυση μορφολογίας σταθεροποιημένης τέφρας ΑΣΑ

Η εικόνα 4.6 αποτελεί φωτογραφία SEM της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας με τη μέθοδο επεξεργασίας S_7W_0 , όπου παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα των σωματιδίων της τέφρας τα οποία οφείλονται στην επεξεργασία. Επίσης, σύμφωνα με την ανάλυση SEM η σταθεροποιημένη ιπτάμενη τέφρα περιέχει O, Ca, C, P, Si, S, Al, Na, K, Cl και Mg.



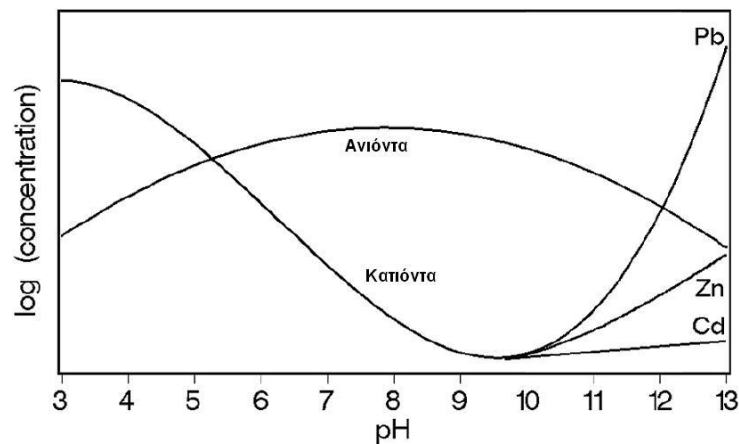
Εικόνα 4.6 Φωτογραφία SEM της επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ με τη μέθοδο επεξεργασίας S_7W_0 (α) x300 και (β) x600

4.1.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων

4.1.6.1 Γενικά

Η διεργασία της έκπλυσης εξαρτάται από πολλούς φυσικοχημικούς παράγοντες και ένας από τους πιο σημαντικούς είναι το pH. Κατά την έκπλυση της τέφρας, τα μέταλλα που σχηματίζουν εύκολα διαλυτές ενώσεις όπως NaCl ή KCl απελευθερώνονται από την τέφρα ανεξάρτητα από το pH. Αντιθέτως, η διαλυτότητα πολλών άλλων μεταλλικών ενώσεων επηρεάζεται έντονα από το pH. Καθώς η τέφρα από την καύση ΑΣΑ είναι αλκαλική, μια έκπλυση με νερό ή ελαφρώς όξινο νερό οδηγεί γενικά σε έκπλυμα με υψηλό pH (Ferreira et al., 2008).

Τα περισσότερα τοξικά μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται εν διαλύσει ως κατιόντα, π.χ. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , και γενικά γίνονται σταδιακά αδιάλυτα καθώς το pH αυξάνει (Περουλάκη, 2004). Συνήθως εμφανίζουν μέγιστη εκπλυσιμότητα σε πολύ χαμηλές τιμές pH και ελάχιστη σε ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον (Paoletti et al., 2001). Τα επαμφοτερίζοντα στοιχεία, όπως ο Pb, Zn και Cu, σχηματίζουν κατιόντα σε όξινο pH αλλά επίσης σχηματίζουν διαλυτά υδροξείδια σε αλκαλικό pH. Ως εκ τούτου, εμφανίζουν υψηλή εκπλυσιμότητα σε χαμηλές αλλά και υψηλές τιμές pH (Ferreira et al., 2008). Διαφορετική συμπεριφορά έκπλυσης εμφανίζουν τα μέταλλα που σχηματίζουν οξυανιόντα, όπως για παράδειγμα το Cr, As, Sb και Mo. Τα μέταλλα αυτά εμφανίζουν μέγιστη εκπλυσιμότητα κοντά στην περιοχή του ουδέτερου pH, η οποία μειώνεται ελαφρώς σε χαμηλότερες αλλά και υψηλότερες τιμές pH (Paoletti et al., 2001). Στο Διάγραμμα 4.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά οι διαφορετικές συμπεριφορές έκπλυσης των μετάλλων σε συνάρτηση με το pH.



Πηγή: Προσαρμοσμένο από Paoletti et al., 2001

Διάγραμμα 4.6 Εκπλυσιμότητα των μετάλλων σε συνάρτηση με το pH

4.1.6.2 Σύγκριση μεθόδων W_0+S_{10} και $S_{10}W_0$: Επίδραση του pH στην ποιότητα του υγρού αποβλήτου

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μεθόδων W_0+S_{10} και $S_{10}W_0$ παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 (Πίνακας 4.7) για όλα τα μέταλλα είναι παρόμοια. Σημειώνεται ότι το pH του εκπλύματος είναι σχεδόν το ίδιο και για τις δύο μεθόδους. Αντιθέτως, για τα υγρά απόβλητα των δύο μεθόδων παρατηρείται στο pH μία διαφορά μίας μονάδας, στην οποία ενδεχομένως να οφείλεται το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις του Zn και Cd στο υγρό απόβλητο της μεθόδου $S_{10}W_0$ (pH=7.5) είναι σημαντικά μικρότερες από το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0+S_{10} (pH=6.4). Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις του Ba και Cr αλλά χωρίς τόσο μεγάλη διαφορά. Φαίνεται, λοιπόν, ότι επιτυγχάνεται με ένα πολύ απλό τρόπο (δηλαδή χημική σταθεροποίηση με παρουσία μικρής ποσότητας νερού και στη συνέχεια προσθήκη της υπόλοιπης, απαραίτητης για την έκπλυση, ποσότητας νερού) να βελτιωθεί σημαντικά το υγρό παραπροϊόν της μεθόδου.

Μια ερμηνεία αυτού του φαινομένου μπορεί να δοθεί εξετάζοντας την επίδραση που έχει το pH στην εκπλυσιμότητα των μετάλλων που περιέχονται στην τέφρα. Με βάση μετρήσεις της συγκέντρωσης μετάλλων στο έκπλυμα αντίστοιχων υπολειμμάτων για διαφορετικές τιμές pH (Quina et al., 2009), παρατηρείται ότι η εκπλυσιμότητα του Cd μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνει το pH και αυτό ξεκινάει από την τιμή pH περίπου 6. Οπότε η διαφορά στο pH κατά 1 περίπου μονάδα σε αυτή την περιοχή τιμών pH (6.4-7.5) που υπάρχει μεταξύ των δύο μεθόδων W_0+S_{10} και $S_{10}W_0$ δικαιολογεί πιθανώς τη μεγαλύτερη παρουσία του Cd στο διάλυμα και κατ' επέκταση στο υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0+S_{10} . Το ίδιο ισχύει και για τον Zn σε αυτή την περιοχή τιμών.

4.1.6.3 Η εκπλυσιμότητα του Pb

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.1.6.1 ο Pb εμφανίζει υψηλή εκπλυσιμότητα σε χαμηλές αλλά και σε υψηλές τιμές pH. Καθώς τα υπολείμματα APC σε υδατικό διάλυμα εμφανίζουν υψηλό pH, συνήθως μεγαλύτερο από 12, είναι σύνηθες ο Pb να εκπλένεται σε μεγάλο ποσοστό και να υπερβαίνει κατά πολύ τα νόμιμα όρια, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της τέφρας ΑΣΑ που εξετάστηκε.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η εκπλυσιμότητα του Pb μετά από όλες τις μεθόδους επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν εμφανίζει πολύ μεγάλη μείωση με αποτέλεσμα να είναι πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο. Σημειώνεται ότι για τις μεθόδους που εξετάστηκαν το pH του εκπλύματος εμφανίζει τιμές από 7.3 έως 10.8 και το γεγονός ότι ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς σε κάθε περίπτωση συνάδει με τις υπόλοιπες αναφορές τις βιβλιογραφίας (Mizutani et al., 2000; Quina et al., 2010) που επιβεβαιώνουν την επιτυχή σταθεροποίηση του Pb με χρήση φωσφορικών σε μεγάλο εύρος pH.

Σε διάφορες μελέτες γεωχημικής μοντελοποίησης εντοπίζονται οι πιθανές ενώσεις που ελέγχουν την εκπλυσιμότητα του Pb από υπολείμματα καύσης ΑΣΑ για διάφορες περιοχές τιμών pH (Eighmy et al., 1995; Van der Bruggen et al., 1998; Van Herck et al., 2000; Geysen et al., 2004; Astrup et al., 2006a,b; Yan et al., 2008). Ωστόσο, όπως παρατηρείται και σε μια συγκεντρωτική παράθεσή τους (Quina et al., 2009) τα αποτελέσματα των μελετών σε πολλές περιπτώσεις διαφέρουν.

4.1.6.4 Το πρόβλημα με την εκπλυσιμότητα του Sb

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ με τις εξεταζόμενες μεθόδους της παρούσας διατριβής, εντοπίζεται το πρόβλημα της κινητοποίησης του αντιμονίου (Sb) μετά την επεξεργασία της τέφρας.

Το αντιμόνιο έχει πρόσφατα συγκεντρώσει το ενδιαφέρον λόγω των αυστηρών ορίων έκπλυσης που έχει θέσει η ΕΕ με την Οδηγία 1999/31/ΕC περί της υγειονομικής ταφής των αποβλήτων αλλά και λόγω της ευρείας χρήσης του σε ορισμένα προϊόντα (επιβραδυντικά φλόγας, κράματα, χρωστικές ουσίες κ.α.) (Okkenhaug et al., 2013). Στις περισσότερες δοκιμές έκπλυσης δεν προβλέπεται οριακή τιμή για το Sb, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τη δοκιμή TCLP, ενώ αντιθέτως η ΕΕ προβλέπει πολύ αυστηρά όρια για το Sb αλλά και το Se.

Η διαλυτότητα του αντιμονίου που περιέχεται στα υπολείμματα APC επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Σε μία μελέτη (Okkenhaug et al., 2013) παρατηρήθηκε για **μη επεξεργασμένα** υπολείμματα APC ότι το Sb δεν εκπλένεται όταν το pH είναι από 11.5 έως 12.5, ενώ για τιμή pH περίπου 10 παρατηρείται μία σημαντική αύξηση της διαλυτότητας η οποία αυξάνει περαιτέρω για pH<10. Σε άλλη μελέτη (Astrup et al., 2006a) εντοπίστηκε μία παρόμοια εξάρτηση της διαλυτότητας του Sb από το pH για υπολείμματα APC που έχουν υποστεί έκπλυση με νερό (prewashed). Τέλος, βρέθηκε ότι η εκπλυσιμότητα του Sb από υπολειμματική τέφρα (grate ash) εμφανίζει μέγιστες τιμές για pH από 6 έως 8, και μείωση για πιο υψηλές τιμές pH (Paoletti et al., 2001).

Μόνο δύο μελέτες εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία (Derie et al., 1996; Aubert et al., 2006) οι οποίες παρέχουν δεδομένα για την εκπλυσιμότητα του Sb από υπολείμματα APC μετά από επεξεργασία με φωσφορικά. Και οι δύο χρησιμοποιούν μία παρόμοια μέθοδο σταθεροποίησης η οποία περιλαμβάνει έκπλυση, χρήση φωσφορικών και θέρμανση. Στη

μία μελέτη (Derie et al., 1996), χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της μεθόδου η δοκιμή έκπλυσης TCLP και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μετά την επεξεργασία μεγαλώνει η εκπλυσιμότητα του Cr, As, Sb και σε μικρότερο βαθμό του Hg. Πιο συγκεκριμένα, η εκπλυσιμότητα του Sb σχεδόν δεκαπλασιάστηκε μετά την επεξεργασία. Στην άλλη μελέτη (Aubert et al., 2006), χρησιμοποιήθηκε η ευρωπαϊκή δοκιμή έκπλυσης EN 12457/1 και εντοπίστηκε ότι η μέθοδος δεν σταθεροποιεί επαρκώς το Cr και η απόδοσή της είναι μικρή για το Sb και το Cd. Και στις δύο μελέτες δεν δίνεται εξήγηση γιατί αυτά τα στοιχεία σταθεροποιούνται σε μικρό βαθμό ή στην χειρότερη περίπτωση εκπλένονται περισσότερο μετά την επεξεργασία.

Επίσης, η κινητοποίηση του Sb μετά από άλλες τεχνικές επεξεργασίας έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες μελέτες. Σε μία εργασία (Wilewska-Bien et al., 2007) μελετάται μία απλή τεχνική έκπλυσης και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την κινητοποίηση του Sb μετά την έκπλυση. Σε άλλη μελέτη (Haugsten and Gustavson, 2000), όπου αξιολογείται η εκπλυσιμότητα του υαλώδους υπολείμματος (vitrified slag) ιπτάμενης τέφρας ως προς τις απαιτήσεις των υλικών κατηγορίας I σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία για τα οικοδομικά υλικά, το Sb αποτέλεσε το μόνο προβληματικό στοιχείο καθώς οι τιμές της εκπλυσιμότητάς του βρίσκονταν στην περιοχή των οριακών τιμών. Τέλος, σε άλλη εργασία (Kerch et al., 2004), όπου μελετήθηκε η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από υπερκρίσιμη εκχύλιση (supercritical fluid extraction), η δοκιμή έκπλυσης για την επεξεργασμένη τέφρα έδειξε αύξηση της εκπλυσιμότητας του Sb.

Ενδέχεται, λοιπόν, σε πολλές μελέτες αξιολόγησης μεθόδων επεξεργασίας όπου το Sb δεν περιλαμβάνεται στα μετρούμενα μέταλλα, να αποτελεί μια προβληματική παράμετρο που δεν έχει αξιολογηθεί. Σε κάθε περίπτωση, οι μελέτες που προαναφέρθηκαν αλλά και η παρούσα εντοπίζουν τη σημαντική κινητοποίηση του Sb σε συγκεκριμένες περιοχές pH και αναδεικνύουν την ανάγκη διερεύνησης της συμπεριφοράς του Sb κατά την έκπλυση.

4.1.6.5 Το πρόβλημα με την εκπλυσιμότητα του Cr

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής σχετικά με την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ, εντοπίζεται η κινητοποίηση του Cr σε ορισμένες περιπτώσεις μετά την επεξεργασία της τέφρας. Σε αρκετές μελέτες της βιβλιογραφίας, επίσης, επισημαίνεται η αύξηση στην εκπλυσιμότητα του Cr μετά από προσθήκη ουσιών για τη χημική σταθεροποίηση των υπολειμμάτων, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Στην περίπτωση χημικής σταθεροποίησης υπολειμμάτων APC από καύση ΑΣΑ με χρήση φωσφορικών (Quina et al., 2010) δεν παρατηρήθηκε θετική επίδραση στην εκπλυσιμότητα του Cr, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα (DIN 38414-S4) του επεξεργασμένου υπολείμματος να υπερβαίνει το νόμιμο όριο. Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι σε αλκαλικό pH επικρατεί πιθανώς το Cr(VI) έναντι του Cr(III), και καθώς το Cr(VI) είναι πιο τοξικό από το Cr(III) προκαλεί δυσμενείς συνέπειες στο περιβάλλον. Αναφέρεται, επίσης, ότι σε οξειδωτικές συνθήκες και αλκαλικό pH, το Cr σχηματίζει οξυανιόντα CrO₄⁻ με αποτέλεσμα την κινητοποίηση του Cr και σε αυτή την περίπτωση πολύπλοκες ενώσεις ελέγχουν την εκπλυσιμότητά του (Quina et al., 2010; Hyks et al., 2009). Επίσης, όπως αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο, σύμφωνα με δύο μελέτες (Derie et al., 1996; Aubert et al., 2006) εντοπίζεται πρόβλημα με τη σταθεροποίηση του Cr από αντίστοιχα υπολείμματα APC μετά από επεξεργασία που περιλαμβάνει φωσφορικά χωρίς να δίνεται κάποια πιθανή εξήγηση.

Σε άλλη μελέτη (Lundtorp, 2001), η σταθεροποίηση υπολειμμάτων APC με χρήση FeSO_4 (Ferrox-process) οδήγησε σε κάποιες περιπτώσεις σε αύξηση της εκπλυσιμότητας του Cr σε σχέση με το ανεπεξέργαστο υπόλειμμα. Ως πιθανή εξήγηση αναφέρεται η οξείδωση του Cr(III) κατά την επεξεργασία με αποτέλεσμα την κινητοποίησή του ως Cr(VI). Αν και στην εν λόγω μελέτη δεν παρατηρήθηκε κάποια γενική τάση σχετικά με την εκπλυσιμότητα του Cr, εντοπίστηκε η θετική επίδραση που έχει το κλειστό περιβάλλον (μέσω δοκιμής έκπλυσης σε στήλη) στη μείωση της εκπλυσιμότητάς του.

Υπάρχουν μελέτες σχετικά με διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν την εκπλυσιμότητα του Cr. Σε μία από αυτές (Cai et al., 2003) προτείνεται η αποθήκευση των υπολειμμάτων της καύσης σε αναερόβιες συνθήκες ως μέθοδο για τη μείωση της εκπλυσιμότητας του Cr. Στην ίδια μελέτη εντοπίζεται η επίδραση των συνθηκών των δοκιμών έκπλυσης στην απελευθέρωση του Cr, καθώς η ξήρανση του δείγματος πριν τη δοκιμή αλλά και η διεξαγωγή της δοκιμής σε αερόβιες συνθήκες οδηγούν σε εκπλυσιμότητα Cr ακόμη και μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από τη δοκιμή έκπλυσης με χρήση υγρού δείγματος και αναερόβιου κλειστού συστήματος. Όπως αναφέρεται, στην περίπτωση χρήσης υγρού δείγματος και αναερόβιου συστήματος, η εκπλυσιμότητα του Cr μειώνεται, λόγω της οξείδωσης του αλουμινίου και της αναγωγής του χρωμίου από Cr (VI) σε Cr (III). Η χρήση δείγματος που δεν έχει προηγουμένως ξηρανθεί προτείνεται και σε άλλη μελέτη (Hu et al., 2008), καθώς η ξήρανση φαίνεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε 10-100 φορές μεγαλύτερη έκπλυση Cr σε δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου αλλά και σε δοκιμή έκπλυσης με στήλη.

Σε διάφορες μελέτες γεωχημικής μοντελοποίησης εντοπίζονται οι πιθανές ενώσεις που ελέγχουν την εκπλυσιμότητα του Cr από υπολείμματα καύσης ΑΣΑ για διάφορες περιοχές τιμών pH (Eighmy et al., 1995; Van der Bruggen et al., 1998; Astrup et al., 2006a,b; Hyks et al., 2009). Όπως και στην περίπτωση του Pb, τα αποτελέσματα των μελετών αυτών στις περισσότερες περιπτώσεις διαφέρουν (Quina et al., 2009).

4.2 Αποτελέσματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση ΙΑ

4.2.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

4.2.1.1 Υγρασία

Στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζεται η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος ιπτάμενης τέφρας από την καύση ιατρικών αποβλήτων, ο αριθμός των δειγμάτων των οποίων η υγρασία μετρήθηκε και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων. Σε παλαιότερη μελέτη (Χριστόπουλος, 2010) για δείγμα ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων από τον ίδιο αποτεφρωτήρα αναφέρεται υγρασία 0.35%. Η χαμηλή αυτή τιμή της υγρασίας οφείλεται στο ότι η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τα καυσαέρια και δεν έρχεται σε επαφή με το νερό κατά τη διάρκεια παραγωγής της. Στην περίπτωση της τέφρας που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, η σημαντικά υψηλή τιμή υγρασίας οφείλεται πιθανώς στον τρόπο αποθήκευσης της ιπτάμενης τέφρας στη μονάδα αποτέφρωσης ΙΑ Λιοσίων, σε μεγάλα πλαστικά σακιά, τα οποία αρχικά δεν φυλάσσονται σε κλειστό χώρο, αλλά έξω από το εργοστάσιο, με αποτέλεσμα οι καιρικές συνθήκες να επηρεάζουν την υγρασία του δείγματος.

4.2.1.2 Πυκνότητα

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας έγινε κατά ASTM C 642-90 και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.12.

4.2.1.3 pH

Το pH της τέφρας ΙΑ βρέθηκε ίσο με 12.2 επιβεβαιώνοντας την υψηλή αλκαλικότητα της τέφρας.

4.2.1.4 Ειδική επιφάνεια

Μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12. Σύμφωνα με την τιμή της ειδικής επιφάνειας, η ιπτάμενη τέφρα των ΙΑ είναι λίγο περισσότερο πορώδης από την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Λίγο χαμηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας ($5.027 \text{ m}^2/\text{g}$), αναφέρεται αλλού (Peng et al., 2010) για δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από τον κυκλώνα αποτεφρωτήρα ΙΑ. Σε άλλη μελέτη (Wu et al., 2011) περιλαμβάνεται πολύ υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας ($65.8 \text{ m}^2/\text{g}$) και όγκου πόρων ($0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$) για δείγμα ιπτάμενης τέφρας από αποτεφρωτήρα ΙΑ με σύστημα καθαρισμού αερίων παρόμοιο με το σύστημα του αποτεφρωτήρα που μελετάται στην παρούσα διατριβή. Τέλος, αναφέρεται τιμή ειδικής επιφάνειας ίση με $20 \text{ m}^2/\text{g}$ για ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από αποτεφρωτήρα μίγματος ιατρικών και βιομηχανικών αποβλήτων (Combo et al., 2009). Σε αντίστοιχη ανάλυση της ειδικής επιφάνειας τέφρας από καύση ιατρικών αποβλήτων στην Κίνα (Jin et al., 2010), η τιμή που αναφέρεται είναι $19.94 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Πίνακας 4.12 Περιεχόμενη υγρασία, πυκνότητα, pH, ειδική επιφάνεια και όγκος πόρων της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ

| | Μέσος όρος μετρήσεων | Τυπική απόκλιση | Αριθμός δειγμάτων | Μονάδες |
|--------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|--------------------------|
| Υγρασία (105 °C) | 8.06 | 0.50 | 3 | wt% |
| Πυκνότητα | 2.21 | 0.23 | 5 | g/cm³ |
| pH | 12.2 | 0.1 | 3 | |
| Ειδ. επιφάνεια–BET | 8.012 | | | m² /g |
| Όγκος πόρων | 0.029 | | | cm³ /g |

4.2.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση

Για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις της κοσκίνισης και ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13. Από την κοσκίνιση της ιπτάμενης τέφρας προέκυψε η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η οποία παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.7. Όπως παρατηρείται, το δείγμα είναι πολύ λεπτόκοκκο με περισσότερο από το 96% (κατά βάρος) των σωματιδίων να έχουν μέγεθος μικρότερο από 200 μm και περισσότερο από το 90% των σωματιδίων να έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm.

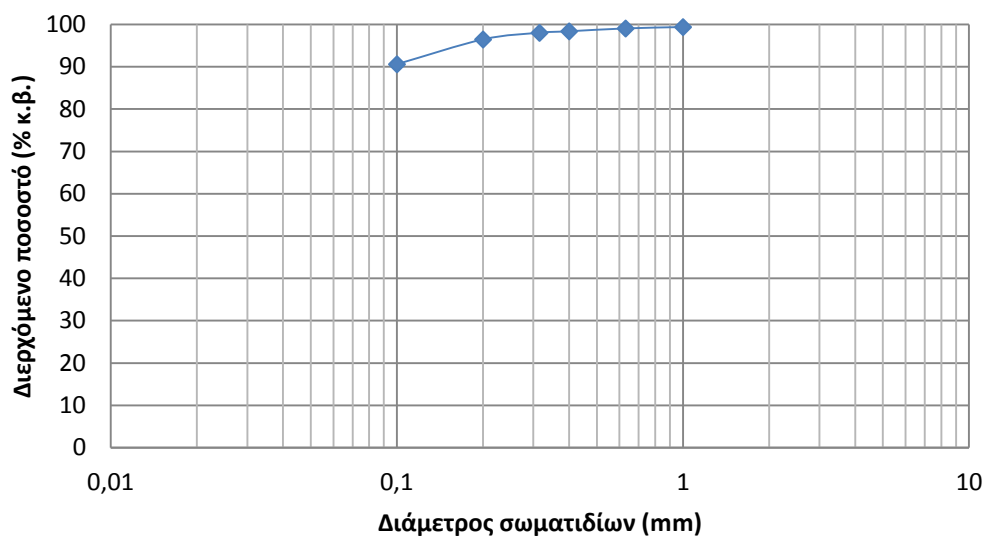
Το κλάσμα <100 μm, που προέκυψε από την ανάλυση με κόσκινα, αναλύθηκε περαιτέρω με laser προκειμένου να εξεταστεί εκτενέστερα η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων για το λεπτόκοκκο κλάσμα της τέφρας. Πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις της μέτρησης. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων του κλάσματος αυτού είναι περίπου 20 μm (Διάγραμμα 4.8). Παρά το γεγονός ότι το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση με laser ήταν το κλάσμα <100 μm που προέκυψε από την κοσκίνιση, μία μικρή ποσότητα σωματιδίων, περίπου 4% κ.ό., βρέθηκαν να είναι πιο χονδρόκοκκα από 100 μm. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αβεβαιότητες της ανάλυσης με κόσκινα και της ανάλυσης laser.

Υπάρχουν δύο μελέτες που περιλαμβάνουν κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από τον ίδιο αποτεφρωτήρα με την παρούσα μελέτη. Στη μία μελέτη (Χριστόπουλος, 2010), χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα με διάμετρο οπών 125 και 63μm και υπολογίστηκε ότι το 96% περίπου της μάζας του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας κυμαινόταν σε αυτό το κοκκομετρικό κλάσμα. Στην άλλη μελέτη (Kougemitrou et al., 2011), αναφέρεται ότι το 90% των σωματιδίων της τέφρας έχουν διάμετρο μικρότερη από 182 μm, 50% μικρότερη από 30 μm και 10% μικρότερη από 8 μm.

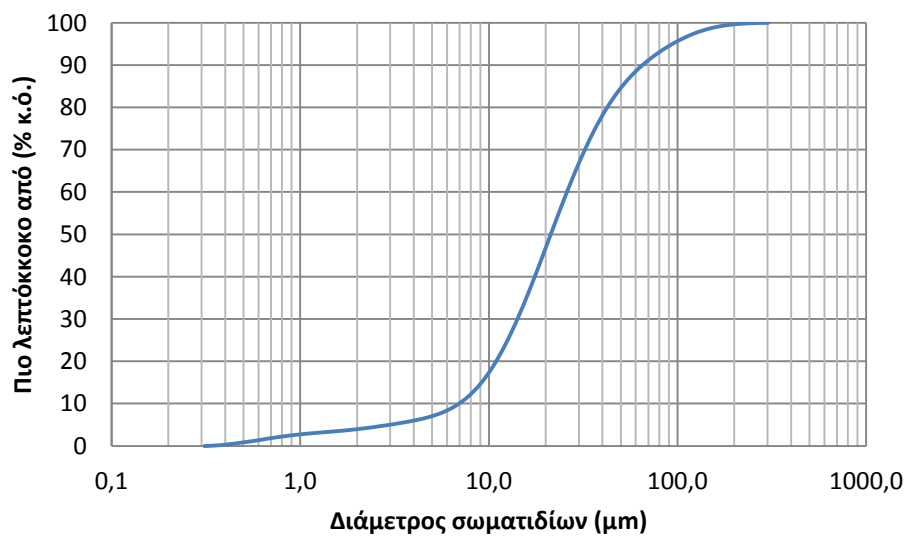
Ιδιαίτερα λεπτόκοκκη χαρακτηρίζεται η ιπτάμενη τέφρα ΙΑ και σε αντίστοιχη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία (Lombardi et al, 1998), σύμφωνα με την οποία 99% κ.β. των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας έχει μέγεθος μέχρι 73 μm. Σε άλλη μελέτη (Sukandar et al., 2006) που πραγματοποιήθηκε στην Ιαπωνία για αντίστοιχο δείγμα, βρέθηκε ότι 80% των σωματιδίων έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm. Επίσης, αλλού (Anastasiadou et al., 2012) αναφέρεται μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 120 μm. Παρόμοια κατανομή κοκκομετρίας παρουσιάζεται και σε άλλη εργασία (Peng et al., 2010). Τέλος, πολύ λεπτόκοκκη χαρακτηρίζεται και η ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από καύση ιατρικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε αποτεφρωτήρα στην Κολομβία με 75% κ.β. των σωματιδίων να έχουν μέγεθος μικρότερο από 10 μm (Combo et al., 2009).

Πίνακας 4.13 Ποσοστό τέφρας ΙΑ που παραμένει σε κάθε κόσκινο

| Διαβάθμιση κόσκινων (μm) | Μέσος Όρος | Τυπική Απόκλιση |
|--------------------------|------------|-----------------|
| 1000 | 0.63% | 0.61% |
| 630 | 0.33% | 0.09% |
| 400 | 0.68% | 0.17% |
| 315 | 0.36% | 0.06% |
| 200 | 1.56% | 0.13% |
| 100 | 5.85% | 0.55% |
| <100 | 90.59% | 0.61% |



Διάγραμμα 4.7 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (κοσκίνιση)



Διάγραμμα 4.8 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων για το κλάσμα <100μm της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (ανάλυση laser)

4.2.1.6 Στοιχειακή ανάλυση

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας από την καύση ΙΑ, όπως προσδιορίστηκε με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF), παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.14. Η ανάλυση XRF πραγματοποιήθηκε σε δύο επαναλήψεις. Επιπλέον, στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και η απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition – LOI), όπως προέκυψε από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

Από επισκόπηση της βιβλιογραφίας, συγκεντρώθηκαν οι τιμές της στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από διάφορες χώρες, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα II.7 του Παραρτήματος II (Lombardi et al., 1998; Zhao et al., 2008a; Bo et al., 2009; Sukandar et al., 2009; Χριστόπουλος, 2010; Kougemitrou et al., 2011; Wu et al., 2011; Al Fares, 2013; Pan et al., 2013a; Xie and Zhu, 2013). Παρατηρείται ότι για ορισμένα στοιχεία, όπως το Ca και το Na, παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις, οι οποίες οφείλονται κυρίως στα διαφορετικά συστήματα καθαρισμού των αερίων που χρησιμοποιούνται στις διάφορες μονάδες καύσης. Τα περισσότερα στοιχεία του δείγματος της παρούσας μελέτης εμφανίζουν συγκεντρώσεις εντός του εύρους τιμών της βιβλιογραφίας. Η υψηλή συγκέντρωση του Ca, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση υδρασβέστου κατά τον καθαρισμό των αερίων της καύσης και πριν τη συλλογή της τέφρας ΙΑ στα σακκόφιλτρα.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση για κάθε κλάσμα κοκκομετρίας. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί αν υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην τέφρα και του μεγέθους των σωματιδίων. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε κλάσμα κοκκομετρίας (<100μm, 100-200μm, 200-1000μm). Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζεται ο μέσος όρος των δύο επαναλήψεων για κάθε κλάσμα κοκκομετρίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ κοκκομετρίας και συγκέντρωσης στοιχείων στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ.

Σύμφωνα με μελέτη της βιβλιογραφίας (Sukandar et al., 2006), στην οποία διερευνήθηκε η ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα της δοκιμής TCLP, δεν εντοπίστηκε συσχέτιση μεταξύ κοκκομετρίας και εκπλυσιμότητας για τα περισσότερα βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 4.14 Σύσταση ιπτάμενης τέφρας ΙΑ

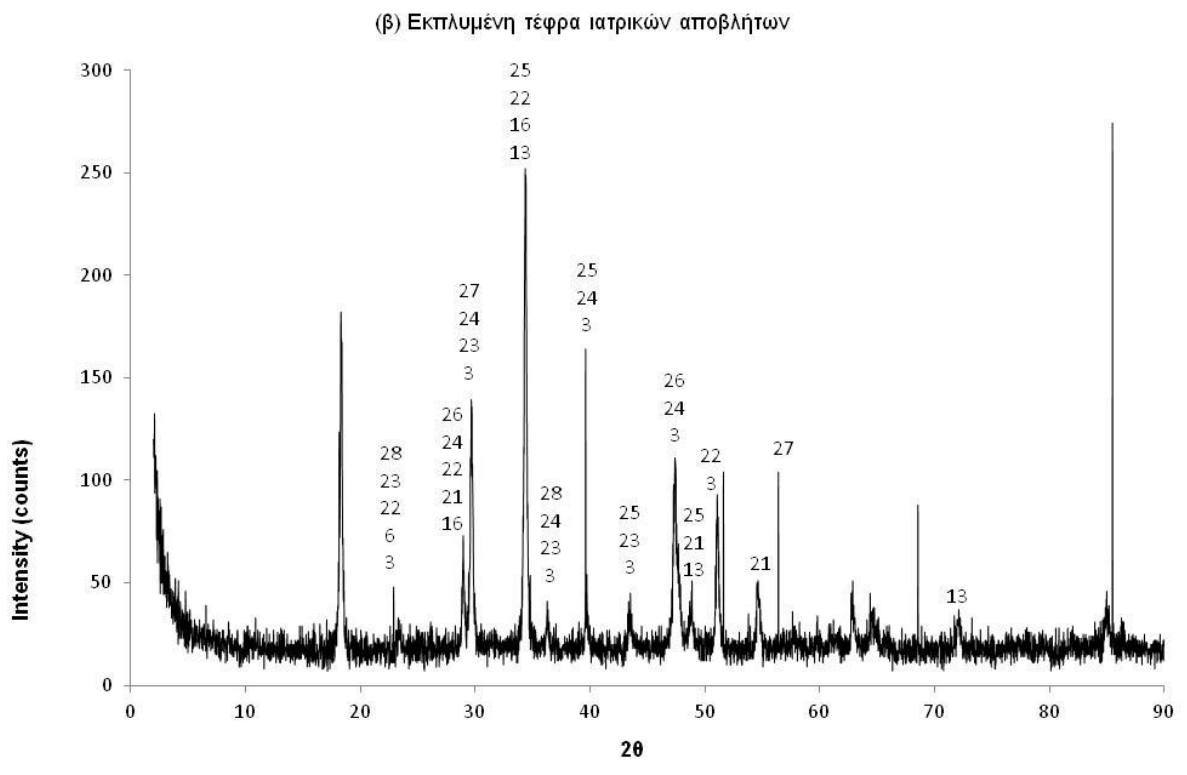
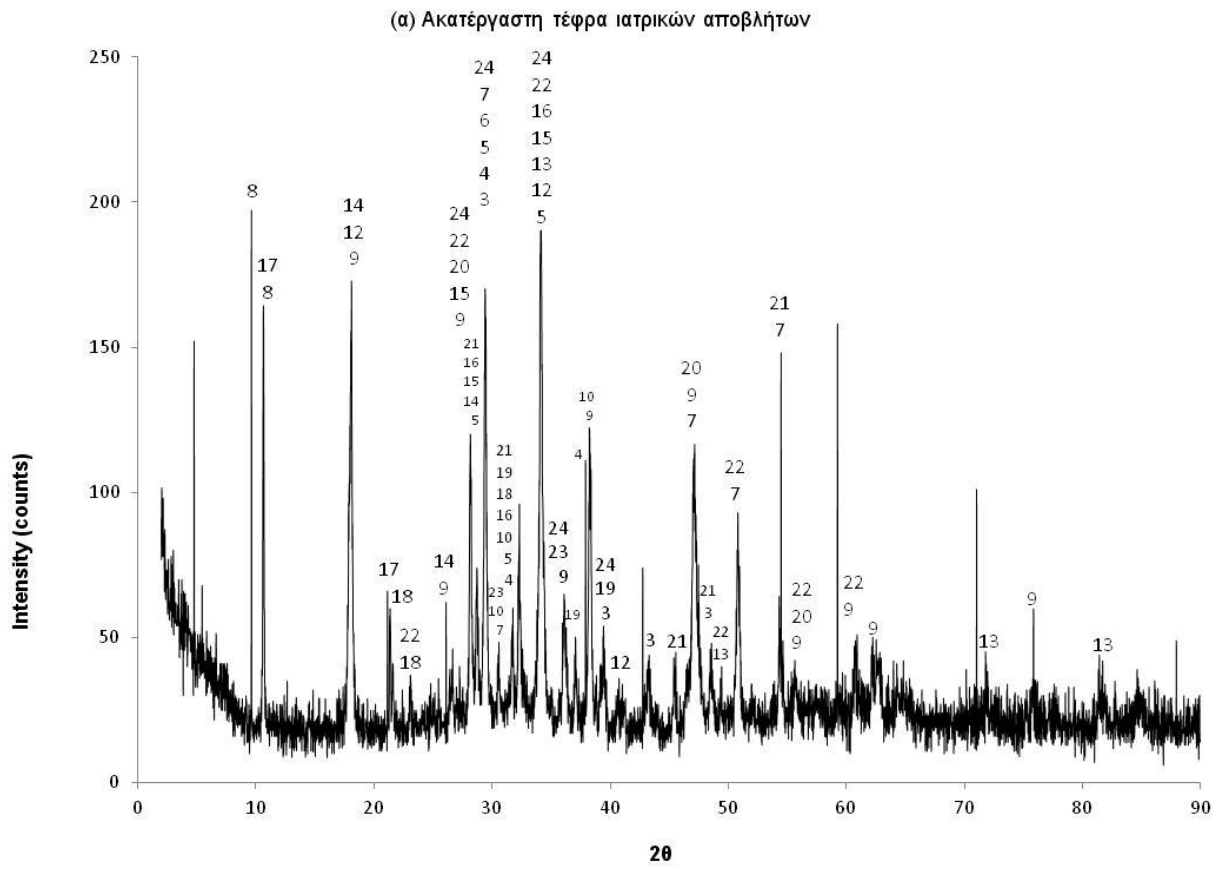
| | Μέσος όρος μετρήσεων | STDEV (n=2) |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------|
| Κύρια στοιχεία (w/w %) | | |
| CaO | 63.8 | 1.27 |
| Na ₂ O | 2.0 | 0.09 |
| SO ₃ | 1.1 | 0.02 |
| SiO ₂ | 0.8 | 0.01 |
| MgO | 0.9 | 0.04 |
| ZnO | 0.3 | 0.01 |
| K ₂ O | 0.3 | 0.01 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2 | 0.01 |
| Al ₂ O ₃ | 0.1 | 0.01 |
| Δευτερεύοντα στοιχεία (mg/kg) | | |
| CuO | 765 | 50 |
| BaO | 368 | 88 |
| PbO | 938 | 110 |
| P ₂ O ₅ | 278 | 25 |
| TiO ₂ | 134 | 38 |
| SrO | 198 | 39 |
| MnO | 64 | 26 |
| Cr ₂ O ₃ | 42 | 14 |
| Loss on ignition (%) | 27.4 | |

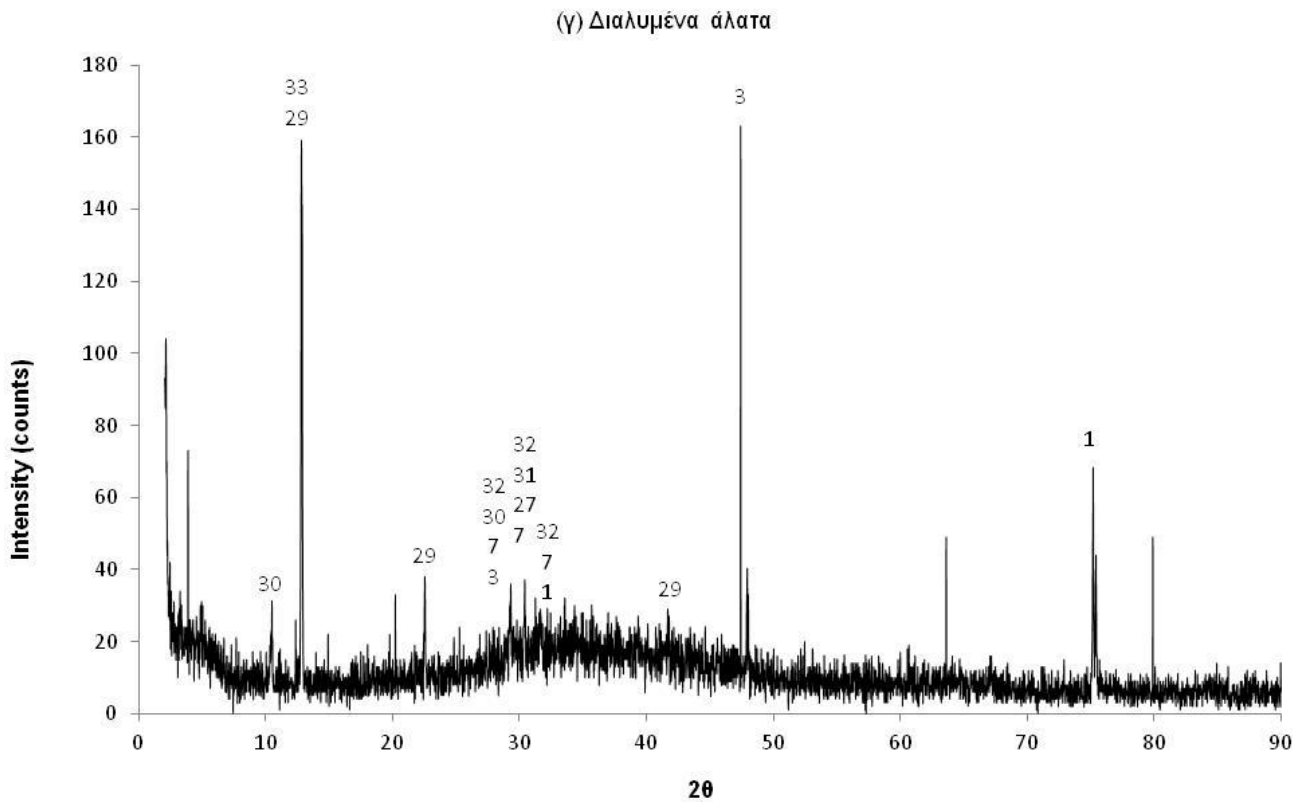
Πίνακας 4.15 Συγκέντρωση στοιχείων για κάθε κλάσμα κοκκομετρίας (<100μm, 100-200μm και 200-1000μm) της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ

| | <100 μm | 100-200μm | 200-1000μm |
|--------------------------------------|---------|-----------|------------|
| Κύρια στοιχεία (w/w %) | | | |
| CaO | 61.4 | 61.9 | 65.4 |
| Na ₂ O | 2.2 | 2.2 | 2.0 |
| SO ₃ | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| SiO ₂ | 0.8 | 0.8 | 0.9 |
| MgO | 0.9 | 0.5 | 0.6 |
| ZnO | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| K ₂ O | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2 | 0.2 | 0.4 |
| Al ₂ O ₃ | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Δευτερεύοντα στοιχεία (mg/kg) | | | |
| CuO | 830 | 765 | 650 |
| PbO | 605 | 570 | 465 |
| P ₂ O ₅ | 365 | 340 | 385 |
| TiO ₂ | 280 | 136 | 170 |
| BaO | 130 | 195 | 375 |
| SrO | 195 | 180 | 180 |
| MnO | 41 | nd | 21 |
| Cr ₂ O ₃ | 68 | 25 | 103 |
| NiO | 32 | 52 | 35 |

4.2.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ προσδιορίστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). Τα διαγράμματα που προέκυψαν για την ακατέργαστη τέφρα, για το στερεό υπόλειμμα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και για τα διαλυμένα άλατα του εκπλύματος EN 12457/2 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.9. Οι κρυσταλλικές δομές που εντοπίστηκαν στα διαγράμματα XRD παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.16. Η ακατέργαστη τέφρα ΙΑ είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και διαλυτές ενώσεις του Ca, καθώς επίσης και σε άλατα του Na και K. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb, Zn και Cu εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Παρατηρείται σημαντική ομοιότητα στις κρυσταλλικές δομές της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με εκείνη της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ. Τα διαλυμένα στερεά του εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2 αποτελούνται κυρίως από NaCl, CaCO₃ και CaCl₂(H₂O)₆. Αντιθέτως, στην εκπλυμένη τέφρα δεν εντοπίστηκε NaCl, λόγω της σημαντικής απομάκρυνσης του στο έκπλυμα. Παρόμοιες δομές για δείγματα ακατέργαστης τέφρας ΙΑ αναφέρονται στη βιβλιογραφία όπως φαίνεται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.17 (Peng et al., 2010; Kougemitrou et al., 2011; Anastasiadou et al., 2012; Pan and Xie, 2014; Tzanakos et al., 2014; Χριστόπουλος, 2010; Τζανάκος, 2012).





- | | |
|--|---|
| (1) Halite - NaCl | (18) Zinc chlorate hydrate – $Zn(ClO_4)_2(H_2O)_6$ |
| (2) Sylvite – KCl | (19) Copper aluminum oxide – $CuAlO_2$ |
| (3) Calcite – $CaCO_3$ | (20) Lead oxide – $PbO_{1.44}$ |
| (4) Calcium carbonate – $CaCO_3$ | (21) Lead oxide – PbO |
| (5) Calcium sulfate sulfite – $Ca_3(SO_3)_{2.12}(SO_4)_{0.88}$ | (22) Lead oxide – PbO_2 |
| (6) Calcium sulfate – $CaSO_4$ | (23) Otavite – $CdCO_3$ |
| (7) Calcium sulfite – $CaSO_3$ | (24) Barium silicate – Ba_3SiO_5 |
| (8) Silicon oxide – SiO_2 | (25) Calcium aluminum oxide – $Ca_4(Al_6O_{13})$ |
| (9) Calcium chloride hydroxide – $CaClOH$ | (26) Lead oxide – Pb_2O |
| (10) Natroxalate – $Na_2C_2O_4$ | (27) Asisite – $Pb_7O_8Cl_2$ |
| (11) Thermonatrite – $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ | (28) Cadmium carbonate – $CdCO_3$ |
| (12) Mayenite – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ | (29) Antarcticite – $CaCl_2(H_2O)_6$ |
| (13) Calcium titanium silicone oxide – Ca_2TiSiO_6 | (30) Calcium chlorite hydrate – $Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O$ |
| (14) Titanite – $Ca(TiSiO_5)$ | (31) Calcium aluminum oxide – $CaAl_2O_4$ |
| (15) Megakalsilite – $K(AlSiO_4)$ | (32) Lead oxide – Pb_2O_3 |
| (16) Potassium aluminum silicate – $KAlSiO_4$ | (33) Magnesium chloride – $MgCl_2$ |
| (17) Zinc chlorate hydroxide – $Zn_4ClO_4(OH)_7$ | |

Διάγραμμα 4.9 Ανάλυση XRD για (α) ακατέργαστη τέφρα ΙΑ (β) εκπλυμένη τέφρα με EN12457/2 (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος

Πίνακας 4.16 Κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από ανάλυση XRD (α) ακατέργαστη τέφρα, (β) τέφρα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 - εκπλυμένη τέφρα και (γ) διαλυμένα άλατα εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2

| | Άλατα Na,K | Ενώσεις Ca | Ενώσεις Si | Ενώσεις Pb | Άλλες ενώσεις |
|----------------------------|--|--|---|--|--|
| Ακατέργαστη τέφρα | NaCl, KCl, Na ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | CaSO ₄ , CaSO ₃ , CaCO ₃ , CaClOH, Ca ₃ (SO ₃) _{2.12} (SO ₄) _{0.88} Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ , | SiO ₂ , KAlSiO ₄ , Ca ₂ TiSiO ₆ , Ca(TiSiO ₅), Ba ₃ SiO ₅ | PbO _{1.44} , PbO, PbO ₂ | Zn ₄ ClO ₄ (OH) ₇ , Zn(ClO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ , CuAlO ₂ |
| Εκπλυμένη τέφρα | | CaSO ₄ , CaCO ₃ , | SiO ₂ , Ca ₂ TiSiO ₆ , KAlSiO ₄ , Ba ₃ SiO ₅ | PbO, PbO ₂ , Pb ₂ O, Pb ₇ O ₈ Cl ₂ | Cu ₄ (Al ₆ O ₁₃), |
| Διαλυμένα άλατα εκπλύματος | NaCl, | Ca(CO ₃), CaSO ₃ , CaCl ₂ (H ₂ O) ₆ , Ca(ClO) ₂ ·3H ₂ O, CaAl ₂ O ₄ , | | Pb ₇ O ₈ Cl ₂ , | MgCl ₂ |

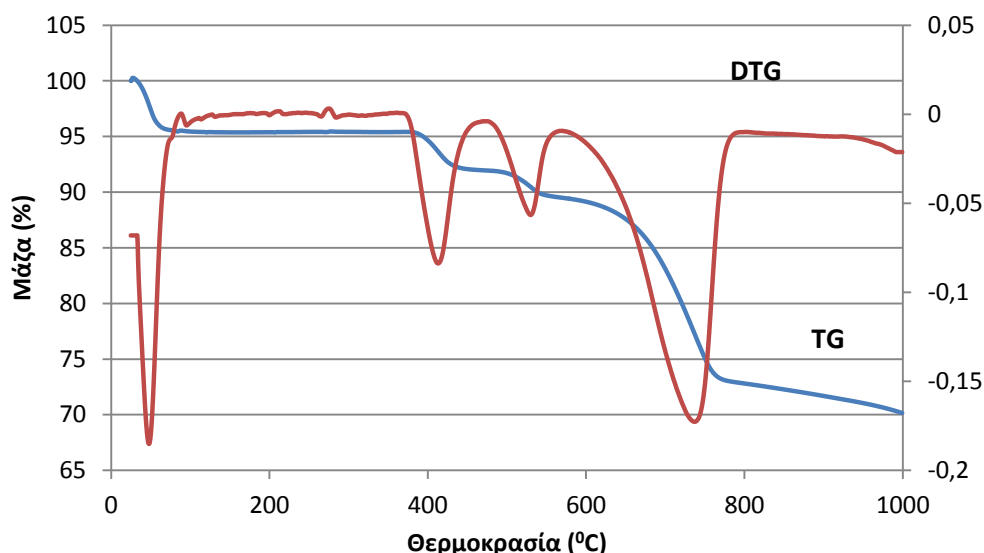
Πίνακας 4.17 Κρυσταλλικές δομές ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από ανάλυση XRD (δεδομένα βιβλιογραφίας)

| | Άλατα αλκαλικών μετάλλων | Ενώσεις Ca | Ενώσεις Si | Άλλες ενώσεις |
|---------------------------|--|---|---|---|
| Pan and Xie, 2014 | NaCl | Ca ₈ Mg(SiO ₄) ₄ Cl ₂ (rondorfite), Ca ₃ Al ₅ Si ₂ O ₁₆ Cl ₃ (wadalite), Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (gehlenite) CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (anorthite) | | |
| Peng et al., 2010 | NaCl | CaSO ₄ , CaCO ₃ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | Na ₂ CaFe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ , KAlSi ₃ O ₈ , MgCaSiO ₄ | |
| Tzanakos et al., 2014 | NaCl, Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | CaCO ₃ , CaSO ₄ | SiO ₂ , Ca ₆ Si _{0.26} C _{1.74} O _{5.8} (OH) ₈ (defernite) | |
| Kougemitrou et al., 2011 | NaCl | CaClOH, CaCO ₃ , CaSO ₄ | SiO ₂ , Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | |
| Τζανάκος, 2012 | NaCl, Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | CaCO ₃ , CaSO ₄ | SiO ₂ , Ca ₆ Si _{0.26} C _{1.74} O _{5.8} (OH) ₈ (defernite) | |
| Χριστόπουλος 2010 | NaCl, NaN ₃ | CaCO ₃ , CaSO ₄ , CaClOH, Ca ₂ TiSiO ₆ | SiO ₂ | Zn ₄ ClO ₄ (OH) ₇ , CuAlO ₂ , ZrNH ₅ P ₂ O ₅ |
| Anastasiadou et al., 2012 | NaCl | CaCO ₃ , CaSO ₄ , CaClOH | SiO ₂ | Zn ₄ Cl ₄ (OH) ₄ , CuAlO ₂ , |

4.2.1.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) χρησιμοποιήθηκε για να διερευνήσει την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Μια συνολική απώλεια βάρους 27.4% έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έως τους 1000°C. Συγκριτικά με τη θερμική ανάλυση για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, παρατηρείται ότι η τέφρα ΙΑ εμφανίζει σχεδόν τριπλάσια απώλεια βάρους. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλότερη ποσότητα αλάτων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα ΙΑ σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ.

Το Διάγραμμα 4.10 δείχνει τις δύο καμπύλες TG και DTG για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ. Παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά τη θερμική επεξεργασία. Το πρώτο στάδιο, από 50 έως 100°C, προκαλείται από την αφυδάτωση του δείγματος και πιθανώς από την απώλεια κρυσταλλικού νερού (π.χ. από το ένυδρο θειικό ασβέστιο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Από 370 έως 570°C η μικρή απώλεια βάρους μπορεί να αποδοθεί στην καύση της οργανικής ύλης, στη διάσπαση του Ca(OH)_2 και σε απομάκρυνση αλκαλικών χλωριούχων ενώσεων. Στο τρίτο στάδιο, από 600 έως περίπου 800°C η απώλεια βάρους προκαλείται από τη διάσπαση CaCO_3 .

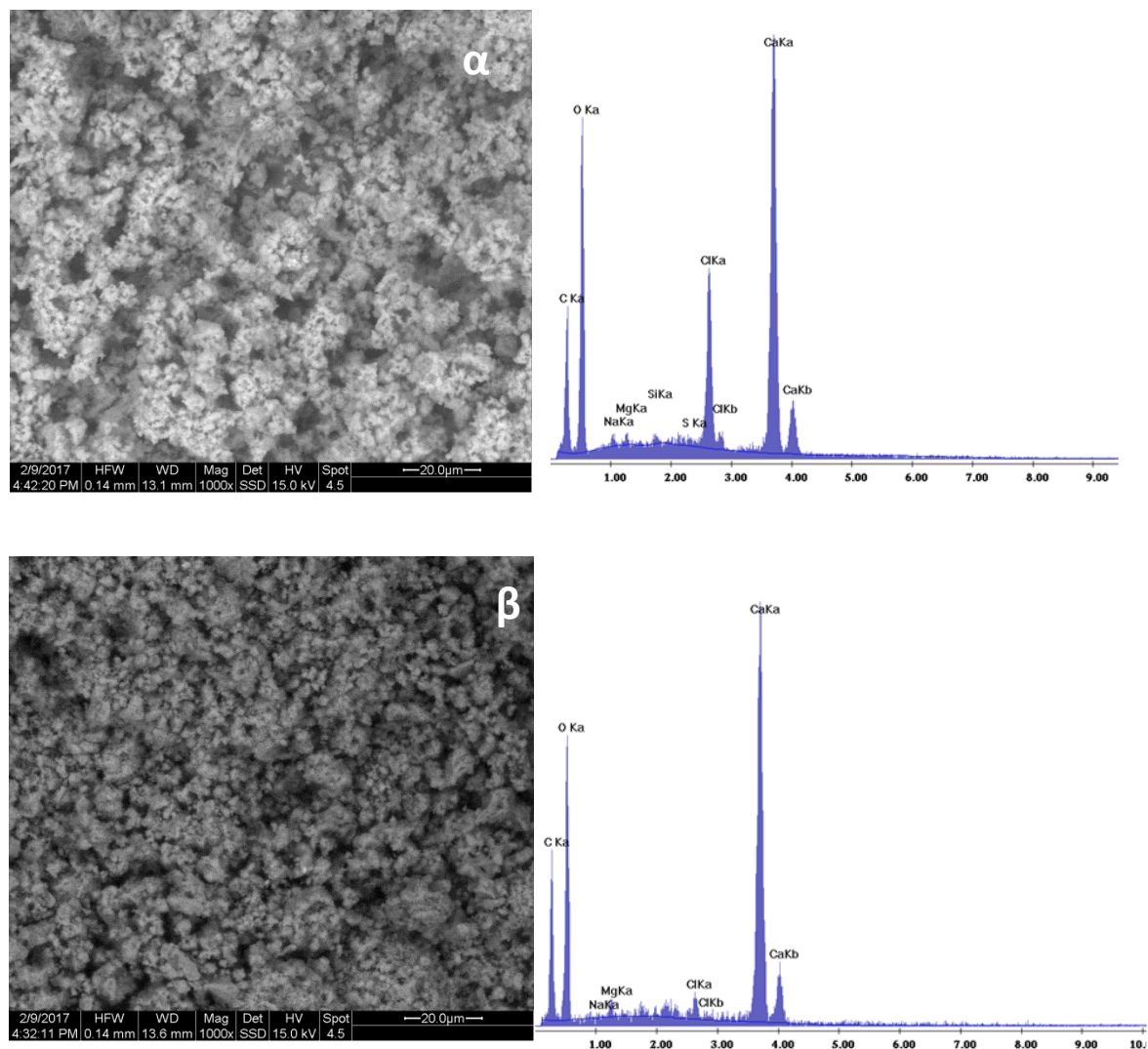


Διάγραμμα 4.10 Απώλεια βάρους % (TG) και ρυθμός απώλειας βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (DTG) για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ

4.2.1.9 Ανάλυση μορφολογίας

Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζεται η ανάλυση SEM για την τέφρα ΙΑ, την ακατέργαστη αλλά και την εκπλυμένη με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2. Παρατηρούμε ότι πρόκειται για ένα ιδιαίτερα λεπτόκοκκο υλικό το οποίο είναι πιο ομοιογενές από την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Τα κύρια στοιχεία είναι το Ca, O, C και Cl, ενώ ακολουθούν με χαμηλότερες συγκεντρώσεις το Na, S, Mg και Si. Η παρουσία των στοιχείων αυτών έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Μετά τη δοκιμή έκπλυσης η τέφρα εμφανίζει σημαντική μείωση του περιεχόμενου Cl.

Σε μία άλλη μελέτη (Χριστόπουλος, 2010) περιλαμβάνεται ανάλυση SEM της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από τον ίδιο αποτεφρωτήρα με την παρούσα διατριβή, σύμφωνα με την οποία το στοιχείο που κυριαρχεί στην ιπτάμενη τέφρα είναι το ασβέστιο και ακολουθεί το χλώριο. Παρόμοιες εικόνες SEM για δείγματα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ έχουν παρουσιαστεί και σε άλλες μελέτες (Bo et al., 2009; Peng et al., 2010; Anastasiadou et al., 2012; Al Fares, 2013; Pan et al., 2013a; Xie and Zhu, 2013).



Εικόνα 4.7 Ανάλυση SEM ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (α) ακατέργαστη τέφρα (x1000) και (β) εκπλυμένη τέφρα (x1000)

4.2.2 Δοκιμή έκπλυσης

Η δοκιμή έκπλυσης της υπτάμενης τέφρας IA έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο έκπλυσης EN 12457/2. Για κάθε δοκιμή έκπλυσης που πραγματοποιήθηκε υπολογίστηκε, με βάση την υγρασία του δείγματος, η ποσότητα τέφρας που έπρεπε να χρησιμοποιηθεί ώστε να ισχύει η επιθυμητή αναλογία νερού προς ξηρή τέφρα ίση με 10 l/kg. Μετά τη διήθηση η εκπλυμένη τέφρα έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.8.

Η αγωγιμότητα, η θερμοκρασία και το pH του εκπλύματος μετρήθηκαν αμέσως μετά τη διήθηση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.18. Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) του εκπλύματος παρουσιάζονται στον ίδιο Πίνακα, καθώς επίσης και οι οριακές τιμές για τα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με την απόφαση του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ). Παρατηρείται ότι το pH και η συγκέντρωση DOC δεν υπερβαίνουν τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα, αλλά η τιμή TDS είναι περισσότερο από τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την οριακή τιμή.



Εικόνα 4.8 Η εκπλυμένη τέφρα IA μετά τη διήθηση

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υγρών έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται, επίσης, στον Πίνακα 4.18. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις της δοκιμής έκπλυσης και κάθε στοιχείο του εκπλύματος μετρήθηκε τρεις φορές. Όλες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι κάτω από τις οριακές τιμές για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων, εκτός από το Pb, του οποίου η συγκέντρωση υπερβαίνει την οριακή τιμή. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου, φθορίου και των θειικών ιόντων στο έκπλυμα μετρήθηκαν με ιοντική χρωματογραφία και σύμφωνα με τα αποτελέσματα η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου υπερβαίνουν κατά πολύ το όριο, η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου είναι λίγο μεγαλύτερη από το όριο, ενώ η συγκέντρωση των θειικών ιόντων είναι πολύ χαμηλότερη από το όριο.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και φθορίου στο έκπλυμα της τέφρας IA υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους

χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων και, ως εκ τούτου, σύμφωνα με την απόφαση του Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ), η τέφρα αυτή αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο που θα πρέπει να εναποτεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Πίνακας 4.18 Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/ΕΚ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ

| | Μέτρηση M.O. | Τυπική απόκλιση | Όρια* |
|-------------------------------|-----------------|--------------------|-------|
| pH | 12.0 | 0.1 (n=3) | >6 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 32.5 | 0.3 (n=3) | - |
| TDS (mg/kg) | 275689 | 15125 (n=3) | 60000 |
| DOC (mg/kg) | 33.1 | 1.3 (n=3) | 800 |
| Στοιχεία (mg/l) | | | |
| As | <0.02 | | 0.2 |
| Ba | 3.45 | | 10 |
| Cd | <0.02 | | 0.1 |
| Cr | 0.14 | | 1 |
| Cu | 0.07 | | 5 |
| Hg | <0.01 | | 0.02 |
| Mo | <0.05 | | 1 |
| Ni | <0.03 | | 1 |
| Pb | 4.59 | | 1 |
| Sb | <0.05 | | 0.07 |
| Se | <0.02 | | 0.05 |
| Zn | 0.33 | | 5 |
| Cl ⁻ | 20886 | | 1500 |
| F ⁻ | 17.17 | | 15 |
| SO ₄ ⁻² | 73.60 | | 2000 |

* οριακές τιμές για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα (2003/33/ΕΚ)

Η ιπτάμενη τέφρα και τα υπολείμματα APC από την καύση ΙΑ έχουν διερευνηθεί από διάφορους ερευνητές ως προς την εκπλυσιμότητα των στοιχείων τους. Μετά από εκτενή επισκόπηση της βιβλιογραφίας, συγκεντρώθηκαν τα αποτελέσματα σχετικών μελετών που χρησιμοποιούν δοκιμές έκπλυσης για την αξιολόγηση των υπολειμμάτων APC. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Η δοκιμή έκπλυσης DIN 38414-S4 χρησιμοποιήθηκε σε διαφορετικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας και ο Pb, το Cd και το Cr αναδείχθηκαν τα στοιχεία που ευθύνονται για τον χαρακτηρισμό της τέφρας ως επικίνδυνο απόβλητο (Ibanez et al., 2000). Σε μία μελέτη (Zhao et al., 2008a), διαφορετικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από την Κίνα αξιολογήθηκαν με τη δοκιμή TCLP και βρέθηκε ότι ο Pb, το Cd και ο Cu υπερβαίνουν τα όρια (US EPA). Σε άλλη μελέτη με δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από την Κίνα (Xie and Zhu, 2012), βρέθηκε ότι ο Pb, ο Zn και το Cd υπερβαίνουν τα όρια της Κίνας για τη δοκιμή TCLP. Η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε και για δείγμα από την Ταϊβάν και την Κίνα και σύμφωνα

με τα αποτελέσματα ο Pb, ο Zn, το Cd και ο Cu υπερβαίνουν τις οριακές τιμές της Κίνας (Bo et al., 2009).

Επιπλέον, υπάρχουν στη βιβλιογραφία (Kougemitrou et al., 2011; Anastasiadou et al., 2012; Tzanakos et al., 2014; Χριστόπουλος, 2010) διαθέσιμες μετρήσεις εκπλυσιμότητας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης ΙΑ Λιοσίων όπου έγινε η δειγματοληψία της παρούσας διατριβής. Η αξιολόγηση σε αυτές τις μελέτες γίνεται με τη δοκιμή TCLP, ενώ σε μία χρησιμοποιείται και η δοκιμή EN 12457/1 (Kougemitrou et al., 2011). Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται ότι ο Pb υπερβαίνει την οριακή τιμή της εκάστοτε δοκιμής.

4.2.3 Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2, η ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την καύση ΙΑ αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο λόγω της υψηλής συγκέντρωσης Pb και αλάτων στο έκπλυμα. Το περιβαλλοντικό ζήτημα που προκύπτει, λοιπόν, για την τέφρα των ΙΑ εντοπίζεται στα ίδια προβληματικά σημεία με την τέφρα των ΑΣΑ. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε παρόμοια επεξεργασία της τέφρας αυτής με σκοπό το έκπλυμά της να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Αρχικά, επιλέχθηκε ως μέθοδος επεξεργασίας η μέθοδος S_7W_0 , η οποία από όσες μεθόδους εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ οδήγησε στα καλύτερα αποτελέσματα. Στην περίπτωση της τέφρας ΙΑ, όμως, η μέθοδος S_7W_0 δεν οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα λόγω υψηλής ποσότητας αλάτων στο έκπλυμα της επεξεργασμένης τέφρας.

Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου S_7W_0 , επιλέχθηκε προς αξιολόγηση η μέθοδος $S_{10}W_0$ με αύξηση της ποσότητας φωσφορικού οξέος από 7% σε 10% και χρήση μίας μικρής επιπλέον ποσότητας νερού (από 2.5 l/kg σε 3 l/kg). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος αυτή μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ, προκειμένου να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα.

Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος $S_{12}W_0$ για να ελεγχθεί κατά πόσο η επιπλέον ποσότητα φωσφορικού μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του υγρού αποβλήτου κυρίως ως προς την περιεκτικότητά του σε Pb, Ba και Zn.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των εκπλυμάτων και για τις τρεις μεθόδους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας αναλύθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου.

Πίνακας 4.19 Αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με 2003/33/EK για την ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα ΙΑ (Raw) και την επεξεργασμένη με τις μεθόδους S₇W₀, S₁₀W₀ και S₁₂W₀

| Στοιχεία (mg/l) | Raw | S ₇ W ₀ | S ₁₀ W ₀ | S ₁₂ W ₀ | ΑΣΑ Raw | ΑΣΑ S ₇ W ₀ | Όρια* |
|--------------------|---------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------|
| As | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.2 |
| Ba | 3.5 | 2.6 | 1.3 | 1.5 | 0.48 | 0.14 | 10 |
| Cd | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.01 | <0.01 | 0.1 |
| Cr | 0.14 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.41 | 0.92 | 1 |
| Cu | 0.07 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 0.01 | <0.01 | 5 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 |
| Mo | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.50 | 0.53 | 1 |
| Ni | <0.03 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | <0.01 | <0.01 | 1 |
| Pb | 4.59 | 0.34 | 0.30 | 0.35 | 34.2 | <0.02 | 1 |
| Sb | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.02 | 0.05 | 0.07 |
| Se | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.05 |
| Zn | 0.33 | 0.22 | 0.24 | 0.95 | 0.99 | <0.03 | 5 |
| TDS (mg/kg) | 275689 | 74560 | 41680 | 40950 | 145404 | 46960 | 60000 |

* οριακές τιμές για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα (2003/33/EK)

Πίνακας 4.20 Ανάλυση υγρού αποβλήτου των μεθόδων επεξεργασίας S₇W₀, S₁₀W₀ και S₁₂W₀ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ

| | S ₇ W ₀ | S ₁₀ W ₀ | S ₁₂ W ₀ | ΑΣΑ S ₇ W ₀ |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| pH | 12.1 | 12.3 | 12.3 | 6.9 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 60.8 | 68.0 | 67.7 | 49.6 |
| TDS (mg/kg) | 190498 | 194843 | 194148 | 109083 |
| Στοιχεία (mg/l) | | | | |
| As | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 |
| Ba | 17.0 | 13.0 | 11 | 1.79 |
| Cd | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 4.56 |
| Cr | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 1.29 |
| Cu | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.1 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Mo | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.40 |
| Ni | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 0.13 |
| Pb | 10.8 | 9.4 | 9.5 | <0.04 |
| Sb | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.06 |
| Se | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.1 |
| Zn | 0.37 | 0.35 | 0.32 | <0.02 |

4.2.3.1 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 7% ακολουθούμενη από έκπλυση (S_7W_0)

Αρχικά για την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από την καύση ΙΑ επιλέχθηκε η μέθοδος S_7W_0 , η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.5.5. Μετά την επεξεργασία της τέφρας, το pH του μίγματος ήταν 12.1. Το μίγμα διηθείται και το στερεό υπόλειμμα (επεξεργασμένη τέφρα) ξηραίνεται. Μετά την ξήρανση η επεξεργασμένη τέφρα έχει τη μορφή της Εικόνας 4.9. Παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα, πολύ πιο σκληρά από τα αντίστοιχα της τέφρας ΑΣΑ, τα οποία, όμως, σπάνε και θρυμματίζονται εύκολα σε γουδί.

Στη συνέχεια η επεξεργασμένη τέφρα ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εκπλύματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση των TDS στο έκπλυμα αν και μειώνεται σημαντικά, εξακολουθεί να είναι πάνω από τα νόμιμα όρια. Ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς ώστε η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα να είναι πλέον πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο. Αλλά και τα υπόλοιπα μέταλλα έχουν συγκέντρωση ίδια ή μικρότερη συγκριτικά με το έκπλυμα της ακατέργαστης τέφρας και πάντα κάτω από τις οριακές τιμές.

Το υγρό απόβλητο της μεθόδου αναλύθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20. Η τελευταία στήλη του πίνακα περιλαμβάνει τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις για το δείγμα ΑΣΑ μετά από την ίδια επεξεργασία S_7W_0 , προς σύγκριση. Παρατηρούνται για το υγρό απόβλητο των ΙΑ πολύ υψηλότερες τιμές για τα pH, αγωγιμότητα, TDS, καθώς και για το Ba και Pb. Είναι εντυπωσιακή η υψηλή τιμή του Pb, δεδομένης της σταθεροποίησης που συντελείται πριν την έκπλυση, αλλά ίσως το υψηλό pH τη δικαιολογεί. Το αντίστοιχο pH για την τέφρα ΑΣΑ είναι 6.9, επομένως είναι πιθανό αυξάνοντας την ποσότητα του φωσφορικού να μειωθεί ο Pb στο υγρό απόβλητο. Ενδιαφέρον θα έχει να διαπιστωθεί αν θα μειωθεί και το Ba. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων είναι αρκετά χαμηλές.



Εικόνα 4.9 Επεξεργασμένη τέφρα με τη μέθοδο S_7W_0 : τέφρα ΙΑ (αριστερά) και τέφρα ΑΣΑ (δεξιά)

Συνοψίζοντας, η μέθοδος S_7W_0 αποδείχθηκε επιτυχής ως προς την εκπλυσιμότητα των μετάλλων αλλά όχι και ως προς την απομάκρυνση των αλάτων. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 7% σταθεροποιεί αποτελεσματικά τα μέταλλα, αλλά απαιτείται χρήση επιπλέον ποσότητας νερού για την έκπλυση των αλάτων. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου (συγκρινόμενο και με το υγρό αποβλήτο της τέφρας ΑΣΑ) υποδεικνύει την ανεπάρκεια της ποσότητας φωσφορικού που χρησιμοποιήθηκε να δεσμεύσει όλη την ποσότητα του εκπλύσιμου Pb στη μάζα της τέφρας. Πιθανώς, λοιπόν, να απαιτείται και η χρήση επιπλέον ποσότητας φωσφορικού οξέος για τη βελτίωση του υγρού αποβλήτου.

4.2.3.2 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 10% ακολουθούμενη από έκπλυση ($S_{10}W_0$)

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ελέγχθηκε η μέθοδος $S_{10}W_0$ με στόχο την επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Σε αυτή την περίπτωση ακολουθήθηκαν τα ίδια στάδια με τη μέθοδο S_7W_0 αλλά χρησιμοποιήθηκε αναλογία φωσφορικού οξέος/τέφρα 10% (αντί για 7%) και συνολική ποσότητα νερού $L/S=3$ l/kg (αντί για 2.5 l/kg). Μετά την επεξεργασία του δείγματος το pH του μίγματος ήταν 12.2. Παρατηρείται μία μείωση του βάρους της τέφρας της τάξης του 10% μετά την επεξεργασία (από τη ζύγιση της τέφρας), καθώς περίπου το 20% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων στο υγρό απόβλητο (μέτρηση TDS υγρού αποβλήτου) ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Η επεξεργασμένη τέφρα μετά τη ξήρανση έχει αναπτύξει μεγάλα και σκληρά συσσωματώματα (Εικόνα 4.10) τα οποία, όμως, σπάνε και θρυμματίζονται εύκολα σε γουδί.



Εικόνα 4.10 Επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ με τη μέθοδο $S_{10}W_0$

Στη συνέχεια, η επεξεργασμένη τέφρα ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εκπλύματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση των TDS στο έκπλυμα μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να είναι πλέον κάτω από το νόμιμο όριο. Ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς ώστε η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα να είναι πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο, ενώ μειώνεται και η συγκέντρωση του Ba. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων παραμένουν χαμηλές και κάτω από τις οριακές τιμές.

Το υγρό απόβλητο της μεθόδου αναλύθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με το υγρό απόβλητο της μεθόδου S_7W_0 , παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του Pb και Ba μειώνονται ελαφρώς, και για όλα τα άλλα μέταλλα παραμένουν χαμηλές. Ωστόσο, συγκρινόμενο με το υγρό απόβλητο της τέφρας ΑΣΑ, το υγρό απόβλητο της τέφρας ΙΑ εμφανίζει υψηλές τιμές για το pH, την αγωγιμότητα, καθώς και για το Ba, Pb και Zn, ενώ εμφανίζει χαμηλότερες για άλλα μέταλλα όπως το Cd και το Cr. Η υψηλή συγκέντρωση Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου (συγκρινόμενο και με το υγρό απόβλητο της τέφρας ΑΣΑ) υποδεικνύει πιθανώς την ανεπάρκεια της ποσότητας φωσφορικού που χρησιμοποιήθηκε να δεσμεύσει όλη την ποσότητα του εκπλύσιμου Pb στη μάζα της τέφρας. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι ίσως απαιτείται χρήση επιπλέον ποσότητας φωσφορικού οξέος για τη βελτίωση του υγρού αποβλήτου. Τα διαλυμένα άλατα που μένουν ως υπόλειμμα κατά τη μέτρηση των TDS έχουν τη μορφή της Εικόνας 4.11. Παρατηρείται η μεγάλη ποσότητα αλάτων αλλά και το κίτρινο χρώμα τους, το οποίο δεν έχει παρατηρηθεί στα άλατα της τέφρας ΑΣΑ. Ενδέχεται να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε Pb, του οποίου ορισμένες ενώσεις έχουν κίτρινο χρώμα (π.χ. PbO , PbI_2). Στην Εικόνα 4.12 παρουσιάζονται τα άλατα που περιέχονται σε 50 ml υγρού αποβλήτου συγκριτικά με τα άλατα που περιέχονται στον ίδιο όγκο εκπλύματος EN 12457/2.



Εικόνα 4.11 Στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του υγρού αποβλήτου της μεθόδου $S_{10}W_0$ για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ



Εικόνα 4.12 Στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του υγρού αποβλήτου της μεθόδου $S_{10}W_0$ (δεξιά) και στερεό υπόλειμμα αλάτων κατά τη μέτρηση TDS του εκπλύματος EN 12457/2 της επεξεργασμένης με τη μέθοδο $S_{10}W_0$ τέφρας ΙΑ (αριστερά)

Συνοψίζοντας, η μέθοδος $S_{10}W_0$ αποδείχτηκε επιτυχής καθότι οδηγεί σε εκπλυσιμότητα μετάλλων ίδια με τη μέθοδο S_7W_0 για όλα τα μέταλλα αλλά επιπλέον για το Ba οδηγεί σε ακόμα μικρότερη. Επιπλέον, περιορίζει την έκπλυση των TDS καταλήγοντας σε τιμές χαμηλότερες από το όριο. Συνολικά, για την επεξεργασμένη τέφρα παρατηρείται μία μείωση βάρους περίπου 10% λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων στο υγρό απόβλητο. Τέλος, με τη μέθοδο παράγεται λίγο καλύτερο υγρό απόβλητο (ελαφρώς μικρότερες συγκεντρώσεις Ba και Pb). Ειδικά για το Ba είναι πιθανό ένα μέρος του να απομακρύνεται στο υγρό απόβλητο μαζί με τα θειικά ιόντα (Hyks et al., 2009). Η περαιτέρω βελτίωση του υγρού απόβλητου θα μπορούσε πιθανώς να επιτευχθεί με προσθήκη επιπλέον ποσότητας φωσφορικού οξέος (μέθοδος $S_{12}W_0$), η οποία λόγω του πολύ υψηλού pH αναμένεται να μην επηρεάσει αρνητικά την εκπλυσιμότητα των υπόλοιπων μετάλλων.

4.2.3.3 Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ 12% ακολουθούμενη από έκπλυση ($S_{12}W_0$)

Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος $S_{12}W_0$ για να ελεγχθεί κατά πόσο η επιπλέον ποσότητα φωσφορικού μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του υγρού απόβλητου κυρίως ως προς την περιεκτικότητά του σε Pb, Ba και Zn. Η μέθοδος $S_{12}W_0$ εφαρμόστηκε ακριβώς όπως η μέθοδος $S_{10}W_0$ η οποία περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Η μόνη διαφορά είναι η προσθήκη φωσφορικού οξέος σε αναλογία οξέος/τέφρας 12% αντί για 10%. Μετά την επεξεργασία του δείγματος το pH του μίγματος ήταν 12.3. Παρατηρείται ότι το pH του μίγματος είναι το ίδιο μετά την επεξεργασία με κάθε μία από τις τρεις μεθόδους που εξετάστηκαν. Η επεξεργασμένη τέφρα ελέγχθηκε με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε (Πίνακας 4.19). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το pH του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας είναι σταθερό μετά την επεξεργασία με κάθε μια από τις τρεις μεθόδους που εξετάστηκαν (περίπου ίσο με 12). Σημειώνεται ότι για την τέφρα ΑΣΑ, με χρήση φωσφορικού μόλις 7% σημειώνεται μείωση του pH κατά 2 μονάδες σε σύγκριση με το pH του εκπλύματος της ακατέργαστης τέφρας. Σε άλλη μελέτη (Geysen et al., 2004), για υπόλειμμα APC που περιέχει την ιπτάμενη τέφρα από μονάδα καύσης ΑΣΑ με παρόμοιο σύστημα καθαρισμού (ασβέστης, ενεργός άνθρακας, φίλτρα) με αυτό του Αποτεφρωτήρα Λιοσίων, παρατηρήθηκε αύξηση του pH (περίπου μισή μονάδα) αλλά με τη χρήση Na_2HPO_4 και $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, ενώ με τη χρήση φωσφορικού οξέος, H_3PO_4 , το pH αρχικά παραμένει σταθερό αυξάνοντας τη δόση οξέος και πάνω από μία συγκεκριμένη ποσότητα οξέος μειώνεται απότομα. Το γεγονός ότι το pH δεν μειώνεται μετά την επεξεργασία της τέφρας ΙΑ Λιοσίων με φωσφορικό οξύ ευνοεί τα αποτελέσματα της μεθόδου. Αυτή είναι πιθανώς και η βασική αιτία για τη σταθεροποίηση συγκεκριμένων τοξικών μετάλλων όπως το Sb, Se και Cr, τα οποία στην περίπτωση της τέφρας ΑΣΑ παρατηρήθηκε ότι κινητοποιούνται σημαντικά όταν αυξάνεται η ποσότητα του φωσφορικού οξέος που προστίθεται κατά την επεξεργασία, λόγω της μείωσης του pH. Τα TDS του εκπλύματος της μεθόδου $S_{12}W_0$ παραμένουν στο ίδιο επίπεδο με τη μέθοδο $S_{10}W_0$ και πάντα κάτω από το όριο. Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα, με μόνη εξαίρεση το Ba και Zn που είναι λίγο μεγαλύτερα αλλά παραμένουν χαμηλότερα από τις οριακές τιμές. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά του υγρού απόβλητου της μεθόδου $S_{12}W_0$ είναι παρόμοια με εκείνα της μεθόδου $S_{10}W_0$ και δεν εμφανίζουν την προσδοκώμενη βελτίωση (Πίνακας 4.20). Μόνη εξαίρεση αποτελεί το Ba, το οποίο είναι λίγο μικρότερο για τη μέθοδο $S_{12}W_0$.

Συνοψίζοντας, η μέθοδος $S_{12}W_0$, με τη χρήση επιπλέον ποσότητας φωσφορικού οξέος, παρά το γεγονός ότι δεν ευνοεί την κινητικότητα του Sb, Se, Cr, όπως παρατηρήθηκε στην

περίπτωση της τέφρας ΑΣΑ, οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα εκπλυσιμότητας μετάλλων με τη μέθοδο $S_{10}W_0$, αλλά δεν επιτυγχάνει περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου. Ο λόγος που η επιπλέον ποσότητα φωσφορικού δεν μπορεί να δεσμεύσει την ποσότητα του Pb η οποία καταλήγει στο υγρό απόβλητο απαιτεί διερεύνηση.

Καταλήγοντας για την τέφρα ΙΑ, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 7% (φωσφορικό/τέφρα) σταθεροποιεί αποτελεσματικά τα μέταλλα, ενώ η χρήση νερού σε αναλογία $L/S=3$ l/kg απομακρύνει επιτυχώς τα άλατα. Η μέθοδος, λοιπόν, αποδείχτηκε επιτυχής και για την επεξεργασία της τέφρας ΙΑ, η οποία μετά την επεξεργασία μπορεί να εναποτεθεί σε χώρο ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Επιπλέον, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 10% οδηγεί σε λίγο καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην έκπλυση του Βα και σε ένα λίγο πιο καθαρό υγρό απόβλητο με ελάχιστα μικρότερες συγκεντρώσεις Pb και Βα. Τέλος, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 12% οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα εκπλυσιμότητας των μετάλλων και δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου.

Προς σύγκριση των υγρών αποβλήτων μεταξύ της τέφρας ΑΣΑ και ΙΑ, στον Πίνακα 4.21 παρουσιάζεται η ανάλυση των υγρών αποβλήτων των επιτυχημένων μεθόδων για κάθε δείγμα τέφρας, δηλαδή της μεθόδου S_7W_0 για την τέφρα ΑΣΑ και της μεθόδου $S_{10}W_0$ για την τέφρα ΙΑ. Στον Πίνακα περιλαμβάνονται προς σύγκριση τα όρια του ΦΕΚ 286 (13/2/2012), με τίτλο «Έγκριση του Ειδικού Κανονισμού Λειτουργίας Δικτύου Αποχέτευσης (Ε.Κ.Λ.Δ.Α.) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε.» (βλ. παράγραφο 2.5.10.2). Παρατηρείται ότι τα όρια αυτά υπερβαίνουν για την τέφρα ΑΣΑ η αγωγιμότητα, το Cd και ίσως το Cr, και για την τέφρα ΙΑ η αγωγιμότητα, το pH και ο Pb. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας οφείλονται στη μεγάλη συγκέντρωση αλάτων στο υγρό απόβλητο. Στην περίπτωση της τέφρας ΙΑ, είναι σημαντικά πιο υψηλή η τιμή του Pb, παρότι η σταθεροποίηση συντελείται πριν την έκπλυση, αλλά αυτό πιθανώς οφείλεται στο πολύ υψηλό pH και στην αμφοτερική συμπεριφορά του Pb.

Πίνακας 4.21 Ανάλυση υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις επιτυχείς μεθόδους επεξεργασίας, S₇W₀ και S₁₀W₀, που εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ και την τέφρα ΙΑ αντίστοιχα – σύγκριση με οριακές τιμές (ΦΕΚ 286 13/2/2012)

| | ΑΣΑ | ΙΑ | Όρια |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| | S₇W₀ | S₁₀W₀ | ΦΕΚ 286 |
| pH | 6.9 | 12.3 | 6.0–9.5 |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 49.6 | 68.0 | 4 |
| TDS (mg/kg) | 109083 | 194843 | - |
| Στοιχεία (mg/l) | | | |
| As | <0.02 | <0.02 | 0.5 |
| Ba | 1.8 | 13.0 | 20 |
| Cd | 4.6 | <0.02 | 0.5 |
| Cr | 1.3 | 0.06 | 2(3 ⁺),0.5(6 ⁺) |
| Cu | <0.01 | <0.05 | 1 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | 0.01 |
| Mo | 0.40 | <0.05 | 10 |
| Ni | 0.13 | <0.03 | 10 |
| Pb | <0.02 | 9.4 | 5 |
| Sb | 0.06 | <0.05 | 5 |
| Se | <0.02 | <0.02 | 0.2 |
| Zn | <0.03 | 0.35 | 20 |

Οι μελέτες σχετικά με την επεξεργασία ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με χρήση φωσφορικών είναι περιορισμένες σε αντίθεση με τις αντίστοιχες για την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Σε μία μελέτη (Sukandar et al., 2009) διεξήχθη χημική σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων σε ιπτάμενη τέφρα ΙΑ με τη χρήση των ακόλουθων ενώσεων ξεχωριστά: ένας χηλικός παράγοντας, ένα εμπορικό όξινο διάλυμα φωσφορικού οξέος καθώς και ένα βασικό. Η δοκιμή έκπλυσης της Ιαπωνίας JLT-13 εφαρμόστηκε στη μη σταθεροποιημένη ιπτάμενη τέφρα ΙΑ αλλά και στα σταθεροποιημένα προϊόντα. Η δοκιμή JLT-13 είναι παρόμοια με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 και τα αποτελέσματά τους είναι συγκρίσιμα. Τα αποτελέσματα από τη δοκιμή JLT-13 της μη σταθεροποιημένης τέφρας αποκάλυψαν ότι μόνο η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα δεν πληρούσε το νόμιμα όρια που ισχύουν στην Ιαπωνία. Η προσθήκη 2% των προσθέτων στην ιπτάμενη τέφρα οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έκπλυμα κάτω από το νόμιμο όριο (300 μg/l). Οι συγκεντρώσεις Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni και Sn στα εκπλύματα μετρήθηκαν, αν και δεν μετρήθηκαν τα TDS των εκπλυμάτων.

Διάφορες άλλες μέθοδοι έχουν μελετηθεί για την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ. Η ιπτάμενη τέφρα ΙΑ έχει στερεοποιηθεί/σταθεροποιηθεί με χρήση τσιμέντου. Τα αποτελέσματα μιας τυπικής δοκιμής έκπλυσης με οξικό οξύ δείχνουν ότι για τα στερεοποιημένα/σταθεροποιημένα δείγματα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) είναι πολύ χαμηλότερες από τα όρια που καθορίζονται από την ιταλική νομοθεσία (Lombardi et al. 1998). Σε μια άλλη μελέτη (Anastasiadou et al., 2012), η στερεοποίηση με τσιμέντο οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης όλων των μετάλλων στο διήθημα των στερεοποιημένων δειγμάτων. Οι τιμές για όλα τα μετρηθέντα

μέταλλα (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb) ήταν εντός του επιτρεπόμενων ορίων της US EPA για τη δοκιμή έκπλυσης TCLP. Σε άλλη μελέτη (Tzanakos et al. 2014) εξετάστηκε ένα μείγμα τέφρας πυθμένα ΙΑ και ιπτάμενης τέφρας ΙΑ για την παραγωγή γεωπολυμερών. Οι στερεοποιημένες μήτρες έδειξαν ότι η διεργασία του γεωπολυμερισμού είναι ικανή να μειώσει την ποσότητα των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο έκπλυμα. Οι δοκιμές έκπλυσης TCLP διεξήχθησαν μόνο για τα Cr, Ni, Zn, Cd και Ba. Η επίδραση της έκπλυσης νερού στο γεωπολυμερισμό εξετάστηκε πρόσφατα και προτείνεται ως μέθοδος προεπεξεργασίας για τη βελτίωση της αντοχής των γεωπολυμερών (Zheng et al., 2011, Ferone et al., 2013, Tzanakos et al., 2014). Άλλες μελέτες (Pan et al. 2013a, Pan και Xie 2014) παρουσιάζουν αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης TCLP για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ πριν και μετά την επεξεργασία πλάσματος και δείχνουν ότι η έκπλυσιμότητα των βαρέων μετάλλων μειώνεται σημαντικά μετά τη διεργασία τήξης με πλάσμα.

Η σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής για την τέφρα ΙΑ και των αποτελεσμάτων άλλων μεθόδων επεξεργασίας που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία είναι δύσκολη λόγω των διαφορετικών διεργασιών επεξεργασίας που εξετάζονται, των διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και των διαφορετικών επιλεγμένων μετάλλων που μετρώνται στα εκπλύματα. Η προτεινόμενη μέθοδος για την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ πληροί τα κριτήρια της απόφασης του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (2003/33/EK) και το συμπέρασμα αυτό βασίζεται στη μέτρηση όλων των βαρέων μετάλλων για τα οποία έχουν καθοριστεί νόμιμα όρια από την ΕΕ. Αντίθετα, στις περισσότερες μελέτες μετρώνται μόνο επιλεγμένα μέταλλα. Μια άλλη σημαντική παράμετρος η οποία δεν εξετάζεται στις παραπάνω μελέτες είναι η μέτρηση της συγκέντρωσης των TDS στο έκπλυμα. Η μέθοδος σταθεροποίησης που αναπτύχθηκε απομακρύνει μεγάλη ποσότητα αλάτων από την ιπτάμενη τέφρα με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των TDS του εκπλύματος να μην υπερβαίνει το νόμιμο όριο της ΕΕ. Επιπλέον, το παραγόμενο υγρό απόβλητο δεν είναι ιδιαίτερα επιβαρυνόμενο με τοξικά μέταλλα, ενώ παράλληλα η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου νερού επεξεργασίας είναι χαμηλή. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απλότητα της. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύεται η αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης μεθόδου για την επιτυχημένη επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ προκειμένου αυτή να διατεθεί με ασφάλεια σε χώρους ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

4.2.4 Ορυκτολογική ανάλυση σταθεροποιημένης τέφρας ΙΑ

Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση (XRD) της επεξεργασμένης τέφρας ΙΑ με την επιτυχημένη μέθοδο $S_{10}W_0$ όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.11. Οι πιθανές κρυσταλλικές δομές που εντοπίστηκαν στο διάγραμμα XRD παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.22.

Η σταθεροποιημένη τέφρα εξακολουθεί να είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και ενώσεις του Ca. Ένα μεγάλο μέρος του NaCl και KCl έχουν απομακρυνθεί στο υγρό απόβλητο της διεργασίας με αποτέλεσμα οι εντάσεις τους στο διάγραμμα της επεξεργασμένης τέφρας να είναι πολύ χαμηλές. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Επίσης, ο φώσφορος που προστέθηκε κατά την επεξεργασία εντοπίζεται κυρίως σε σταθερές ενώσεις με το Ca, Pb, Zn, Mg, Cu και Al.

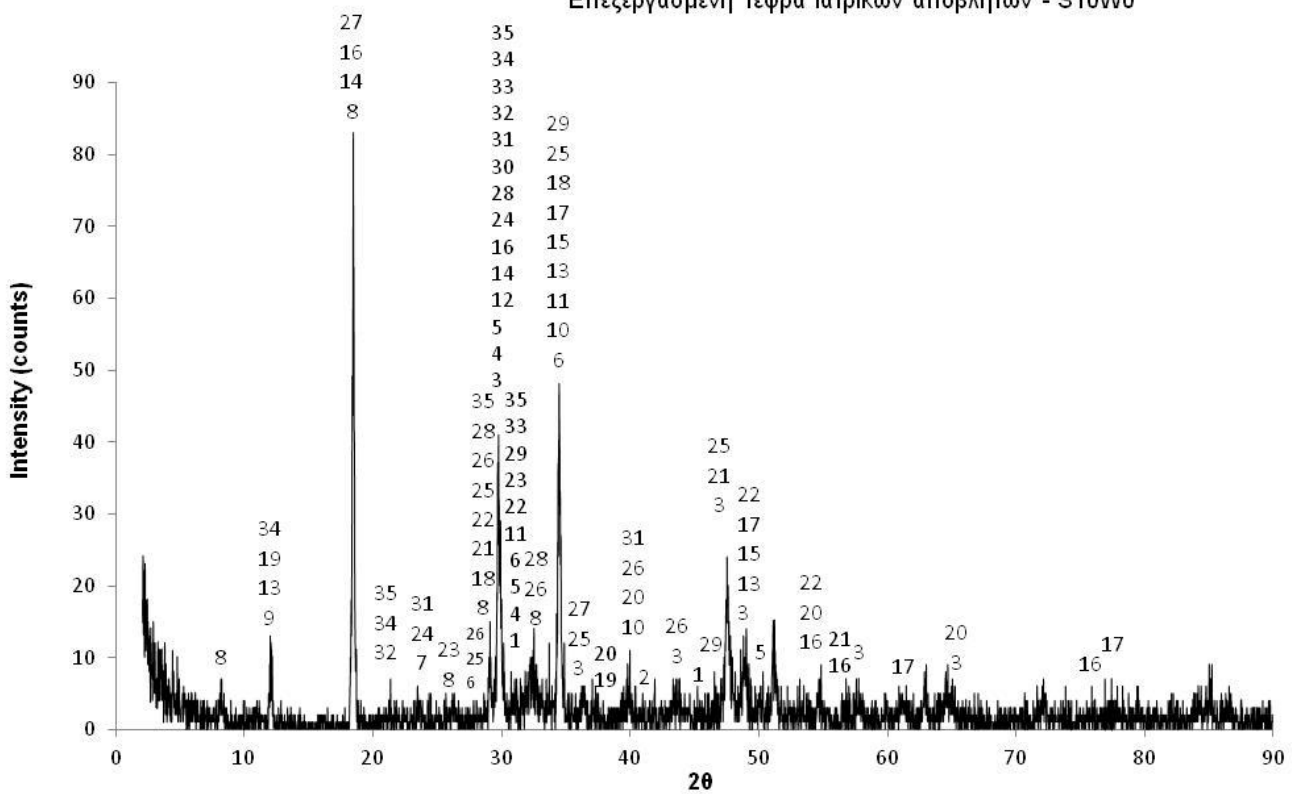
Πίνακας 4.22 Πιθανές κρυσταλλικές δομές σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας ΙΑ (με τη μέθοδο $S_{10}W_0$) από την ανάλυση XRD

| Άλατα | Ενώσεις | Ενώσεις | Ενώσεις | Ενώσεις | Άλλες |
|---|---|--------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------|
| Na,K | Ca | Si | Pb | P | ενώσεις |
| NaCl, KCl, | Ca(CO ₃), CaSO ₄ , | SiO ₂ , | PbO, | Pb ₃ (PO ₄) ₂ , PbCu ₂ (PO ₄) ₂ , | Zn(ClO ₄) ₂ , |
| Na ₂ C ₂ O ₄ , | Ca ₃ (SO ₃) ₂ SO ₄ | Si ₃₈ O ₇₆ , | PbO ₂ , | Ca ₄ O(PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , | CuAlO ₂ , |
| Na ₂ (CO ₃), | Ca ₃ (SO ₃) _{2.12} (SO ₄) _{0.88} , | Ca ₂ TiSiO ₆ , | Pb ₃ O ₄ , | CaZn ₂ (PO ₄) ₂ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , | CdCO ₃ , |
| | Ca ₄ OCl ₆ , Ca ₂ Al ₂ O ₅ , | KAlSiO ₄ , | | Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Mg ₂ P ₂ O ₇ , | |
| | CaAl ₂ O ₄ , Ca ₄ (Al ₆ O ₁₃), | Ba ₃ OSiO ₄ , | | Cu ₂ (PO ₄), Al(PO ₄), | |
| | Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ , | | | Cd ₂ P ₂ O ₇ | |

4.2.5 Ανάλυση μορφολογίας σταθεροποιημένης τέφρας ΙΑ

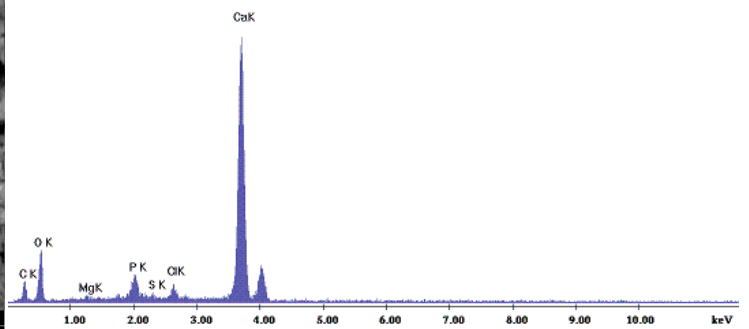
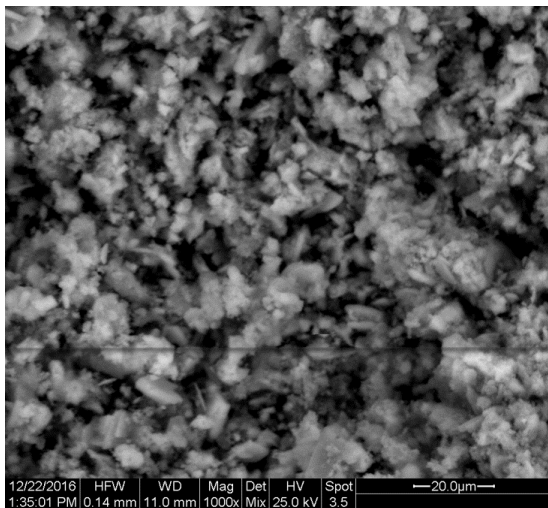
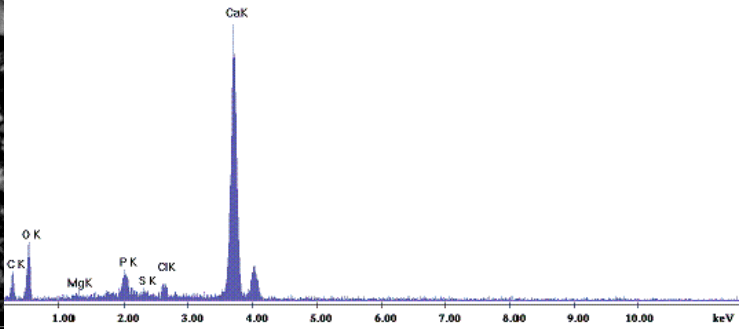
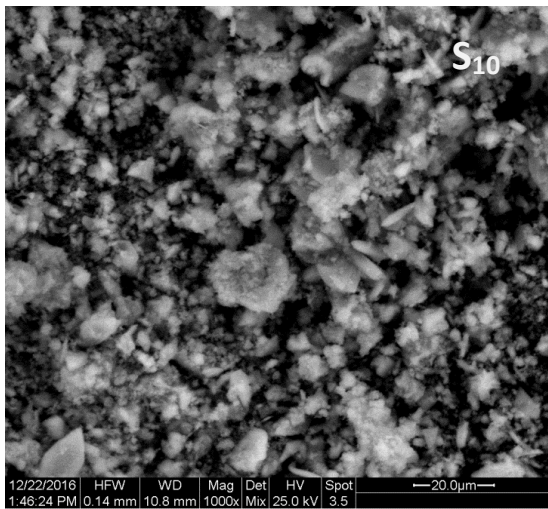
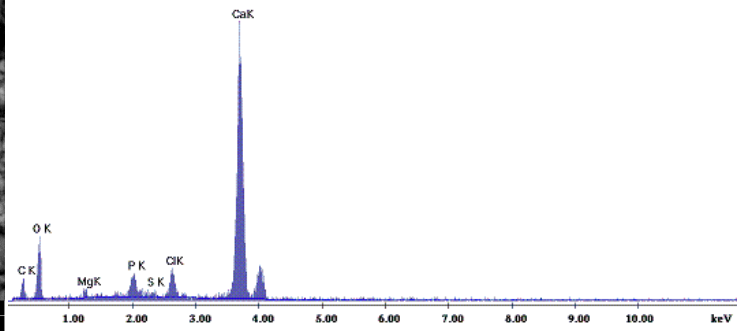
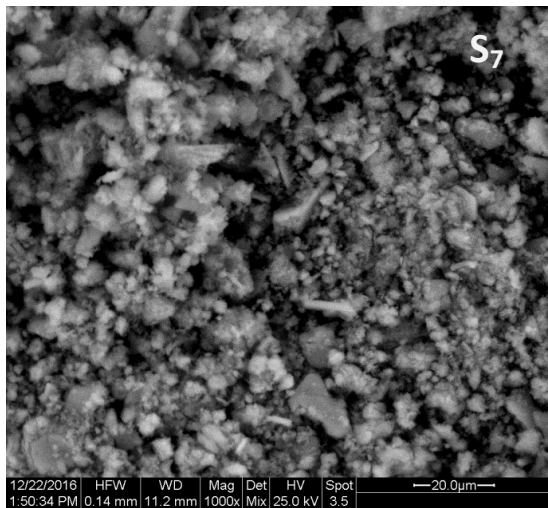
Η Εικόνα 4.13 αποτελεί ανάλυση SEM της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με τις μεθόδους επεξεργασίας S_7W_0 , $S_{10}W_0$ και $S_{12}W_0$. Δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στη δομή και τη σύσταση των τριών δειγμάτων. Τα κύρια στοιχεία σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση SEM είναι το Ca και το O και ακολουθούν τα P, C, Cl, Mg και S.

Επεξεργασμένη τέφρα ιατρικών αποβλήτων - S10W0



- | | |
|---|---|
| (1) Halite - NaCl | (19) Zinc chlorate – Zn(ClO ₄) ₂ |
| (2) Sylvite – KCl | (20) Copper aluminum oxide – CuAlO ₂ |
| (3) Calcite – CaCO ₃ | (21) Lead oxide – PbO ₂ |
| (4) Calcium carbonate – CaCO ₃ | (22) Lead oxide – PbO |
| (5) Calcium sulfate sulfite – Ca ₃ (SO ₃) ₂ SO ₄ | (23) Minium – Pb ₃ O ₄ |
| (6) Calcium sulfate sulfite – Ca ₃ (SO ₃) _{2.12} (SO ₄) _{0.88} | (24) Cadmium carbonate – CdCO ₃ |
| (7) Calcium sulfate – CaSO ₄ | (25) Barium oxide silicate – Ba ₃ OSiO ₄ |
| (8) Silicon oxide – SiO ₂ | (26) Lead phosphate – Pb ₃ (PO ₄) ₂ |
| (9) Silicon oxide – Si ₃₈ O ₇₆ | (27) Copper lead phosphate – PbCu ₂ (PO ₄) ₂ |
| (10) Calcium oxide chloride – Ca ₄ OCl ₆ | (28) Calcium oxide phosphate – Ca ₄ O(PO ₄) ₂ |
| (11) Natroxalate – Na ₂ C ₂ O ₄ | (29) Calcium phosphate – Ca ₃ (PO ₄) ₂ |
| (12) Natrite – Na ₂ (CO ₃) | (30) Zinc phosphate – Zn ₂ P ₂ O ₇ |
| (13) Calcium aluminum oxide – Ca ₂ Al ₂ O ₅ | (31) Magnesium phosphate – Mg ₃ (PO ₄) ₂ |
| (14) Calcium aluminum oxide – CaAl ₂ O ₅ | (32) Magnesium phosphate – Mg ₂ P ₂ O ₇ |
| (15) Calcium aluminum oxide – Ca ₄ (Al ₆ O ₁₃) | (33) Copper phosphate – Cu ₂ (PO ₄) |
| (16) Mayenite – Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | (34) Calcium zinc phosphate – CaZn ₂ (PO ₄) ₂ |
| (17) Calcium titanium silicone oxide – Ca ₂ TiSiO ₆ | (35) Cadmium phosphate – Cd ₂ P ₂ O ₇ |
| (18) Potassium aluminum silicate – KAlSiO ₄ | |

Διάγραμμα 4.11 Ανάλυση XRD για την επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ με τη μέθοδο S₁₀W₀



Εικόνα 4.13 Ανάλυση SEM (x1000) της επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με τις μεθόδους επεξεργασίας (α) S_7W_0 (β) $S_{10}W_0$ και (γ) $S_{12}W_0$

4.3 Συμπεράσματα για την τέφρα ΑΣΑ

4.3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι στο χαμηλότερο όριο των τιμών της βιβλιογραφίας με τιμή ίση με 0.27% κ.β. Η πυκνότητα βρέθηκε ίση με 2.52 g/cm^3 και το pH ίσο με 12. Η ιπτάμενη τέφρα δεν είναι ιδιαίτερα πορώδης όπως υποδεικνύει και η πολύ μικρή τιμή της ειδικής επιφάνειας ($1.897 \text{ m}^2/\text{g}$). Όπως παρατηρήθηκε από την κοκκομετρική ανάλυση με κοσκίνιση, περισσότερο από το 90% (κατά βάρος) των σωματιδίων έχουν μέγεθος μικρότερο από 630 μm και περισσότερο από το 30% των σωματιδίων έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm . Η μέση διάμετρος σωματιδίων εκτιμάται ότι είναι περίπου 160 μm . Το κλάσμα <100 μm , που προέκυψε από την ανάλυση με κόσκινα, αναλύθηκε περαιτέρω με laser προκειμένου να εξεταστεί εκτενέστερα η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων για το λεπτόκοκκο κλάσμα της τέφρας και βρέθηκε ότι η μέση διάμετρος των σωματιδίων του κλάσματος αυτού είναι περίπου 35 μm . Συνολικά, παρατηρείται ότι η ιπτάμενη τέφρα που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι πιο χονδρόκοκκη από τα δείγματα της βιβλιογραφίας.

Η στοιχειακή ανάλυση (ανάλυση XRF) του ανεπεξέργαστου δείγματος έδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή περιέχει μεγάλη ποσότητα Ca και γενικά αποτελεί ένα τυπικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ.

Η ορυκτολογική σύσταση για την ακατέργαστη τέφρα, για το στερεό υπόλειμμα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 (εκπλυμένη τέφρα) και για τα διαλυμένα άλατα του εκπλύματος EN 12457/2, προσδιορίστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). Η ακατέργαστη τέφρα βρέθηκε ότι είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και διαλυτές ενώσεις του Ca και μετάλλων αλκαλίων. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb, Zn και Cu εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Τα διαλυμένα στερεά αποτελούνται κυρίως από NaCl, KCl και CaCO₃. Η παρουσία αυτών των ενώσεων στην εκπλυμένη τέφρα μειώνεται σημαντικά, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της σημαντικής απομάκρυνσής τους στο έκπλυμα. Παρόμοιες δομές αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Σύμφωνα με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 10% λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια θέρμανσης έως τους 1000°C. Παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά τη θερμική επεξεργασία. Το πρώτο στάδιο, από 50 έως 150°C, προκαλείται από την αφυδάτωση του δείγματος και πιθανώς από την απώλεια του κρυσταλλικού νερού από το ένυδρο θειικό ασβέστιο (γύψος, CaSO₄·2H₂O). Από 370 έως 440°C η μικρή απώλεια βάρους μπορεί να αποδοθεί στην καύση της οργανικής ύλης, στην αποσύνθεση του Ca(OH)₂ και στην απομάκρυνση κρυσταλλικών νερών από ενώσεις του αργιλίου. Το τρίτο στάδιο, από 600 έως 800°C, οφείλεται στη διάσπαση του CaCO₃. Παρόμοιες παρατηρήσεις για τη θερμική συμπεριφορά παρόμοιων δειγμάτων έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες.

Η ανάλυση SEM έδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει O, C, Ca, Cl, Si, Na, K, S, Zn και Fe, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Τα σωματίδια της συσσωματώνονται για να σχηματίσουν διάφορα σχήματα, κυρίως σφαιρικά και πλακώδη σωματίδια. Για την εκπλυμένη ιπτάμενη τέφρα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, η ανάλυση SEM αποκάλυψε ότι είναι ένα πολύ λεπτόκοκκο υλικό και ότι αποτελείται κυρίως

από O, Ca, Si, S, C και Zn. Οι συγκεντρώσεις του Cl, Na και K είναι σημαντικά μειωμένες λόγω της έκπλυσης των διαλυμένων στερεών. Εντοπίστηκαν διαφορετικές περιοχές της εκπλυμένης ιπτάμενης τέφρας όπως σφαιρικά σωματίδια, πλακώδη συσσωματώματα και επιμήκη βελονοειδή σωματίδια.

4.3.2 Δοκιμή έκπλυσης

Συνολικά, τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων στο έκπλυμα της τέφρας ΑΣΑ υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων και, ως εκ τούτου, σύμφωνα με την απόφαση του Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ), η τέφρα αυτή αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο που θα πρέπει να εναποτεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Η ιπτάμενη τέφρα και τα υπολείμματα APC από την καύση ΑΣΑ έχουν διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές ως προς την εκπλυσιμότητα των στοιχείων τους. Ωστόσο, μια ακριβής σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των διαφόρων μελετών είναι δύσκολη, λόγω των πολλών διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης που χρησιμοποιούνται και των λίγων στοιχείων σχετικά με τα εξεταζόμενα δείγματα που συνήθως παρέχονται από τους συγγραφείς. Παρατηρείται ότι οι μελέτες στις οποίες έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές έκπλυσης παρόμοιες με τη δοκιμή EN 12457/2 εντοπίζουν σχεδόν όλες ότι ο Pb εμφανίζει στο έκπλυμα συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια της εκάστοτε δοκιμής, ενώ λίγες εντοπίζουν το ίδιο πρόβλημα για το Cd, τον Zn και τον Hg. Η ανάλυση των TDS στο έκπλυμα γίνεται σε λίγες μελέτες, οι οποίες εντοπίζουν το πρόβλημα με το υψηλό περιεχόμενο διαλυτών αλάτων. Υπάρχουν, επίσης, μελέτες που εξετάζουν την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ αλλά χρησιμοποιούν άλλες δοκιμές έκπλυσης που διαφέρουν σημαντικά από τη δοκιμή EN 12457/2. Ένα γενικό συμπέρασμα από αυτές τις μελέτες είναι ότι σχεδόν σε όλες η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα της ιπτάμενης τέφρας υπερβαίνει τα νόμιμα όρια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις τα όρια υπερβαίνουν και οι συγκεντρώσεις του Cd, Zn και Cr.

Ακόμα, λοιπόν, κι αν μια άμεση σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων έκπλυσης των διαφόρων μελετών δεν είναι εφικτή, παρατηρείται ότι τα ευρήματα της παρούσας μελέτης συμπίπτουν με τις άλλες μελέτες ως προς την υψηλή εκπλυσιμότητα του Pb και των TDS.

4.3.3 Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας

Δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν αρχικά ξεχωριστά και στη συνέχεια σε συνδυασμό: η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ και η έκπλυση με νερό. Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ μετά από κάθε επεξεργασία ελέγχθηκε με τη δοκιμή EN 12457/2 και το έκπλυμα αναλύθηκε προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας κάθε μεθόδου επεξεργασίας. Επιπλέον, αναλύθηκε το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας. Η αξιολόγηση των μεθόδων βασίζεται στην επίτευξη τιμών του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας που δεν υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα και στην παραγωγή υγρού αποβλήτου με μικρές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στη συνέχεια ξεχωριστά για κάθε μέθοδο επεξεργασίας:

Χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (S_7 , S_{10})

Η επεξεργασία με φωσφορικό οξύ (7 και 10% κ.β) σταθεροποιεί αποτελεσματικά το Pb του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να είναι πολύ χαμηλότερη από την οριακή τιμή για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, ακόμη και με τη χρήση φωσφορικού οξέος 7%. Επιπλέον, η συγκέντρωση του Zn μειώνεται σημαντικά, ενώ παρατηρείται μια μείωση στη συγκέντρωση των περισσότερων από τα υπόλοιπα μέταλλα. Εξαιρέση αποτελεί το Cr, του οποίου η συγκέντρωση στο έκπλυμα αυξάνεται και για τις δύο αναλογίες οξέος προς τέφρα και όταν χρησιμοποιείται η αναλογία 10% η συγκέντρωσή του είναι κοντά στο νόμιμο όριο. Η συγκέντρωση των TDS μειώνεται ελαφρώς, αλλά εξακολουθεί να υπερβαίνει την οριακή τιμή. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να συνδυαστεί με μια άλλη τεχνική προκειμένου να παραχθεί μια σταθεροποιημένη τέφρα που θα ικανοποιεί τις οριακές τιμές της δοκιμής έκπλυσης για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Έκπλυση με νερό και νιτρικό οξύ (W_0 , W_8 , W_9)

Εξετάστηκε η τεχνική της έκπλυσης με νερό χωρίς προσθήκη HNO_3 (W_0), αλλά και με προσθήκη 8ml (W_8) και 9ml (W_9) HNO_3 για τη ρύθμιση του pH, ανά 150g ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας. Σύμφωνα με τις μετρήσεις των TDS του υγρού αποβλήτου των μεθόδων W_0 , W_8 και W_9 μια μείωση της τάξης του 12, 20 και 22% του βάρους της τέφρας αντίστοιχα λαμβάνει χώρα λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων. Παρατηρείται ότι η ποσότητα των αλάτων που απομακρύνεται, όταν χρησιμοποιείται HNO_3 για τη ρύθμιση του pH κατά την έκπλυση, είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται μόνο νερό. Επιπλέον, η χρήση του HNO_3 μειώνει τη συγκέντρωση του Pb, Zn, Se και Mo στο υγρό απόβλητο. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται HNO_3 παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στις συγκεντρώσεις του Ba, Cd, Cr και Sb στο υγρό απόβλητο. Η έκπλυση του Cu δεν επηρεάζεται από το HNO_3 , ενώ τα Hg, Ni, As είναι χαμηλά για όλες τις μεθόδους. Η εκπλυμένη τέφρα με τις μεθόδους W_0 , W_8 και W_9 δεν εξετάζεται με δοκιμή έκπλυσης, καθώς οι μέθοδοι αυτές δεν επαρκούν για τη σταθεροποίηση της τέφρας αλλά χρησιμοποιούνται ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας.

Έκπλυση ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} και W_8S_7)

Τα εκπλυμένα δείγματα W_0 , W_8 , W_9 υπέστησαν σε δεύτερο στάδιο σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (10% ή 7% της ακατέργαστης τέφρας) και κατέληξαν σε τέσσερα δείγματα εκπλυμένης και σταθεροποιημένης τέφρας: W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10} , W_8S_7 . Οι τιμές των TDS και για τα τέσσερα δείγματα έχουν μειωθεί επιτυχώς, αρκετά κάτω από το νόμιμο όριο. Για όλες τις μεθόδους, η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα είναι κάτω από τις οριακές τιμές για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Ωστόσο, άλλα μέταλλα με χαμηλή συγκέντρωση στο έκπλυμα της ακατέργαστης τέφρας κινητοποιούνται μετά την επεξεργασία με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια. Αυτό συμβαίνει για το Sb για όλες τις μεθόδους, για το Se (W_0S_{10} , W_8S_{10} , W_9S_{10}), για το Mo μόνο για τη μέθοδο W_0S_{10} και για το Cr μόνο για τη μέθοδο W_8S_7 . Συνολικά, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό

οξύ δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της υπτάμενης τέφρας λόγω υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων.

Ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (W_0+S_{10})

Νερό ($L/S=2l/kg$), φωσφορικό οξύ (10% κ.β.) και υπτάμενη τέφρα (150g) αναμίχθηκαν ώστε να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονα σε ένα στάδιο η έκπλυση με νερό και η χημική σταθεροποίηση (W_0+S_{10}). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση των TDS στο έκπλυμα μειώνεται σημαντικά, με τιμή κάτω από τα νόμιμα όρια. Ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς ώστε η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα να είναι πλέον πολύ χαμηλότερη από το νόμιμο όριο. Οι συγκεντρώσεις του Zn, Ba και Mo στο έκπλυμα επίσης μειώνονται. Η συγκέντρωση του Cr αυξάνεται, αλλά εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από το όριο. Το μόνο πρόβλημα της μεθόδου W_0+S_{10} είναι η κινητοποίηση του Sb, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται σημαντικά, καταλήγοντας σε τιμή που υπερβαίνει το νόμιμο όριο. Επιπλέον, συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα για το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0 , η συγκέντρωση του Pb στο υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0+S_{10} είναι σημαντικά χαμηλότερη λόγω της χημικής σταθεροποίησης που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την έκπλυση. Η συγκέντρωση του Pb είναι ακόμη χαμηλότερη και από αυτή των μεθόδων W_8 και W_9 , όπου χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ. Επίσης, οι συγκεντρώσεις του Cr και Mo μειώθηκαν. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του Cd και Zn αυξήθηκαν, ενώ η συγκέντρωση Ba είναι ελαφρώς υψηλότερη από τη συγκέντρωση του υγρού αποβλήτου της μεθόδου (W_0), αλλά χαμηλότερη από εκείνη των μεθόδων W_8 και W_9 . Τέλος, με τη μέθοδο W_0+S_{10} επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αφαίρεση αλάτων, καθώς η συγκέντρωση TDS είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη της απλής έκπλυσης W_0 , αλλά χαμηλότερη από εκείνη των μεθόδων W_8 και W_9 . Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι η μέθοδος W_0+S_{10} επιτυγχάνει σημαντικές βελτιώσεις, ωστόσο χαρακτηρίζεται ανεπιτυχής λόγω της κινητοποίησης του Sb.

Σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση ($S_{10}W_0$)

Για τη μέθοδο επεξεργασίας $S_{10}W_0$ πρώτα πραγματοποιήθηκε η χημική σταθεροποίηση με μια μικρή ποσότητα νερού και στη συνέχεια, σε δεύτερο στάδιο, η έκπλυση με το υπόλοιπο νερό. Τα αποτελέσματα της μεθόδου $S_{10}W_0$ είναι παρόμοια με εκείνα της μεθόδου W_0+S_{10} , με εξαίρεση τα TDS του εκπλύματος που είναι ελαφρώς υψηλότερα για τη μέθοδο $S_{10}W_0$ αλλά ακόμα κάτω από την οριακή τιμή. Για το υγρό απόβλητο της μεθόδου, συγκρίνοντας με τη μέθοδο W_0+S_{10} , οι συγκεντρώσεις του Zn και Cd είναι εξαιρετικά μειωμένες. Επίσης, οι συγκεντρώσεις του Ba και Cr είναι πιο χαμηλές. Επιπλέον, η συγκέντρωση των TDS είναι ελαφρώς χαμηλότερη. Συνολικά, η μέθοδος αναδεικνύεται ως η καλύτερη μεταξύ αυτών που εξετάστηκαν, αλλά κρίνεται ανεπιτυχής λόγω της κινητοποίησης του Sb.

Προς περαιτέρω διερεύνηση, ελέγχθηκαν δύο τροποποιήσεις της. Η μία τροποποίηση, μέθοδος $S_{Na7}W_0$ με χρήση δισόξινου φωσφορικού νατρίου ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) αντί του φωσφορικού οξέος, κρίνεται μη επιτυχής ως προς τη σταθεροποίηση της τέφρας καθώς, παρότι μειώνει την εκπλυσιμότητα του Sb, κινητοποιεί το Cr οδηγώντας σε συγκέντρωση που υπερβαίνει την οριακή τιμή.

Η άλλη τροποποίηση, μέθοδος S_7W_0 , αναδείχθηκε ως η καλύτερη μέθοδος από όσες εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή και οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα, την επιτυχή σταθεροποίηση της τέφρας. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο της μεθόδου είναι το λιγότερο επιβαρυσμένο με βαρέα μέταλλα. Συγκρίνοντας με το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0

παρατηρείται ότι ιδιαίτερα ως προς τον Pb η βελτίωση είναι θεαματική. Συμπεραίνουμε ότι η επιλογή να γίνει η έκπλυση με νερό μετά τη χημική σταθεροποίηση είναι πολύ καλύτερη από το να προηγηθεί της χημικής σταθεροποίησης μια προεργασία έκπλυσης με νερό.

Εξετάστηκε, τέλος, η χρήση ασβέστη στα δείγματα επεξεργασμένης τέφρας και αποδείχθηκε ότι δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή αλλά αντιθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε αύξηση της εκπλυσιμότητας ορισμένων τοξικών στοιχείων πάνω από την οριακή τιμή, όπως το Cr, Sb και Se.

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, η σταθεροποιημένη τέφρα εξακολουθεί να είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και ενώσεις του Ca, ενώ οι συγκεντρώσεις του NaCl και KCl είναι πολύ χαμηλές καθώς ένα μεγάλο μέρος τους έχει απομακρυνθεί στο υγρό απόβλητο της διεργασίας. Ο φώσφορος που προστέθηκε κατά την επεξεργασία εντοπίζεται κυρίως σε σταθερές ενώσεις με το Ca, Pb, Zn και Mg.

Η εκπλυσιμότητα του Pb μετά από όλες τις μεθόδους επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν στην τέφρα ΑΣΑ εμφανίζει πολύ μεγάλη μείωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του στο έκπλυμα να είναι πολύ χαμηλότερη από το επιτρεπτό όριο. Σημειώνεται ότι για τις μεθόδους που εξετάστηκαν, το pH του εκπλύματος εμφανίζει τιμές από 7.3 έως 10.8 και το γεγονός ότι ο Pb σταθεροποιείται επιτυχώς σε κάθε περίπτωση συνάδει με τις υπόλοιπες αναφορές της βιβλιογραφίας που επιβεβαιώνουν την επιτυχή σταθεροποίηση του Pb με χρήση φωσφορικών σε μεγάλο εύρος pH.

Επίσης, από τα αποτελέσματα για την τέφρα ΑΣΑ, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ (η οποία αποτελεί τη συνήθη πρακτική) δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, η μέθοδος S_7W_0 , όπου η έκπλυση με νερό λαμβάνει χώρα μετά τη χημική σταθεροποίηση, αποδείχθηκε η μόνη που μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα. Επιπλέον, συγκρίνοντας για την τέφρα ΑΣΑ το υγρό απόβλητο της μεθόδου S_7W_0 με το υγρό απόβλητο της μεθόδου W_0 (δηλαδή όταν η έκπλυση χρησιμοποιείται ως προ-επεξεργασία) παρατηρείται ότι ιδιαίτερα ως προς τον Pb η βελτίωση είναι θεαματική. Συνολικά, από την ανάλυση των υγρών αποβλήτων συμπεραίνουμε ότι η επιλογή να γίνει η έκπλυση με νερό μετά τη χημική σταθεροποίηση είναι πολύ καλύτερη από το να προηγηθεί της χημικής σταθεροποίησης μια προεργασία έκπλυσης με νερό. Επίσης, συγκρίνοντας τις μεθόδους W_0+S_{10} (όπου οι δύο τεχνικές διεξάγονται σε ένα βήμα) και $S_{10}W_0$, αν και τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης για όλα τα μέταλλα είναι παρόμοια, το υγρό απόβλητο της μεθόδου $S_{10}W_0$ εμφανίζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Zn, Cd, Ba, Cr). Επιτυγχάνεται, λοιπόν, με ένα πολύ απλό τρόπο (δηλαδή χημική σταθεροποίηση με παρουσία μικρής ποσότητας νερού και στη συνέχεια προσθήκη της υπόλοιπης, απαραίτητης για την έκπλυση, ποσότητας νερού) να βελτιωθεί σημαντικά το υγρό παραπροϊόν της μεθόδου.

4.4 Συμπεράσματα για την τέφρα ΙΑ

4.4.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος ιπτάμενης τέφρας ΙΑ που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία έχει υψηλή τιμή (μέση τιμή δειγμάτων 8% κ.β.), πιθανώς λόγω του τρόπου αποθήκευσης σε ανοιχτό χώρο. Η πυκνότητα βρέθηκε ίση με 2.21 g/cm^3 και το pH ίσο με 12.2. Σύμφωνα με την τιμή της ειδικής επιφάνειας ($8.012 \text{ m}^2/\text{g}$), η ιπτάμενη τέφρα των ΙΑ είναι λίγο περισσότερο πορώδης από την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Στη βιβλιογραφία οι τιμές ειδικής επιφάνειας ποικίλουν με τιμές από $5\text{-}66 \text{ m}^2/\text{g}$. Όπως παρατηρήθηκε από την κοκκομετρική ανάλυση με κοσκίνιση, η τέφρα των ΙΑ είναι πολύ λεπτόκοκκη με περισσότερο από το 96% (κ.β.) των σωματιδίων να έχουν μέγεθος μικρότερο από 200 μm και περισσότερο από το 90% των σωματιδίων να έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm . Η ανάλυση του κλάσματος <100 μm με laser έδειξε ότι η μέση διάμετρος των σωματιδίων του κλάσματος αυτού είναι περίπου 20 μm . Αντίστοιχες τιμές πολύ λεπτόκοκκων υλικών αναφέρονται στη βιβλιογραφία για παρόμοια δείγματα.

Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση (ανάλυση XRF) τα περισσότερα στοιχεία του δείγματος ιπτάμενης τέφρας ΙΑ της παρούσας διατριβής εμφανίζουν συγκεντρώσεις εντός του εύρους τιμών της βιβλιογραφίας. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η τέφρα ΙΑ περιέχει σχεδόν διπλάσια ποσότητα Ca σε σχέση με την τέφρα ΑΣΑ. Η υψηλή συγκέντρωση του Ca, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση υδρασβέστου κατά τον καθαρισμό των αερίων της καύσης και πριν τη συλλογή της τέφρας ΙΑ στα σακκόφιλτρα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση για τρία κλάσματα κοκκομετρίας (<100 μm , 100-200 μm , 200-1000 μm) και δεν εντοπίστηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ κοκκομετρίας και συγκέντρωσης στοιχείων στο δείγμα.

Η ορυκτολογική σύσταση για την ακατέργαστη τέφρα ΙΑ, για το στερεό υπόλειμμα μετά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 (εκπλυμένη τέφρα) και για τα διαλυμένα άλατα του εκπλύματος EN 12457/2, προσδιορίστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). Η ακατέργαστη τέφρα ΙΑ είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και διαλυτές ενώσεις του Ca, καθώς επίσης και σε άλατα του Na και K. Μερικές πιθανές ενώσεις του Pb, Zn και Cu εντοπίστηκαν επίσης, αν και αυτή η αναγνώριση είναι δύσκολη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Σημαντική ομοιότητα παρατηρείται στις κρυσταλλικές δομές της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με εκείνη της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ. Τα διαλυμένα στερεά του εκπλύματος της δοκιμής EN 12457/2 αποτελούνται κυρίως από NaCl, CaCO₃ και CaCl₂(H₂O)₆. Αντιθέτως, στην εκπλυμένη τέφρα δεν εντοπίστηκε NaCl, λόγω της σημαντικής απομάκρυνσης του στο έκπλυμα. Παρόμοιες δομές για δείγματα ακατέργαστης τέφρας ΙΑ αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Σύμφωνα με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 27% έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έως τους 1000°C. Παρατηρείται, δηλαδή, σχεδόν τριπλάσια απώλεια βάρους για την τέφρα ΙΑ σε σύγκριση με την τέφρα ΑΣΑ. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλότερη ποσότητα αλάτων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα ΙΑ σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Κατά τη θερμική επεξεργασία της τέφρας ΙΑ εντοπίζονται τρία στάδια απώλειας βάρους. Το πρώτο στάδιο, από 50 έως 100°C, προκαλείται από την αφυδάτωση του δείγματος και πιθανώς από την απώλεια κρυσταλλικού νερού (π.χ. από το ένυδρο θειικό ασβέστιο CaSO₄ · 2H₂O). Από 370 έως 570°C η απώλεια βάρους μπορεί να αποδοθεί στην καύση της οργανικής ύλης, στη διάσπαση του Ca(OH)₂ και στην απομάκρυνση αλκαλικών χλωριούχων

ενώσεων. Στο τρίτο στάδιο, από 600 έως περίπου 800°C, η απώλεια βάρους προκαλείται από τη διάσπαση CaCO₃.

Η μορφολογική ανάλυση (SEM) έδειξε ότι πρόκειται για ένα ιδιαίτερα λεπτόκοκκο υλικό, το οποίο είναι πιο ομοιογενές από την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ. Εντοπίστηκαν ως κύρια στοιχεία το Ca, O, C και Cl, ενώ ακολουθούν με χαμηλότερες συγκεντρώσεις το Na, S, Mg και Si. Η παρουσία των στοιχείων αυτών έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Μετά τη δοκιμή έκπλυσης η τέφρα εμφανίζει σημαντική μείωση του περιεχόμενου Cl. Παρόμοιες εικόνες SEM για δείγματα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ έχουν παρουσιαστεί και σε άλλες μελέτες.

4.4.2 Δοκιμή έκπλυσης

Συνολικά, τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και φθορίου στο έκπλυμα της τέφρας ΙΑ υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων και, ως εκ τούτου, σύμφωνα με την απόφαση του Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ), η τέφρα αυτή αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο που θα πρέπει να εναποτεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Παρατηρείται ότι ενώ η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα της τέφρας ΙΑ είναι σημαντικά μικρότερη συγκριτικά με την τέφρα ΑΣΑ, τα TDS είναι σχεδόν διπλάσια.

Υπάρχουν στη βιβλιογραφία μετρήσεις εκπλυσιμότητας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης ΙΑ Λιοσίων όπου έγινε η δειγματοληψία της παρούσας διατριβής, στις οποίες, όμως, η αξιολόγηση γίνεται με τη δοκιμή έκπλυσης TCLP. Σε όλες αυτές εντοπίζεται η υψηλή εκπλυσιμότητα του Pb πάνω από τα όρια της δοκιμής TCLP. Μετρήσεις της βιβλιογραφίας με διάφορες δοκιμές έκπλυσης για αντίστοιχα δείγματα εντοπίζουν ως προβληματικά μέταλλα κυρίως το Pb και σε πολλές περιπτώσεις το Cd, Zn και Cu.

4.4.3 Αποτελέσματα μεθόδων επεξεργασίας

Το περιβαλλοντικό ζήτημα που προκύπτει για την τέφρα των ΙΑ εντοπίζεται στα ίδια προβληματικά σημεία με την τέφρα των ΑΣΑ, δηλαδή την υψηλή συγκέντρωση Pb και αλάτων στο έκπλυμα. Για τον λόγο αυτό για την επεξεργασία της τέφρας ΙΑ επιλέχθηκε αρχικά η μέθοδος S₇W₀, η οποία από όσες μεθόδους εξετάστηκαν για την τέφρα ΑΣΑ οδήγησε στα καλύτερα αποτελέσματα και σε επιτυχή σταθεροποίηση.

Στην περίπτωση της τέφρας ΙΑ, η μέθοδος S₇W₀ αποδείχθηκε αποτελεσματική ως προς τη σταθεροποίηση των μετάλλων, αλλά δεν οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα λόγω υψηλής ποσότητας αλάτων στο έκπλυμα της επεξεργασμένης τέφρας.

Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου S₇W₀, επιλέχθηκε προς αξιολόγηση η μέθοδος S₁₀W₀ με αύξηση της ποσότητας φωσφορικού οξέος από 7% σε 10% και χρήση μίας μικρής επιπλέον ποσότητας νερού (από 2.5 l/kg σε 3 l/kg). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος αυτή μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ, προκειμένου να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα.

Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος S₁₂W₀ για να ελεγχθεί κατά πόσο η επιπλέον ποσότητα φωσφορικού μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του υγρού αποβλήτου κυρίως ως προς την

περιεκτικότητά του σε Pb, Ba και Zn. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος $S_{12}W_0$, οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα εκπλυσιμότητας μετάλλων με τη μέθοδο $S_{10}W_0$, αλλά δεν επιτυγχάνει περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου.

Καταλήγοντας για την τέφρα IA, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 7% (φωσφορικό/τέφρα) σταθεροποιεί αποτελεσματικά τα μέταλλα, ενώ η χρήση νερού σε αναλογία $L/S=3$ l/kg απομακρύνει επιτυχώς τα άλατα. Η μέθοδος, λοιπόν, αποδείχτηκε επιτυχής και για την επεξεργασία της τέφρας IA, η οποία μετά την επεξεργασία μπορεί να εναποτεθεί σε χώρο ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Επιπλέον, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 10% οδηγεί σε λίγο καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην έκπλυση του Ba και σε ένα λίγο πιο καθαρό υγρό απόβλητο με ελάχιστα μικρότερες συγκεντρώσεις Pb και Ba. Τέλος, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 12% οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα εκπλυσιμότητας των μετάλλων χωρίς να βελτιώνει την ποιότητα του υγρού αποβλήτου.

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, η σταθεροποιημένη τέφρα IA εξακολουθεί να είναι πλούσια σε πυριτικά άλατα και ενώσεις του Ca, ενώ οι συγκεντρώσεις του NaCl και KCl είναι πολύ χαμηλές καθώς ένα μεγάλο μέρος τους έχει απομακρυνθεί στο υγρό απόβλητο της διεργασίας. Ο φώσφορος που προστέθηκε κατά την επεξεργασία εντοπίζεται κυρίως σε σταθερές ενώσεις με το Ca, Pb, Zn, Mg, Cu και Al.

Εκπλυσιμότητα Sb

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ με τις εξεταζόμενες μεθόδους της παρούσας διατριβής, εντοπίζεται το πρόβλημα της κινητοποίησης του Sb μετά την επεξεργασία της τέφρας. Αντιθέτως, στην περίπτωση της τέφρας IA δεν παρατηρήθηκε αύξηση της εκπλυσιμότητας του Sb με καμία από τις μεθόδους που εξετάστηκαν. Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε διαφορές στις τιμές του pH, καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η εκπλυσιμότητα του Sb είναι αμελητέα σε υψηλό pH και αυξάνεται από μία τιμή pH και κάτω. Στην περίπτωση της τέφρας IA, το pH του εκπλύματος παραμένει πολύ υψηλό για όλες τις μεθόδους. Σημειώνεται ότι για την τέφρα ΑΣΑ, με χρήση φωσφορικού οξέος μόλις 7% σημειώνεται μείωση του pH του εκπλύματος κατά 2 μονάδες. Η σταθερά υψηλή τιμή του pH μετά την επεξεργασία της τέφρας IA με φωσφορικό οξύ πιθανώς ευνοεί τα αποτελέσματα της μεθόδου, με αποτέλεσμα η αυξανόμενη προσθήκη φωσφορικού οξέος να μην προκαλεί κινητικότητα ορισμένων τοξικών στοιχείων (Sb, Se, Cr) όπως συμβαίνει στην περίπτωση της τέφρας ΑΣΑ.

Εκπλυσιμότητα Cr

Για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ, παρατηρείται αύξηση της εκπλυσιμότητας του Cr μετά την επεξεργασία για τις περισσότερες από τις μεθόδους που εξετάστηκαν. Αντιθέτως, για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας IA όλες οι μέθοδοι επεξεργασίας προκαλούν μείωση της εκπλυσιμότητας του Cr σε σύγκριση με τη μη επεξεργασμένη τέφρα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην υψηλή τιμή του pH του εκπλύματος της επεξεργασμένης τέφρας IA. Επιπλέον, η διπλάσια ποσότητα ασβεστίου που περιέχεται στην τέφρα IA (50%) σε σύγκριση με την τέφρα ΑΣΑ (27%) μπορεί να βοηθάει στη μείωση της εκπλυσιμότητας του Cr, καθώς σύμφωνα με μια μελέτη (Dermatas and Moon, 2006) ο συνδυασμός ασβέστη και ιπτάμενης τέφρας για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους οδηγεί σε μείωση της εκπλυσιμότητας του Cr(VI).

Απομάκρυνση αλάτων

Ως προς την απομάκρυνση των αλάτων η τεχνική της έκπλυσης με νερό κρίνεται επιτυχής και για τις δύο τέφρες. Στην περίπτωση της τέφρας ΑΣΑ μία συνολική αναλογία L/S= 2.5 l/kg μείωσε τα TDS στο έκπλυμα κάτω από το επιτρεπτό όριο. Για την τέφρα ΙΑ η ίδια αναλογία δεν μείωσε επαρκώς τα TDS του εκπλύματος, καθώς η ακατέργαστη τέφρα ΙΑ έχει σχεδόν διπλάσια ποσότητα TDS στο έκπλυμα της σε σύγκριση με την ακατέργαστη τέφρα ΑΣΑ. Ωστόσο με μία μικρή επιπλέον ποσότητα νερού, 0.5 l/kg, τα TDS μειώνονται επιτυχώς και για την τέφρα ΙΑ. Συνολικά, για την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση βάρους, καθώς περίπου το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων στο υγρό απόβλητο ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 7% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Αντιθέτως, για την επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ παρατηρείται συνολικά μία μείωση βάρους της τάξης του 10% λόγω της μεγαλύτερης απομάκρυνσης των αλάτων στο υγρό απόβλητο (περίπου 20% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων, ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας).

4.5 Διαχείριση υγρού αποβλήτου

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής για την επεξεργασία της τέφρας ΑΣΑ με τη μέθοδο S₇W₀ ισχύει το ακόλουθο ισοζύγιο: Σε 1kg τέφρας προστίθενται συνολικά 70g φωσφορικό οξύ και 2.5 l νερό με αποτέλεσμα μετά τη διήθηση την παραγωγή μιας υγρής σταθεροποιημένης τέφρας με βάρος 1330g, η οποία μετά την ξήρασή της έχει περίπου το αρχικό της βάρος, δηλαδή 1kg. Επιπλέον, παράγονται περίπου 2150 ml υγρού αποβλήτου. Αντίστοιχα για την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ με τη μέθοδο S₁₀W₀ ισχύει το ακόλουθο ισοζύγιο: Σε 1kg τέφρας προστίθενται συνολικά 100g φωσφορικό οξύ και 3 l νερό με αποτέλεσμα μετά τη διήθηση την παραγωγή μιας υγρής σταθεροποιημένης τέφρας με βάρος 1450g, η οποία μετά την ξήρασή της έχει βάρος 900g, δηλαδή εμφανίζει συνολική μείωση 10% του αρχικού της βάρους. Επιπλέον, παράγονται περίπου 2400 ml υγρού αποβλήτου.

Το υγρό απόβλητο που παράγεται από την επεξεργασία της τέφρας απαιτεί προσεκτική διαχείριση, καθώς περιέχει τοξικά μέταλλα αλλά και σημαντική ποσότητα αλάτων. Πιο συγκεκριμένα, το υγρό απόβλητο της τέφρας ΑΣΑ χαρακτηρίζεται από υψηλή αγωγιμότητα και υψηλές συγκεντρώσεις του Cd και του Cr, ενώ το υγρό απόβλητο της τέφρας ΙΑ χαρακτηρίζεται από υψηλή αγωγιμότητα, υψηλό pH και υψηλή συγκέντρωση κυρίως του Pb.

Τα διάφορα συστατικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους. Οι μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες επικρατούν φυσικές δυνάμεις είναι γνωστές ως φυσικές διεργασίες. Παραδείγματα των φυσικών περιλαμβάνουν την εσχάρωση, την ανάμιξη, την καθίζηση, τη μεταφορά αερίων, τη διήθηση και την προσρόφηση. Οι μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες η απομάκρυνση ή η μετατροπή των συστατικών επιτυγχάνεται με προσθήκη χημικών ή με άλλες χημικές αντιδράσεις είναι γνωστές ως χημικές διεργασίες. Παραδείγματα των χημικών διεργασιών περιλαμβάνουν την απολύμανση, την οξείδωση και την κατακρήμνιση. Οι μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες η απομάκρυνση των συστατικών επιτυγχάνεται με

βιολογική δραστηριότητα είναι γνωστές ως βιολογικές διεργασίες. Η βιολογική επεξεργασία χρησιμοποιείται κυρίως για να απομακρυνθούν τα οργανικά βιοαποδομήσιμα συστατικά και τα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται στα απόβλητα. Παραδείγματα των βιολογικών διεργασιών περιλαμβάνουν την ενεργό ιλύ και τα βιολογικά φίλτρα. Οι φυσικές, οι χημικές και οι βιολογικές διεργασίες συναντώνται με ένα μεγάλο αριθμό συνδυασμών στα διαγράμματα ροής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Κούγκολος και Σαμαράς, 2007α).

Οι υπάρχουσες τεχνολογίες που διατίθενται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τη χημική κατακρήμνιση, την προσρόφηση σε άνθρακα, την ανταλλαγή ιόντων και την αντίστροφη ώσμωση. Από αυτές τις τεχνολογίες, η χημική κατακρήμνιση είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για τα περισσότερα μέταλλα. Συνηθισμένα αντιδραστήρια κατακρήμνισης περιλαμβάνουν τα υδροξείδια (OH) και τα σουλφίδια (S^{2-}). Τα ανθρακικά (CO_3^{2-}) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε κάποιες εξειδικευμένες περιπτώσεις (Κούγκολος και Σαμαράς, 2007α).

Επίσης, η ανταλλαγή ιόντων είναι μια από τις πιο κοινές διεργασίες που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των μετάλλων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την ανταλλαγή μετάλλων περιλαμβάνουν ζεόλιθους, ασθενείς και ισχυρές κατιονικές και ανιονικές ρητίνες, χηλικές ρητίνες και μικροβιακή και φυτική βιομάζα. Για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν μίγματα μετάλλων (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικοί ζεόλιθοι, όπως ο κλινοπτιλολίτης και ο καβαζίτης. Χηλικές ρητίνες όπως οι αμινοφωσφορικές και οι ιμινοδιοξικές ρητίνες έχουν παραχθεί, οι οποίες έχουν υψηλή εκλεκτικότητα για ορισμένα μέταλλα όπως Cu, Ni, Cd και Zn. Οι διεργασίες ανταλλαγής ιόντων επηρεάζονται σημαντικά από την τιμή του pH. Τα περισσότερα μέταλλα δεσμεύονται καλύτερα σε υψηλές τιμές pH, εξαιτίας του μικρότερου ανταγωνισμού με τα πρωτόνια για τις θέσεις προσρόφησης. Θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη η ποσότητα και η ποιότητα των υγρών που παράγονται κατά την αναγέννηση των ρητινών και τα οποία θα πρέπει να διαχειρίζονται κατάλληλα (Κούγκολος και Σαμαράς, 2007β).

Η απομάκρυνση των ολικών διαλυμένων στερεών από τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί μία από τις δυσκολότερες και σε μερικές περιπτώσεις τις δαπανηρότερες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων (Βλυσιδής, 2007). Η απομάκρυνση των διαλυμένων ανόργανων συστατικών επιτυγχάνεται με χημικές διεργασίες ή με διήθηση με μεμβράνες. Οι κυριότερες φυσικές και χημικές διεργασίες είναι η χημική κατακρήμνιση, η ανταλλαγή ιόντων, η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση, η ηλεκτροδιάλυση και η απόσταξη. Για τη μείωση των ολικών διαλυμένων στερεών πρέπει να χρησιμοποιούνται ανιονικές και κατιονικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων. Το υγρό απόβλητο διέρχεται πρώτα από τη μονάδα ανταλλαγής κατιόντων όπου τα θετικά φορτισμένα ιόντα αντικαθίστανται από ιόντα υδρογόνου. Η εκροή από τη μονάδα ανταλλαγής κατιόντων στη συνέχεια διέρχεται από μία ανιονική ρητίνη ανταλλαγής όπου τα ανιόντα αντικαθίστανται από τα ιόντα υδροξυλίου. Επομένως, τα διαλυτά στερεά αντικαθίστανται από ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου τα οποία αντιδρούν και σχηματίζουν μόρια νερού. Σε μερικές περιπτώσεις η ανταλλαγή ιόντων μπορεί να ανταγωνιστεί ή να αποτελεί καλύτερη επιλογή από την αντίστροφη ώσμωση (Κούγκολος και Σαμαράς, 2007β).

Σε κάθε περίπτωση, για την επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού μεθόδων επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου θα πρέπει να τεθούν συγκεκριμένοι στόχοι και να γίνει λεπτομερής αποτίμηση των διαφόρων παραγόντων που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Ο

σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι να επιλεγεί η κατάλληλη διεργασία και να καλυφθούν οι στόχοι που έχουν τεθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διατριβή μελετά την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από μονάδες καύσης αποβλήτων με στόχο τον περιορισμό της απελευθέρωσης ρύπων και τη συμμόρφωση με τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Δύο τεχνικές επεξεργασίας μελετήθηκαν εκτενώς πειραματικά, μεμονωμένα και στη συνέχεια σε συνδυασμό: η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικά και η έκπλυση με νερό. Για την αξιολόγηση των μεθόδων επεξεργασίας επιλέχθηκε η πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2, όπως προβλέπεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, και μετρήθηκαν για κάθε επεξεργασμένο δείγμα όλα τα προβλεπόμενα από τη νομοθεσία μέταλλα. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να αποτελέσουν σημείο αναφοράς, καθώς στη βιβλιογραφία τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης περιορίζονται σε συγκεκριμένα μέταλλα και επιπρόσθετα δεν έχουν εντοπισθεί μελέτες (πλην μίας), που να παρουσιάζουν αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 για δείγμα ιπτάμενης τέφρας μετά από επεξεργασία με φωσφορικά για όλα τα προβλεπόμενα από την ευρωπαϊκή νομοθεσία στοιχεία. Η μελέτη όλων των στοιχείων κατά τη δοκιμή έκπλυσης των επεξεργασμένων δειγμάτων οδήγησε στον εντοπισμό μίας σημαντικής κινητοποίησης ορισμένων μετάλλων, όπως το Sb και το Se, σε συγκεκριμένες περιοχές pH. Στις περισσότερες δοκιμές έκπλυσης δεν προβλέπεται οριακή τιμή για το Sb, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τη δοκιμή TCLP, ενώ αντιθέτως η ΕΕ προβλέπει πολύ αυστηρά όρια για το Sb αλλά και το Se. Η παρούσα διατριβή αναδεικνύει την ανάγκη διερεύνησης της συμπεριφοράς των μετάλλων αυτών κατά την έκπλυση καθώς ενδέχεται να αποτελούν μια προβληματική παράμετρο που στις περισσότερες μελέτες της βιβλιογραφίας σχετικά με μεθόδους επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας δεν αξιολογείται. Επιπλέον, ο εντοπισμός της κινητοποίησης συγκεκριμένων μετάλλων, οδήγησε στη διερεύνηση τροποποιήσεων των μεθόδων επεξεργασίας με τελικό αποτέλεσμα την ανάδειξη μίας μεθόδου που οδηγεί στην επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Η επιτυχημένη αυτή μέθοδος αποτελεί βασική πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής καθώς συνδυάζει τις δύο εξεταζόμενες τεχνικές (σταθεροποίηση με φωσφορικά και έκπλυση με νερό) με διαφορετική σειρά από αυτή που συνήθως εφαρμόζεται. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η έκπλυση με νερό ακολουθούμενη από σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ, η οποία αποτελεί τη συνήθη πρακτική στις περιπτώσεις συνδυασμού των δύο μεθόδων, δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, στη μέθοδο που οδήγησε σε επιτυχή σταθεροποίηση, η έκπλυση με νερό λαμβάνει χώρα μετά τη χημική σταθεροποίηση. Επιπλέον, επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση των περιεχόμενων αλάτων από την τέφρα στο παραγόμενο υγρό απόβλητο με αποτέλεσμα τα ολικά διαλυμένα στερεά, TDS, της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 για την τέφρα μετά την επεξεργασία να μην υπερβαίνουν το νόμιμο όριο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέτρηση των TDS κατά τη δοκιμή έκπλυσης των επεξεργασμένων δειγμάτων δεν συμπεριλαμβάνεται στις περισσότερες μελέτες σταθεροποίησης με φωσφορικά, ενώ για τις περισσότερες δοκιμές έκπλυσης δεν έχουν θεσπιστεί όρια για τα TDS. Επισημαίνεται ότι για την απομάκρυνση των αλάτων χρησιμοποιήθηκε πολύ μικρή ποσότητα νερού συγκριτικά με άλλες μελέτες με στόχο την παραγωγή όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας υγρού αποβλήτου. Επιπλέον, το υγρό απόβλητο της μεθόδου που σταθεροποιεί επιτυχώς την τέφρα αποδείχθηκε ότι εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, παρά τη μικρή ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται κατά την έκπλυση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση των μεθόδων επεξεργασίας παρόμοιων δειγμάτων συνήθως δεν

περιλαμβάνει την ανάλυση του παραγόμενου υγρού αποβλήτου με αποτέλεσμα πολύ λίγα στοιχεία για το υγρό παραπροϊόν των μεθόδων έκπλυσης να είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Στην παρούσα διατριβή, η αξιολόγηση των μεθόδων έγινε με γνώμονα τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την έκπλυση της τέφρας, συμπεριλαμβάνοντας, επιπλέον, τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου υγρού αποβλήτου της κάθε μεθόδου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των υγρών αποβλήτων της παρούσας διατριβής μπορούν να αποτελέσουν σημείο αναφοράς για επόμενες σχετικές μελέτες.

Πιο αναλυτικά, δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκαν, το ένα προέρχεται από μία μονάδα καύσης ΑΣΑ στη Γαλλία και το άλλο από μία μονάδα καύσης ΙΑ στην Ελλάδα, καθώς στη χώρα μας δεν υπάρχει μονάδα καύσης ΑΣΑ.

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ, που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, έδειξε ότι αποτελεί ένα τυπικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΑΣΑ με τις περισσότερες μετρήσεις να βρίσκονται εντός του εύρους τιμών που παρουσιάζονται για παρόμοια δείγματα στη βιβλιογραφία. Ο χαρακτηρισμός της τέφρας αυτής με τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 έδειξε ότι η συγκέντρωση του Pb, των ολικών διαλυμένων αλάτων (TDS), των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, σύμφωνα με την απόφαση του Συμβουλίου (2003/33/ΕΚ). Επομένως, η τέφρα αυτή αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο που θα πρέπει να εναποτεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για επικίνδυνα απόβλητα ή θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μην υπερβαίνει τα όρια των χώρων υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Για την επεξεργασία της τέφρας μελετήθηκαν δύο τεχνικές επεξεργασίας, η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ και η έκπλυση με νερό. Αρχικά μελετήθηκε κάθε μία τεχνική ξεχωριστά και στη συνέχεια διερευνήθηκε ο συνδυασμός τους. Για την αξιολόγηση κάθε μεθόδου επεξεργασίας, η επεξεργασμένη τέφρα ελέγχθηκε με τη δοκιμή EN 12457/2. Επιπλέον, αναλύθηκε το υγρό απόβλητο που παράγεται από κάθε μέθοδο επεξεργασίας. Η αξιολόγηση των μεθόδων βασίστηκε στην επίτευξη τιμών κατά τη δοκιμή EN 12457/2 της επεξεργασμένης τέφρας που δεν υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα αλλά και στην παραγωγή υγρού αποβλήτου με μικρές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για κάθε τεχνική χωριστά, η χημική σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ σταθεροποιεί αποτελεσματικά το Pb, ωστόσο τα TDS του εκπλύματος εξακολουθούν να υπερβαίνουν την οριακή τιμή. Επιπλέον, η έκπλυση της τέφρας με νερό οδηγεί σε σημαντική απομάκρυνση των αλάτων με αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους της τέφρας κατά 12%. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται HNO_3 για τη ρύθμιση του pH κατά την έκπλυση η απομάκρυνση αλάτων είναι ακόμη μεγαλύτερη με αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους της τέφρας κατά 22%. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι μεμονωμένα οι δύο τεχνικές δεν επαρκούν για τη σταθεροποίηση της τέφρας και τη συμμόρφωση με τα νόμιμα όρια της δοκιμής έκπλυσης.

Για το λόγο αυτό εξετάστηκε ο συνδυασμός τους με στόχο η χρήση φωσφορικών να σταθεροποιήσει το Pb και η έκπλυση με νερό να απομακρύνει μέρος των διαλυτών αλάτων. Η διερεύνηση του συνδυασμού των δύο μεθόδων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η προεπεξεργασία με την τεχνική της έκπλυσης ακολουθούμενη από τη σταθεροποίηση με φωσφορικά δεν οδηγεί σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας, καθώς μέταλλα με χαμηλή συγκέντρωση κατά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 για την ακατέργαστη τέφρα

κινητοποιούνται μετά την επεξεργασία με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους κατά τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 για την επεξεργασμένη τέφρα να υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια. Αυτό συμβαίνει για το Sb για όλες τις παραλλαγές της μεθόδου που εξετάστηκαν και σε ορισμένες περιπτώσεις για το Se, το Mo και για το Cr. Ο εντοπισμός αυτού του προβλήματος οδήγησε στη διερεύνηση της επίδρασης που έχει η σειρά που θα πραγματοποιηθούν οι δύο τεχνικές επεξεργασίας. Εξετάστηκε η ταυτόχρονη έκπλυση και σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ αλλά και η σταθεροποίηση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από έκπλυση. Η διερεύνηση αυτή οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή την ανάδειξη μίας μεθόδου η οποία σταθεροποιεί επιτυχώς την τέφρα (σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/ΕΚ). Κατά τη μέθοδο αυτή, πρώτα πραγματοποιείται η χημική σταθεροποίηση με μια μικρή ποσότητα νερού και φωσφορικό οξύ 7% (κ.β. επί της ακατέργαστης τέφρας) και στη συνέχεια, σε δεύτερο στάδιο, η έκπλυση με το υπόλοιπο νερό (συνολικά 2.5 l/kg). Επιπλέον, το υγρό απόβλητο της μεθόδου είναι το λιγότερο επιβαρυνόμενο με βαρέα μέταλλα συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους που εξετάστηκαν.

Ελέγχθηκε, επίσης, η χρήση δισόξινου φωσφορικού νατρίου ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) αντί του φωσφορικού οξέος, η οποία αποδείχθηκε μη επιτυχής ως προς τη σταθεροποίηση της τέφρας καθώς, παρότι μειώνει την εκπλυσιμότητα του Sb, κινητοποιεί το Cr οδηγώντας σε συγκέντρωση που υπερβαίνει την οριακή τιμή. Εξετάστηκε, τέλος, η χρήση ασβέστη στα δείγματα επεξεργασμένης τέφρας και αποδείχθηκε ότι δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας που εξετάστηκαν, αλλά αντιθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε αύξηση της εκπλυσιμότητας ορισμένων τοξικών στοιχείων πάνω από την οριακή τιμή, όπως το Cr, Sb και Se.

Προς αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της βέλτιστης μεθόδου και σε άλλα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ελέγχθηκε η εφαρμογή της σε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ. Η τέφρα ΙΑ που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή προέρχεται από τη μοναδική μονάδα καύσης της Ελλάδας, οι παραγόμενες ποσότητες της οποίας αποθηκεύονται και εξάγονται μέχρι να βρεθεί κατάλληλη μέθοδος διαχείρισης. Αρχικά, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της τέφρας ΙΑ έδειξε ότι αποτελεί ένα τυπικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας ΙΑ, ενώ συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα ΑΣΑ που εξετάστηκε, είναι πιο λεπτόκοκκη και περιέχει σχεδόν διπλάσια ποσότητα Ca. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης EN 12457/2 δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Pb, των TDS, των ιόντων χλωρίου και φθορίου για την τέφρα ΙΑ υπερβαίνουν τα νόμιμα όρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Σημειώνεται ότι ενώ η συγκέντρωση του Pb στο έκπλυμα της τέφρας ΙΑ είναι σημαντικά μικρότερη συγκριτικά με την τέφρα ΑΣΑ, τα TDS είναι σχεδόν διπλάσια.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μετά από μικρές τροποποιήσεις επιβεβαιώθηκε καθώς οδήγησε σε επιτυχή σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας ΙΑ. Η παραλλαγή της μεθόδου, απαιτεί την ίδια ποσότητα φωσφορικού οξέος (7%) και χρήση μίας μικρής επιπλέον ποσότητας νερού (3 l/kg αντί 2.5 l/kg). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος αυτή μπορεί να σταθεροποιήσει με επιτυχία την ιπτάμενη τέφρα ΙΑ, προκειμένου να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα. Επιπλέον, η χρήση φωσφορικού οξέος σε αναλογία 10% οδηγεί σε λίγο καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην έκπλυση του Ba και σε ένα λίγο πιο καθαρό υγρό απόβλητο με ελάχιστα μικρότερες συγκεντρώσεις Pb και Ba. Τέλος, η χρήση φωσφορικού σε αναλογία 12% οδηγεί στα ίδια

αποτελέσματα εκπλυσιμότητας των μετάλλων και δεν οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του υγρού αποβλήτου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης των υγρών αποβλήτων των επιτυχημένων μεθόδων για τις δύο τέφρες με τα όρια υγρών αποβλήτων για την αποδοχή τους στο δίκτυο αποχέτευσης (ΦΕΚ 286, 13/2/2012), παρατηρείται ότι τα όρια αυτά υπερβαίνουν για την τέφρα ΑΣΑ η αγωγιμότητα, το Cd και ίσως το Cr, και για την τέφρα ΙΑ η αγωγιμότητα, το pH και ο Pb. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας οφείλονται στη μεγάλη συγκέντρωση αλάτων στο υγρό απόβλητο. Στην περίπτωση της τέφρας ΙΑ, είναι σημαντικά πιο υψηλή η τιμή του Pb, παρότι η σταθεροποίηση συντελείται πριν την έκπλυση, το οποίο πιθανώς οφείλεται στη διατήρηση του υψηλού pH. Επιπλέον, για την επεξεργασμένη τέφρα ΑΣΑ δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση βάρους λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων, καθώς περίπου το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων στο υγρό απόβλητο ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 7% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας. Αντιθέτως, για την επεξεργασμένη τέφρα ΙΑ παρατηρείται συνολικά μία μείωση βάρους της τάξης του 10% λόγω της μεγαλύτερης απομάκρυνσης των αλάτων στο υγρό απόβλητο, καθώς περίπου 20% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας απομακρύνεται κατά την έκπλυση των αλάτων, ενώ προστίθεται ποσότητα φωσφορικού οξέος ίση με το 10% του βάρους της ακατέργαστης τέφρας.

Συνοπτικά, η παρούσα διατριβή οδήγησε στην ανάδειξη μίας απλής και χαμηλού κόστους τεχνικής, που επιτυγχάνει σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας από καύση ΑΣΑ και της ιπτάμενης τέφρας από καύση ΙΑ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τη συγκριτική αξιολόγηση με άλλες τεχνικές επεξεργασίας, αποδεικνύεται ότι η εν λόγω τεχνική μπορεί να αποτελέσει μία λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης αυτών των αποβλήτων, που αποτελεί παγκοσμίως ένα ανοιχτό πεδίο έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα έρευνα θα μπορούσε να συνεχισθεί στο μέλλον σε διάφορα επίπεδα. Κατ' αρχήν προτείνεται η περαιτέρω εφαρμογή της μεθόδου σε άλλα δείγματα ιπτάμενης τέφρας με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες προς επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητάς της. Η διερεύνηση των μηχανισμών και των παραγόντων που ελέγχουν την έκπλυση των βαρέων μετάλλων και επηρεάζουν τη σταθεροποίηση, με στόχο τη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας, θα μπορούσε να υλοποιηθεί με επιπλέον πειραματικές μελέτες αλλά και χρησιμοποιώντας γεωχημικά μοντέλα. Η αξιολόγηση των μεθόδων στην παρούσα διατριβή βασίστηκε στην πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Πρέπει να σημειωθεί ότι για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι αρκετή η εκτίμηση της εκπλυσιμότητας με μία μόνο δοκιμή έκπλυσης. Απαιτείται η πραγματοποίηση και άλλων δοκιμών για τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα της επεξεργασμένης τέφρας και τη συμπεριφορά της κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, θα πρέπει να εκτιμηθεί και η παρουσία και εκπλυσιμότητα οργανικών ρύπων, όπως διοξίνες και φουράνια. Η αξιολόγηση της εκπλυσιμότητας θα πρέπει να συμπληρώνεται με βιολογικές δοκιμές για την αξιολόγηση της φυτοτοξικότητας της σταθεροποιημένης τέφρας καθώς και για τη διερεύνηση πιθανών επιπτώσεων της χρήσης φωσφορικών, εφόσον η τέφρα χρησιμοποιηθεί σε σταθεροποίηση ή αποκατάσταση εδαφών. Σε επόμενο στάδιο θα ήταν χρήσιμη η κατασκευή μιας πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων και συνθηκών λειτουργίας. Μία τεχνοοικονομική μελέτη είναι απαραίτητη για τον περαιτέρω σχεδιασμό μίας μονάδας επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας και τη σύγκριση της μεθόδου με τις υφιστάμενες πρακτικές διαχείρισης. Τέλος, η προοπτική επαναχρησιμοποίησης της επεξεργασμένης τέφρας ΑΣΑ (π.χ. ως προσθετικό σκυροδέματος, προσθετικό σε άσφαλτο, στην κατασκευή κυβόλιθων, σε οδικά επιχώματα αλλά και για τον εξευγενισμό υγρών αποβλήτων), αξιολογώντας τη μακροπρόθεσμη συμπεριφορά της και εκτιμώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αποτελεί μία εναλλακτική διαχείριση που απαιτεί προσεκτική διερεύνηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbas, Z., Moghaddam, A. P., Steenari, B.-M., 2003. Release of salts from municipal solid waste combustion residues. *Waste Manage.* 23, 291–305.
- Al-Fares, R.A., 2013. Medical waste fly ash recycling for possible use in geo-environmental applications. *Journal of Engg. Research.* 1, 39–52.
- Anastasiadou, K, Christopoulos, K, Mousios, E., Gidakos, E., 2012. Solidification/stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility. *J. Hazard. Mater.* 207–208, 165–170.
- Astrup, T., Dijkstra, J.J., Comans, R.N.J., van der Sloot, H.A., Christensen, T.H., 2006a. Geochemical modeling of leaching from MSWI air-pollution-control residues. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3551–3557.
- Astrup, T., Mosbæk, H., Christensen, T.H., 2006b. Assessment of long-term leaching from waste incineration air-pollution-control residues. *Waste Manage.* 26, 803–814.
- Aubert, J.E., Husson, B., Sarramone, N., 2006. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement - Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash. *J. Hazard. Mater.* B136, 624–631.
- Aubert, J.E., Husson, B., Vaquier, A., 2004. Use of municipal solid waste incineration fly ash in concrete. *Cem. Concr. Res.* 34, 957–963.
- Bayuseno, A.P., Schmahl, W.W., 2011. Characterization of MSWI fly ash through mineralogy and water extraction. *Resour. Conserv. Recyc.* 55, 524–534.
- Belevi, H., Moench, H., 2000. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator. 1. Field studies. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2501–2506.
- Bipp, H.-P., Wunsch, P., Fischer, K., Bieniek, D., Kettrup, A., 1998. Heavy metal leaching of fly ash from waste incineration with gluconic acid and a molasses hydrolysate. *Chemosphere* 36 (11), 2523–2533.
- Bo, D., Zhang, F.S., Zhao, L., 2009. Influence of supercritical water treatment on heavy metals in medical waste incinerator fly ash. 170, 66–71.
- Bodenan, F., Deniard, Ph., 2003. Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes. *Chemosphere* 51, 335–347.
- Bogush, A., Stegemann, J. A., Wood, I., Roy A., 2015. Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from waste facilities. *Waste Manage.* 36, 119–129.
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P., Depelsenaire, G., 2004. Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of the reactivity of fly ash. *J. Hazard. Mater.* B116, 65–74.
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P., Depelsenaire, G., 2006. Stabilization of minerals by reaction with phosphoric acid - Evolution of Model Compounds. *Process Saf. Environ.* 84(B2), 117–124.
- Brunner, P.H., Mönch, H., 1986. The flux of metals through municipal solid waste incinerators. *Waste Manage. Res.* 4, 105–119.
- Cai, Z., Chen, D., Lundtorp, K., Christensen, T.H., 2003. Evidence of Al–Cr interactions affecting Cr-leaching from waste incineration ashes. *Waste Manage.* 23, 89–95.
- Castaldi, M.J., Themelis, N.J., 2010. The case for increasing the global capacity for waste to energy (WTE). *Waste Biomass Valor.* 1, 91–105.

- CEWEP, 2006. Facts and figures – country reports by CEWEP members Member's Reports, www.cewep.eu (May 2009).
- CEWEP, 2008. Facts and figures – country reports by CEWEP members Member's Reports, www.cewep.eu (May 2009).
- CEWEP, 2014. Graph on European Waste Management 2014. Municipal waste treatment in 2014. http://www.cewep.eu/information/data/graphs/m_1486 (1/3/2017).
- Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hjelm, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., Vehlow, J., van der Sloot, H.A., Hartlen, J., 1997. Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Elsevier Science.
- Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Cheng, M.T., Chiang, H.L., 2009. Characteristics of elements in waste ashes from a solid waste incinerator in Taiwan. *J. Hazard. Mater.* 165, 766–773.
- Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Cervantes, A., Miralles, L., Fernández, M.A., Espiell, F., 2005. Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals. *Waste Manage.* 25, 686–693.
- Cobo, M., Gálvez, A., Conesa, J. A., Correa, C. M., 2009. Characterization of fly ash from a hazardous waste incinerator in Medellin, Colombia. *J. Hazard. Mater.* 168, 1223–1232.
- Colangelo, F., Cioffi, R., Montagnaro, F., Santoro, L., 2012. Soluble salt removal from MSWI fly ash and its stabilization for safer disposal and recovery as road basement material. *Waste Manage.* 32, 1179–1185.
- Columbus, 2006. Management of municipal solid wastes in Attica region of Greece, and potential for waste-to-energy. M.S. Earth Resources Engineering Department. Earth and Environmental Engineering Columbia University.
- Crannell, B.S., Eighmy, T.T., Krzanowski, J.E., Eusden, J.D.JR., Shaw, E.L., Francis, C.A., 2000. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Manage.* 20, 135-148.
- Derie, R., 1996. A new way to stabilize fly ash from municipal incinerators. *Waste Manage.* 16 (8), 711-716.
- Dermatas, D., Moon, D.H., 2006. Chromium Leaching and Immobilization in Treated Soils. *Environ. Eng. Sci.* 23(1), 77-87.
- DIN 38414-S4. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of leachability by water (S 4). Deutsches Institut für Normung (DIN), 1984.
- Eaton, M.A., 1998. Processes for Treatment of Heavy Metals in Ash from Municipal Solid Waste Incinerators, Asia-North-American Waste Management Conference, Los Angeles, California.
- EC, 2006. Integrated Pollution Prevention and Control: Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. European Commission (EC).
- EC, 2010. European Commission (EC) brochure. Being wise with waste: the EU's approach to waste management. Publications Office of the European Union. ISBN 978-92-79-14297-0.
- Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Krzanowski, J., Eusden, J.D., Jr., Shaw, E.L., Francis, C.A., 1997. Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Combustion Dry Scrubber Residue Using Soluble Phosphate. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3330-3338.

- Eighmy, T.T., Eusden J.D., 2004. Phosphate stabilization of municipal solid waste combustion residues: geochemical principles. *Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective*. Geological Society, London, Special Publications, 236, 435–473.
- Eighmy, T.T., Eusden, J.D., Krzanowski, J.E., Domingo, D.S., Stampfli, D., Martin, J.R., Erickson, P.M., 1995. Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environ. Sci. Technol.* 29 (3), 629–646.
- EN 12457/1-4, 2002. Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, CEN.
- EN 12457-2, 2002. Characterisation of Waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction), CEN.
- EPA, 1993. Kosson, D., Kosson, T., Van der Sloot, H., Evaluation of Solidification/Stabilization Treatment Processes for Municipal Waste Combustion Residues, U.S. EPA. 1993, 324–337.
- EPA, 2009. Final amendments to new source performance standards and emission guidelines for hospital, medical, and infectious waste incinerators. Fact Sheet.
- EPA, 2010. Hospital/Medical/Infectious waste incinerators: Summary of Requirements for Revised or New Section 111(d)/129 State Plans Following Amendments to the Emission Guidelines. EPA-453/B-10-001.
- EPA, 2016. Advancing Sustainable Materials Management: 2014 Fact Sheet. Assessing Trends in Material Generation, Recycling, Composting, Combustion with Energy Recovery and Landfilling in the United States. United States Environmental Protection Agency (EPA).
- Eur-Lex, 2016. Σύνοψη οδηγίας 2008/98/EK για τα απόβλητα. [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN-EL/TXT/?uri=URISERV:ev0010&from=EN \(1/1/2016\)](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN-EL/TXT/?uri=URISERV:ev0010&from=EN (1/1/2016)).
- Eurostat, 2016a. Eurostat press release on municipal waste generation and treatment in the EU. 56/2016, 22 March.
- Eurostat, 2016b. Municipal waste statistics. Eurostat Statistics Explained. March.
- Fedje, K.K., Ekberg, C., Skarnemark, G., Steenari B.M., 2010. Removal of hazardous metals from MSW fly ash - An evaluation of ash leaching methods. *J. Hazard. Mater.* 173, 310–317.
- Ferone, C., Colangelo, F., Messina, F., Santoro, L., Cioffi, R., 2013. Recycling of Pre-Washed Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash in the Manufacturing of Low Temperature Setting Geopolymer Materials. *Materials* 6, 3420-3437.
- Ferreira, C.D., Jensen, P., Ottosen, L., Ribeiro, A., 2008. Preliminary treatment of MSW fly ash as a way of improving electro-dialytic remediation. *J. Environ. Sci. Health. A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.* 43 (8), 837–843.
- François, D., Criado, C., 2007. Monitoring of leachate at a test road using treated fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.* B139, 543–549.
- GB 5086.2-1997. China EPA. The method standard for leaching toxicity of solid wastes—horizontal vibration extraction procedure, China Environmental Science Press, Beijing.

- Geysen, D., Imbrechts, K., Vandecasteele, C., Jaspers, M., Wauters, G., 2004. Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates. *Waste Manage.* 24, 471–481.
- Geysen, D., Vandecasteele, C., Jaspers, M., Brouwers, E., Wauters, G., 2006. Effect of improving flue gas cleaning on characteristics and immobilisation of APC residues from MSW incineration. *J. Hazard. Mater.* B128, 27–38.
- Ginés, O., Chimenos, J.M., Vizcarro, A., Formosa, J., Rosell, J.R., 2009. Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *J. Hazard. Mater.* 169, 643–650.
- GWMO, 2015. *Global Waste Management Outlook*. United Nations Environment Programme (UNEP) and International Solid Waste Association (ISWA). ISBN: 978-92-807-3479-9.
- Haugsten, K.E., Gustavson, B., 2000. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration. *Waste Manage.* 20, 167–176.
- He, P.J., Cao, Q.K., Shao, L.M., Lee, D.J., 2006. Aging of air pollution control residues from municipal solid waste incinerator: Role of water content on metal carbonation. *Sci. Total Environ.* 359, 26–37.
- He, P.J., Zhang, H., Zhang, C.G., Lee, D.J., 2004. Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai. *J. Hazard. Mater.* B116, 229–237.
- Hjelmar, O., 1996. Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *J. Hazard. Mater.* 47, 345–368.
- Hjelmar, O., Birch, H., 1997. A process for treatment of APC residues from municipal solid waste incinerators: Preliminary results, Fifth Annual North American Waste-To Energy Conference (NAWTEC V), Research Triangle Park, North Carolina, USA.
- Hjelmar, O., Wahlström, M., Andersson, M.T., Laine-Ylijoki, J., Wadstein, E., Rihm, T., 2009. Treatment methods for waste to be landfilled. *TemaNord 583*, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Hornweg, D., Bhada-Tata, P., 2012. *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*. Urban development series, World Bank.
- Hu, Y., Hyks, J., Astrup, T., Christensen, T.H., 2008., Effect of Drying on Leaching Testing of Treated Municipal Solid Waste Incineration APC-residues. *Waste Manag. Res.* 26 (4), 400–405.
- Huang, C.M., Yang, W.F., Ma, H.W., Song, Y.R., 2006. The potential of recycling and reusing municipal solid waste incinerator ash in Taiwan. *Waste Manage.* 26, 979–987.
- Huang, K., Inoue, K., Harada, H., Kawakita, H., Ohto, K., 2011. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants. *Trans. Nonferr. Metal. Soc.* 21, 1422–1427.
- Hyks, J., Astrup, T., Christensen, T.H., 2007. Influence of test conditions on solubility controlled leaching predictions from air-pollution-control residues, *Waste Manage. Res.* 25 (5) 457–466.
- Hyks, J., Astrup, T., Christensen, T.H., 2009. Long-term leaching from MSWI air pollution-control residues: leaching characterization and modeling. *J. Hazard. Mater.* 162, 80–91.
- IAWG (International Ash Working Group; A.J. Chandler, T.T.Eighmy, J. Hartlen, O. Hjelmar, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow). 1997. *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. *Studies in Environmental Science* 67, Elsevier Science, Amsterdam.

- Ibáñez, R., Andrés, A., Viguri, J.R., Ortiz, I., Irabien, J.A., 2000. Characterisation and management of incinerator wastes. *J. Hazard. Mater.* A79, 215–227.
- ICRC, 2011. Medical Waste Management. International Committee of the Red Cross (ICRC).
- Insa, E., Zamorano, M., Lopez, R., 2010. Critical review of medical waste legislation in Spain. *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 1048–1059.
- Iretskaya, S., Nzihou, A., Zahraoui, C., Sharrock, P., 1999. Metal Leaching from MSW Fly Ash Before and After Chemical and Thermal Treatments. *Environ. Prog.* 18, No2.
- ISWA, 2003. ISWA Position Paper on handling of APC residues.
- ISWA, 2012. Waste-to-Energy State-of-the-Art-Report. Statistics 6th Edition. International Solid Waste Association (ISWA). Working Group on Energy Recovery.
- ISWA Report (International Solid Waste Association Working Group on Thermal Treatment of Waste, Subgroup on APC Residues from W-t-E plants), 2008. Management of APC residues from W-t-E Plants - An overview of management options and treatment methods, second edition.
- Jianguo, J., Jun, W., Xin, X., Wei, W., Zhou, D., Yan, Z., 2004. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using heavy metal chelating agents. *J. Hazard. Mater.* B113, 141–146.
- Jianguo, J., Maozhe, C., Yan, Z., Xin, X., 2009. Pb stabilization in fresh fly ash from municipal solid waste incinerator using accelerated carbonation technology. *J. Hazard. Mater.* 161, 1046–1051.
- Jin, J., Li, X., Chi, Y., Yan, J., 2010. Heavy metals stabilization in medical waste incinerator fly ash using alkaline assisted supercritical water technology. *Waste Manag. Res.* 28(12), 1133–42.
- JLT-13. Environment Agency of Japan, 1973. Environment Agency Notification No. 13 for measuring method for metals in industrial wastes, Japan.
- Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Okada, T., 2004. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Manage.* 24, 381–391.
- Kamon, M., Katsumi, T., Sano, Y., 2000. MSW fly ash stabilized with coal ash for geotechnical application. *J. Hazard. Mater.* 76, 265–283.
- Karlfeldt, K., Steenari, B.M., 2007. Assessment of metal mobility in MSW incineration ashes using water as the reagent. *Fuel* 86, 1983–1993.
- Kersch, C., Peretó Ortiz, S., Woerlee, G.F., Witkamp, G.J., 2004. Leachability of metals from fly ash: leaching tests before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants. *Hydrometallurgy* 72, 119–127.
- Kim, S.Y., Matsuto, T., Tanaka, N., 2003. Evaluation of pre-treatment methods for landfill disposal of residues from municipal solid waste incineration. *Waste Manage. Res.* 21, 416–423.
- Klinghoffer, N. B., Themelis, N. J., Castaldi, M. J., 2013. Waste to energy (WTE): an introduction. Woodhead Publishing Limited.
- Komilis, D. P., 2016. Issues on medical waste management research. *Waste Manage.* 48, 1–2.
- Kosson, D.S., Kosson, T.T., Van der Sloot, H., 1993. Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-93/167.

- Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Eighmy, T.T., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Hazard. Mater.* 47, 43–75.
- Kougemitrou, I., Godelitsas, A., Tsabaris, C., Stathopoulos, V., Papandreou, A., Gamaletsos, P., Economou, G., Papadopoulos, D., 2011. Characterisation and management of ash produced in the hospital waste incinerator of Athens, Greece. *J. Hazard. Mater.* 187, 421–432.
- Kuchar, D., Fukuta, T., Onyango, M.S., Matsuda, H., 2007. Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na₂S for zinc, lead and copper resource recovery. *Chemosphere* 67, 1518–1525.
- Lam, C.H. K., Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., 2010. Use of Incineration MSW Ash: A Review. *Sustainability* 2, 1943–1968.
- Li, M., Hu, S., Xiang, J., Sun, L.S., Li, P.S., Su, S., Sun, X.X., 2003. Characterization of Fly Ashes from Two Chinese Municipal Solid Waste Incinerators. *Energ. Fuel.* 17 (6), 1487–1491.
- Li, M.G., Sun, C.J., Gau, S.H., Chuang, C.J., 2010. Effects of wet ball milling on lead stabilization and particle size variation in municipal solid waste incinerator fly ash. *J. Hazard. Mater.* 174, 586–591.
- Li, M., Xiang, J., Hu, S., Sun, L.S., Su, S., Li, P.S., Sun, X.X., 2004. Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator. *Fuel* 83, 1397–1405.
- Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., (Eds) 2013. *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling, Environmental Chemistry for a Sustainable World*, Springer.
- Lindsay, W. L., 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Lindsay, W. L., Vlek, P. L., 1977. Phosphate minerals. *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, 639–672.
- Lombardi, F., Mangialardi, T., Piga, L., Sirini, P., 1998. Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash. *Waste Manage.* 18, 99–106.
- Lundtorp, K., 2001. The Ferrox-process in an industrial scale – Developing a stabilisation process for air pollution control residues from municipal solid waste incineration. Ph.D. Thesis. Environment & Resources DTU. Technical University of Denmark.
- Lyons, M.R., 1996. The Wes-PHix[®] ash stabilization process. Proceedings of the 17th Biennial Waste Processing Conference, ASME.
- Lyons, M.R. 2000. The use of soluble phosphates to stabilize heavy metals in fly ash, Sustainable construction: use of incinerator ash, Proceedings of the International Symposium organized by the Concrete Technology Unit, University of Dundee, UK.
- Mallampati, S.R., Mitoma, Y., Simion, C., Lee, B.H., 2015. Immobilization and volume reduction of heavy metals in municipal solid waste fly ash using nano-size calcium and iron-dispersed reagent, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 65 (10), 1247–1255.
- Mangialardi, T., 2003. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process. *J. Hazard. Mater.* B98, 225–240.
- Matsui, M., Kashima, Y., Kawano, M., Matsuda, M., Ambe, K., Wakimoto, T., Doi, R., 2003., Dioxin-like potencies and extractable organohalogens (EOX) in medical, municipal and domestic waste incinerator ashes in Japan. *Chemosphere.* 53, 971–980.
- Mizutani, S., Van der Sloot, H.A., Sakai, S., 2000. Evaluation of treatment of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents. *Waste Manage.* 20, 233–240.

- Nakamura, K., Kinoshita, S., Takatsuki, H., 1996. The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Manage.* 16 (5-6) 509–517.
- NEN 7341 standard. Dutch Standardization Institute (NNI), 1992. Leaching characteristics of building and solid waste materials – determination of the availability of inorganic components for leaching, Delft, The Netherlands.
- Nriagu, J. O., Moore, P.B., 1984, *Phosphate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin, 442.
- Nzihou, A., Sharrock, P., 2002. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction. *Waste Manage.* 22, 235–239.
- O'Hara. M. J. and Surgi, M. R.: Immobilization of Lead and Cadmium in Solid Residues from the Combustion of Refuse Using Lime and Phosphate. U.S. Patent 4,737,356 (1988).
- Okkenhaug, G., Breedveld, G.D., Kirkeng, T., Lægroid, M., Mæhlum, T., Mulder, J., 2013. Treatment of air pollution control residues with iron rich waste sulfuric acid: Does it work for antimony (Sb)? *J. Hazard. Mater.* 248– 249, 159–166.
- Pan, X., Yan, J., Xie, Z., 2013a. Detoxifying PCDD/Fs and heavy metals in fly ash from medical waste incinerators with a DC double arc plasma torch. *J. Environ. Sci.* 25(7), 1362–1367.
- Pan, X., Xie, Z., 2014. Characteristics of Melting Incinerator Ashes Using a Direct Current Plasma Torch. *J Environ Anal Toxicol*, 4, 3.
- Pan, Y., Wu, Z., Zhou, J., Zhao, J., Ruan, X., Liu, J., Qian, G., 2013b. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China. *J. Hazard. Mater.* 261, 269– 276.
- Paoletti, F., Sirini, P., Seifert, H., Vehlow, J., 2001. Fate of antimony in municipal solid waste incineration. *Chemosphere.* 42, 533–543.
- Peng, Z., Ding, Q., Sun, Y., Jiang, C., Gao, X., Yan, J., 2010. Characterization of mechanochemical treated fly ash from a medical waste incinerator. *J. Environ. Sci.* 22(10), 1643–1648.
- Piantone, P., Bodéan, F., Derie, R., Depelsenaire, G., 2003. Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach. *Waste Manage.* 23, 225–243.
- PrEN 14405, 2015. Characterisation of Waste – Leaching Behaviour Tests – Upflow Percolation Test, CEN.
- Qiu, Q., Jiang, X., Lv, G., Lu, S., Ni, M., 2016. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash in circulating fluidized bed by microwave-assisted hydrothermal treatment with additives. *Energy Fuels.* 30, 7588–7595.
- Quina, M.J., Santos, R.C., Bordado, J.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2008a. Characterization of air pollution control residues produced in a municipal solid waste incinerator in Portugal. *J. Hazard. Mater.* 152, 853–869.
- Quina, M.J., Bordado, J.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2008b. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Manage.* 28, 2097–2121.
- Quina, M.J., Bordado, J.C.M., Quinta-Ferreira, R.M., 2009. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Manage.* 29, 2483–2493.
- Quina, M. J., Bordado, J. C.M., Quinta-Ferreira, R. M., 2010. Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration. *J. Hazard. Mater.* 179, 382–392.

- Quina, M.J., Bordado, J.C.M., Quinta-Ferreira, R.M., 2014. Stabilisation/solidification of APC residues from MSW incineration with hydraulic binders and chemical additives. *J. Hazard. Mater.* 264, 107–116.
- Rani, D.A., Boccaccini, A.R., Deegan, D., Cheeseman, C.R., 2008. Air pollution control residues from waste incineration: Current UK situation and assessment of alternative technologies. *Waste Manage.* 28, 2279–2292.
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P. (members of the pHOENIX working group on Management of MSWI Residues), 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manage.* 23, 61–88.
- Saikia, N., Cornelis, G., Mertens, G., Elsen, J., Balen, K.V., Gerven, T.V., Vandecasteele, C., 2008. Assessment of Pb-slag, MSWI bottom ash and boiler and fly ash for using as a fine aggregate in cement mortar. *J. Hazard. Mater.* 154, 766–777.
- Shi, H.S., Kan, L.L., 2009a. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. *J. Hazard. Mater.* 164, 750–754.
- Shi H.S., Kan, L.L., 2009b. Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash–cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system. *Constr. Build. Mater.* 23, 2160–2166.
- Shim, Y.S., Rhee, S.W., Lee, W.K., 2005. Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan. *Waste Manage.* 25, 473–480.
- Singh, S., Prakash, V., 2007. Toxic Environmental Releases from Medical Waste Incineration: A Review. *Environ Monit. Assess.* 132, 67–81.
- Slack, R.J., Bonin, M., Gronow, J.R. et al., 2007. Household Hazardous Waste Data for the UK by Direct Sampling. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2566–2571.
- Stringer, R., 2014. Alternative health-care waste treatment technologies. A global inventory. Health Care Without Harm Publication.
- Sukandar, Padmini, T., Tanaka, M., Aoyama, I., 2009. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: Heavy metals and ecotoxicity evaluation. *Waste Manage.* 29, 2065–2070.
- Sukandar, S., Yasuda, K., Tanaka, M., Aoyama, I., 2006. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution.* 144, 726–735.
- Sun, Y., Zheng, J., Zou, L., Liu, Q., Zhu, P., Qian, G., 2011. Reducing volatilization of heavy metals in phosphate-pretreated municipal solid waste incineration fly ash by forming pyromorphite-like minerals. *Waste Manage.* 31, 325–330.
- Tang, J., Steenari, B.M., 2016. Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd. *Waste Manage.* 48, 315–322.
- Tardy, Y., Veillard, P., 1977. Relationships among Gibbs Free Energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 75–88.
- Tchobanoglous, G., & Kreith, F. 2002. Handbook of solid waste management. 2nd edition. McGraw-Hill.
- TCLP, 1992. EPA Test Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, SW846.
- Theis, T.L., Gardner, K.H., 1990. Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Env. Contr.* 20 (1) 21–42.

- Tzanakos, K., Mimilidou, A., Anastasiadou, K., Stratakis, A., Gidarakos, E., 2014. Solidification/stabilization of ash from medical waste incineration into geopolymers. *Waste Manage.* 34, 1823–1828.
- Uchida, T., Itoh, I., Harada, K., 1996. Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate—Treatment and disposal cost reduction by combined use of “High Specific Surface Area Lime”. *Waste Manage.* 16 (5/6), 475–481.
- Valavanidis, A., Iliopoulos, N., Fiotakis, K., Gotsis, G., 2008. Metal leachability, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in fly and bottom ashes of a medical waste incineration facility. *Waste Manage. Res.* 6, 247.
- Van der Bruggen, B., Vogels, G., Van Herck, P., Vandecasteele, C., 1998. Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 57, 127–144.
- Van der Sloot, H. A., 1996. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Manage.* 16 (1-3), 66–81.
- Van der Sloot, H. A., Kosson, D.S., Hjelmar, O., 2001. Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Manage.* 21, 753–765
- Van der Sloot, H.A., Meeussen, J.C.L., van Zomeren, A., Kosson, D.S., 2006. Developments in the characterisation of waste materials for environmental impact assessment purposes. *J. Geochem. Explor.* 88, 72–76.
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, C., 2000. Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Manage.* 20, 203–210.
- Vehlow, J., Bergfeldt, B., Wilén, C., Ranta, J., Schwaiger, H., Visser, H.J.M., Gu, S., Gyftopoulou, E., Brammer, J., 2007. Management of Solid Residues in Waste-to-Energy and Biomass Systems. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Wissenschaftliche Berichte FZKA 7347.
- Wan, X., Wang, W., Ye, T., Guo, Y., Gao, X., 2006. A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure. *J. Hazard. Mater.* B134, 197–201.
- Wang, K.S., Chiang, K.Y., Lin, K.L., Sun, C.J., 2001. Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash. *Hydrometallurgy* 62, 73–81.
- Watanabe, N., Inoue, S., Ito, H., 1999. Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 1, 38–47.
- WHO, 1999. Safe management of wastes from health-care activities. World Health Organization (WHO). Geneva.
- WHO, 2014. Safe management of wastes from health-care activities. Second edition. World Health Organization (WHO).
- Wilewska-Bien, M., Lundberg, M., Steenari, B.M., Theliander, H., 2007. Treatment process for MSW combustion fly ash laboratory and pilot plant experiments. *Waste Manage.* 27, 1213–1224.
- Windfeld, E.S., Brooks, M.S., 2015. Medical waste management - A review. *J. Environ. Manage.* 163, 98–108.

- World Bank, 1999. Municipal Solid Waste Incineration. World Bank Technical Guidance Report. The World Bank Washington, D.C.
- WTERT, Waste-to-Energy Research and Technology Council, Werner Sunk Report, April 2007.
- Wu, H.L., Lu, S.Y., Yan, J.H., Li, X.D., Chen, T., 2011. Thermal removal of PCDD/Fs from medical waste incineration fly ash – Effect of temperature and nitrogen flow rate. *Chemosphere*. 84, 361–367.
- Wu, H.Y., Ting, Y.P., 2006. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash—Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme Microb. Tech.* 38, 839–847.
- Xie, Y., Zhu, J., 2012. The detoxification of medical waste incineration fly ash using self-propagating reaction. *The 7th International Conference on Waste Management and Technology. Procedia Environ. Sci.* 16, 222 – 228.
- Xie, Y., Zhu, J., 2013. Leaching toxicity and heavy metal bioavailability of medical waste incineration fly ash. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15, 440–448.
- Yan, Z., Jianguo, J., Maozhe, C., 2008. MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash. *J. Environ. Sci.* 20, 1398–1402.
- Yang, Y., Xiao, Y., Voncken, J.H.L., Wilson, N., 2008. Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.* 154, 871–879.
- Yang, Y., Xiao, Y., Wilson, N., Voncken, J.H.L., 2009. Thermal behaviour of ESP ash from municipal solid waste incinerators. *J. Hazard. Mater.* 166, 567–575.
- Youcai, Z., Lijie, S., Guojian, L., 2002. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *J. Hazard. Mater.* B95, 47–63.
- Zacco, A., Borgese, L., Gianoncelli, A., Struis, R.P.W.J., Depero, L.E., Bontempi E., 2014. Review of fly ash inertisation treatments and recycling, *Environ. Chem. Lett.* 12, 153–175
- Zhang, H., He, P.J., Shao, L.M., 2008. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. *J. Hazard. Mater.* 156, 365–373.
- Zhao, L., Zhang, F.S., Wang, K., Zhu, J., 2008a. Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China. *Waste Manage.* 29, 1114–1121.
- Zhao, L., Zhang, F.S., Zhang, J., 2008b. Chemical properties of rare earth elements in typical medical waste incinerator ashes in China. *J. Hazard. Mater.* 158, 465–470.
- Zheng, L., Wang, C., Wang, W., Shi, Y., Gao, X. (2011) Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: effects of water-wash. *Waste Manage.* 31:311–317
- Zhu, F., Takaoka, M., Oshita, K., Takeda, N., 2009. Comparison of two types of municipal solid waste incinerator fly ashes with different alkaline reagents in washing experiments. *Waste Manage.* 29, 259–264.
- Zhu, F., Takaoka, M., Oshita, K., Kitajima, Y., Inada, Y., Morisawa, S., Tsuno, H., 2010. Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments. *J. Hazard. Mater.* 178, 547–552.

- Ανακοίνωση της Επιτροπής COM/2003/0301 τελικό. Ανακοίνωση της Επιτροπής - Προς μία θεματική στρατηγική για την πρόληψη και την ανακύκλωση των αποβλήτων. Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων. Βρυξέλλες. 27.5.2003.
- Ανακοίνωση της Επιτροπής COM/2005/666. Ανακοίνωση της Επιτροπής στο Συμβούλιο, στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, στην Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και στην Επιτροπή Περιφερειών. Ένα βήμα μπροστά για την αειφόρο χρήση των πόρων: Θεματική Στρατηγική για την πρόληψη της δημιουργίας και την ανακύκλωση των αποβλήτων.
- Αποτεφρωτήρας Α.Ε. 2017. <http://www.apotefrotiras.gr/>
- Απόφαση 2000/532/ΕΚ. Απόφαση της Επιτροπής, της 3ης Μαΐου 2000, για αντικατάσταση της απόφασης 94/3/ΕΚ για τη θέσπιση καταλόγου αποβλήτων σύμφωνα με το άρθρο 1 στοιχείο α) της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου και της απόφασης 94/904/ΕΚ του Συμβουλίου για την κατάρτιση καταλόγου επικίνδυνων αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 1 παράγραφος 4 της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου για τα επικίνδυνα απόβλητα.
- Απόφαση 2003/33/ΕΚ. Απόφαση του Συμβουλίου της 19ης Δεκεμβρίου 2002, για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ.
- Αραβώσης, Κ., Κούγκολος, Α., Μπακοπούλου, Σ., 2008. Διαχείριση νοσοκομειακών αποβλήτων. Έκδοση ΑΔΕΔΥ-Κοινωνικό Πολύκεντρο.
- Βλυσίδης, Α., 2007. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και νερών. Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. users.ntua.gr/vlysidis/characteristics.pdf (20/9/2017).
- Γιδαράκος, Ε., 2006. Διαχείριση και Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων, Διδακτικές Σημειώσεις Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- ΕΕΔΣΑ, 2008. Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων: Νομοθεσία και πολιτική, έννοιες που δεν ταυτίζονται πάντοτε. Αθήνα. Εκδόσεις ΕΕΔΣΑ.
- ΕΕΔΣΑ, 2016. Τεχνικές διαχείρισης αστικών αποβλήτων. Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΕΔΣΑ). <http://www.eedsa.gr> (1/12/2016).
- ΕΕΔΣΑ, 2017α. Σύσταση αστικών αποβλήτων. Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΕΔΣΑ). <http://www.eedsa.gr> (1/2/2017).
- ΕΕΔΣΑ, 2017β. Ορισμοί ιατρικών αποβλήτων. Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΕΔΣΑ). <http://www.eedsa.gr> (1/2/2017).
- ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012. Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων. ΥΠΕΚΑ.
- ΕΛΟΤ EN 14899. Χαρακτηρισμός αποβλήτων – Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών – Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας.
- ΕΠΠΕΡΑΑ, 2012. Οδηγός εφαρμογής προγραμμάτων Διαλογής στη Πηγή & συστημάτων διαχείρισης των βιοαποβλήτων. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Περιβάλλοντος & Αειφόρου Ανάπτυξης (ΕΠΠΕΡΑΑ). ΥΠΕΚΑ.
- ΕΠΠΕΡΑΑ, 2014. Σχέδια Διαχείρισης Αποβλήτων ανά ρεύμα αποβλήτου, με χρονικό ορίζοντα ολοκλήρωσης και άμεσους μεσοπρόθεσμους και μακροπρόθεσμους στόχους. 4ο Παραδοτέο Οδηγού εφαρμογής του Επιχειρησιακού Προγράμματος Περιβάλλοντος & Αειφόρου Ανάπτυξης (ΕΠΠΕΡΑΑ). ΥΠΕΚΑ.
- ΕΣΔΑ, 2015. Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων. ΥΠΕΚΑ.

- Καλογριδάκης, Δ., 2012. Περιβαλλοντικές συνέπειες διαχείρισης νοσοκομειακών αποβλήτων. Πτυχιακή Εργασία. Τ.Ε.Ι. Κρήτης. Σχολή Σ.Τ.Ε.Φ. Τμήμα Ηλεκτρολογίας.
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1013/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 14ης Ιουνίου 2006, για τις μεταφορές αποβλήτων.
- ΚΕΛΜ, 2017. Επικοινωνία με την υπεύθυνη του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης – ΚΕΛΜ.
- Κούγκολος Α., Σαμαράς Π. (μτφ.) 2007α. Μηχανική υγρών αποβλήτων: επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση. Τόμος Α. Εκδόσεις Τζιόλα. Θεσσαλονίκη (Πρωτότυπη έκδοση: Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., Metcalf & Eddy, Inc., revised by G. Tchobanoglous, F.L. Burton & H.D. Stensel, Boston: McGraw-Hill, 2003).
- Κούγκολος Α., Σαμαράς Π. (μτφ.) 2007β. Μηχανική υγρών αποβλήτων: επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση. Τόμος Β. Εκδόσεις Τζιόλα. Θεσσαλονίκη (Πρωτότυπη έκδοση: Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., Metcalf & Eddy, Inc., revised by G. Tchobanoglous, F.L. Burton & H.D. Stensel, Boston: McGraw-Hill, 2003).
- ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ Β-1572/16-12-2002). Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων.
- ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572 Β). Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων.
- ΚΥΑ 50910/2727/2003 (ΦΕΚ 1909/Β/22-12-2003). Μέτρα και όροι για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων. Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης.
- ΚΥΑ 50910/2727/2003. Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης.
- ΚΥΑ 37591/2031/2003 (ΦΕΚ 1419/Β`/1.10.2003). Μέτρα και όροι για τη διαχείριση ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες.
- ΚΥΑ 22912/1117/2005 (ΦΕΚ 759 Β). Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων.
- ΚΥΑ 13588/725/2006. Μέτρα, όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991.
- ΚΥΑ 24944/1159/2006 (ΦΕΚ 791/Β) - Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σύμφωνα με το άρθρο 5 (παρ. Β) της υπ'αρ. 13588/725 κοινής υπουργικής απόφασης «Μέτρα όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων κλπ.» (383 Β) και σε συμμόρφωση με τις διατάξεις του άρθρου 7 (παρ. 1) της οδηγίας 91/156/ΕΚ του Συμβουλίου της 18ης Μαρτίου 1991,
- ΚΥΑ 8668/2007 (ΦΕΚ 287/Β) - Έγκριση Εθνικού Σχεδιασμού Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ).
- ΚΥΑ 146163/2012. Μέτρα και όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων.
- Λάλας, Δ., Γεωργοπούλου, Ε., Γιδαράκος, Ε. κ.συν., 2007. Εκτίμηση των γενικευμένων επιπτώσεων και κόστους διαχείρισης στερεών αποβλήτων. Σχέδιο Τελικής Έκθεσης προς το Ινστιτούτο Τοπικής Αυτοδιοίκησης. Αθήνα.
- Μαυρόπουλος, Α., 2008. Τεχνολογίες επεξεργασίας απορριμμάτων. Ενιαίος Σύνδεσμος Απορριμμάτων Κρήτης.
- Μουντούρης, Α., 2007. Θερμοδυναμική προσομοίωση της αεριοποίησης πλάσματος για τη διαχείριση αποβλήτων. Διδακτορική διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών. ΕΜΠ.

- Μουστάκας, Κ., 2011. Αεριοποίηση / υαλοποίηση αποβλήτων με την τεχνική του πλάσματος. Διδακτορική διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών. ΕΜΠ.
- N.2939/2001 (ΦΕΚ 179/A/06.08.2001). Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις.
- N.3854/2010 (ΦΕΚ 94/A/23.06.2010). Τροποποίηση της νομοθεσίας για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων και τον Εθνικό Οργανισμό Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (Ε.Ο.Ε.Δ.Σ.Α.Π.) και άλλες διατάξεις.
- N.4014/2011 (ΦΕΚ 209/A/21-9-11). Περιβαλλοντική αδειοδότηση έργων και δραστηριοτήτων, ρύθμιση αυθαιρέτων σε συνάρτηση με δημιουργία περιβαλλοντικού ισοζυγίου και άλλες διατάξεις αρμοδιότητας Υπουργείου Περιβάλλοντος.
- N.4042/2012 (ΦΕΚ 24/A/13-2-2012). Ποινική Προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- Νταρακάς, Ε., 2011. Στοιχεία χημείας περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις. Π.Μ.Σ. Προστασία Περιβάλλοντος και Βιώσιμη Ανάπτυξη. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.
- Ξενίδης Α., Πανταζίδου Μ., Παπασιώπη Ν., 2007. Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων-Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση. Σημειώσεις Μαθήματος. Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Πρόγραμμα Σπουδών. Αθήνα. ΕΜΠ.
- Οδηγία 1994/62/ΕΚ. Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 20ής Δεκεμβρίου 1994, για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας.
- Οδηγία 1999/31/ΕΚ. Οδηγία του Συμβουλίου, της 26ης Απριλίου 1999, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων.
- Οδηγία 2000/76/ΕΚ. Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 4ης Δεκεμβρίου 2000 σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων (Waste Incineration Directive).
- Οδηγία 2004/12/ΕΚ. Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 11ης Φεβρουαρίου 2004, που τροποποιεί την οδηγία 94/62/ΕΚ για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας - Δήλωση του Συμβουλίου, της Επιτροπής και του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου.
- Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008 για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών (Waste Framework Directive).
- Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ., 2006. Φασματομετρικές Μέθοδοι. Εκδόσεις Συμμετρία.
- Παναγιωτακόπουλος, Δ.Χ., 2002. Βιώσιμη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων, Α΄ Έκδοση. Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις Ζυγός.
- Παπανικολάου, Ν., 2011. Διαχείριση Νοσοκομειακών Αποβλήτων: Συμπεράσματα από την Ελληνική Πραγματικότητα. Εθνική Σχολή Δημόσιας Διοίκησης.
- Περουλάκη Ελπίδα, 2004. Πιλοτική εφαρμογή και τεχνικοοικονομική ανάλυση της τεχνολογίας AsRT στα γεωθερμικά νερά. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο της Κρήτης.

- Σανίδα, Γ., 2011. Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την επιλογή βέλτιστων τεχνικών και πρακτικών κατά τη διαχείριση νοσοκομειακών αποβλήτων. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών. ΑΠΘ.
- ΤΕΕ, 2006. Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων στην Ελλάδα/Η περίπτωση της Αττικής. Ομάδα εργασίας, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (ΤΕΕ).
- Τερζής, Δ., Κορωναίου, Κ. Σ., 2016. Διαχείριση ΕΑΥΜ με την μέθοδο της αποτέφρωσης. ΕΔΣΝΑ. 2η Διανοσοκομειακή Επιστημονική Ημερίδα «Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων» Γ.Ν.Α. «ΛΑΙΚΟ». Αθήνα.
- Τζαμτζής-Πιλάλης, Ν., 2000. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Σημειώσεις μαθήματος. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. ΕΜΠ.
- Τζανάκος, Κ., 2012. Σταθεροποίηση – στερεοποίηση τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων σε γεωπολυμερή. Μεταπτυχιακή εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο της Κρήτης.
- ΥΠΕΚΑ, 2016. Νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση αποβλήτων. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης (ΥΠΕΚΑ). [http://www.ypeka.gr/ \(1/11/2016\)](http://www.ypeka.gr/ (1/11/2016)).
- ΥΠΕΚΑ, 2017. Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης (ΥΠΕΚΑ). [http://www.ypeka.gr/ \(30/1/2017\)](http://www.ypeka.gr/ (30/1/2017)).
- Χριστόπουλος, Κ., 2010. Σταθεροποίηση/ Στερεοποίηση ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων. Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο της Κρήτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

(Παράρτημα κεφαλαίου 2)

Πίνακας Ι.1 Είδη στερεών αποβλήτων ταξινομημένα ανάλογα με την πηγή προέλευσης

| Πηγή | Εγκαταστάσεις, δραστηριότητες ή τοποθεσίες όπου παράγονται απόβλητα | Είδη στερεών αποβλήτων |
|---|---|---|
| Οικιακά απόβλητα (residential wastes) | Νοικοκυριά (κατοικίες ή πολυκατοικίες) | Υπολείμματα τροφών, χαρτί, χαρτόνι συσκευασίας (cardboard), πλαστικά, υφάσματα, υπολείμματα κηπουρικής, ξύλα, φύλλα δρόμων, ειδικά απόβλητα (ογκώδη αντικείμενα, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, μπαταρίες) και οικιακά επικίνδυνα απόβλητα |
| Εμπορικά απόβλητα (commercial wastes) | Καταστήματα, εστιατόρια, κτίρια γραφείων, ξενοδοχεία, συνεργεία, βιοτεχνίες κλπ. | Χαρτί, χαρτόνι συσκευασίας, πλαστικά, υπολείμματα τροφών, γυαλί, τέφρες, μέταλλα, ειδικά απόβλητα, επικίνδυνα απόβλητα |
| Απόβλητα δημοσίων κτιρίων (institutional wastes) | Σχολεία, πανεπιστήμια, νοσοκομεία, φυλακές, κυβερνητικά κτίρια | Όπως τα εμπορικά απόβλητα, και επιπλέον τα βιοϊατρικά |
| Βιομηχανικά απόβλητα εκτός διεργασίας (industrial non-process wastes) | Κατασκευές, ελαφρά και βαριά βιομηχανία, διυλιστήρια, χημικά εργοστάσια, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, κατεδαφίσεις | Όπως τα εμπορικά απόβλητα |
| Αστικά στερεά απόβλητα (municipal solid waste) | Όλα τα παραπάνω | Όλα τα παραπάνω |
| Απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (Construction and demolition wastes) | Κατασκευές και κατεδαφίσεις κτιρίων, ανακαινίσεις, οδοποιία, πεζοδρόμια | Ξύλο, σκυρόδεμα, πέτρες, τούβλα, χώμα, μεταλλικά αντικείμενα, άσφαλτος, γυψοσανίδες κ.α. |
| Βιομηχανικά απόβλητα (industrial wastes) | Κατασκευές, ελαφρά και βαριά βιομηχανία, διυλιστήρια, χημικά εργοστάσια, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, κατεδαφίσεις | Όπως τα εμπορικά απόβλητα, και επιπλέον τα απόβλητα της βιομηχανικής διεργασίας και τα άχρηστα υλικά (scrap material) |
| Γεωργικά απόβλητα (agricultural wastes) | Γεωργικές, κτηνοτροφικές, δασοκομικές και αλιευτικές δραστηριότητες | Χαλασμένες τροφές, γεωργικά απόβλητα, επικίνδυνα απόβλητα |

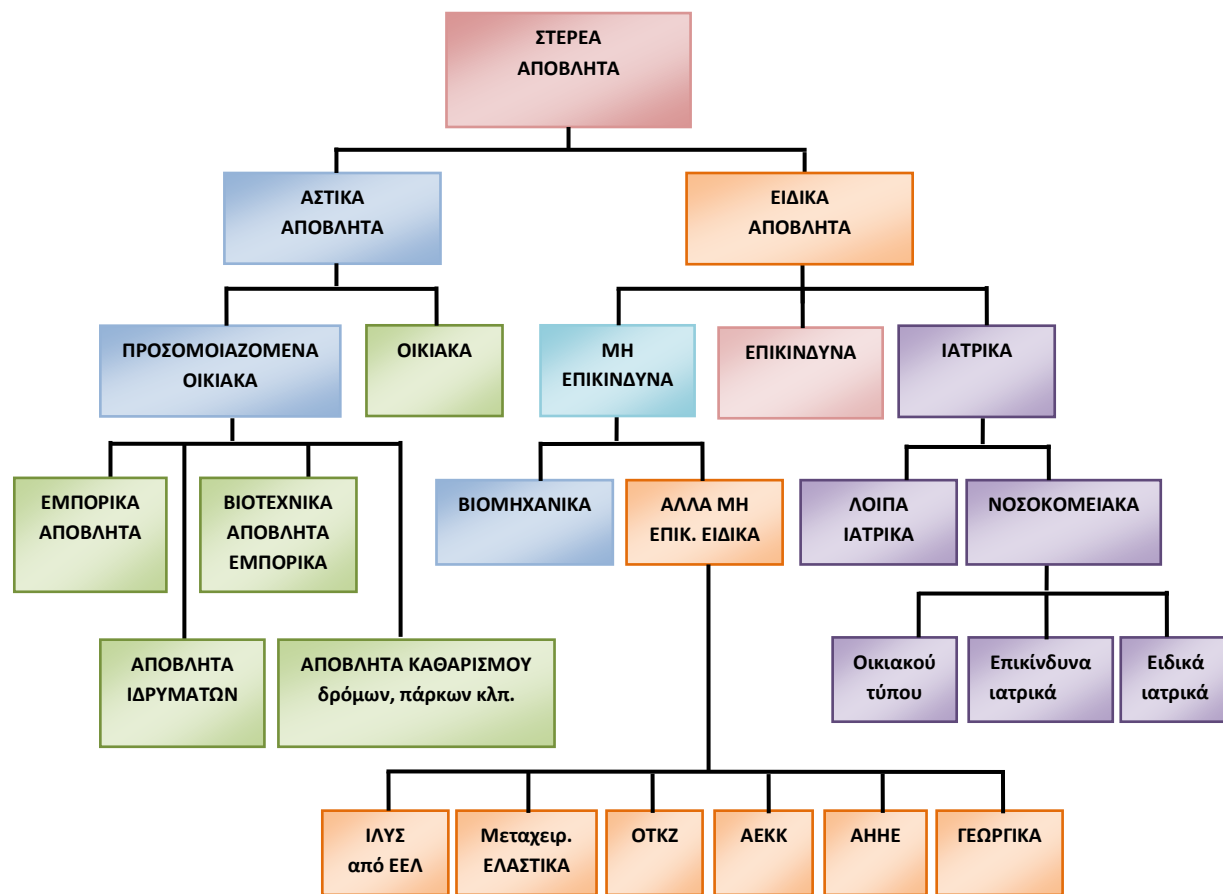
Πηγή: Tchobanoglous & Kreith, 2002

Πίνακας Ι.2 Κατηγορίες στερεών αποβλήτων – Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ)

(Κατάλογος αποβλήτων σύμφωνα με το Παράρτημα της απόφασης 2000/532/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί με τις Αποφάσεις 2001/118/ΕΚ, 2001/119/ΕΚ και 2001/573/ΕΚ της Επιτροπής ΕΚ)

1. Απόβλητα που προκύπτουν από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών
2. Απόβλητα από γεωργία, κηπευτική, υδατοκαλλιέργεια, δασοκομία, θήρα και αλιεία, προετοιμασία και επεξεργασία τροφίμων
3. Απόβλητα από την κατεργασία ξύλου και την παραγωγή ταμπλάδων και επίπλων, καθώς και πολλού χαρτιών και χαρτονιών
4. Απόβλητα από τις βιομηχανίες δέρματος, γούνας και υφαντουργίας
5. Απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα
6. Απόβλητα από ανόργανες χημικές διεργασίες
7. Απόβλητα από οργανικές χημικές διεργασίες
8. Απόβλητα από την παραγωγή, διαμόρφωση, προμήθεια και χρήση (ΠΔΠΧ) επικαλύψεων (χρώματα, βερνίκια και σμάλτο υάλου), κολλών, στεγανωτικών και τυπογραφικών μελανών
9. Απόβλητα από τη φωτογραφική βιομηχανία
10. Απόβλητα από θερμικές επεξεργασίες
11. Απόβλητα από τη χημική επιφανειακή επεξεργασία και την επικάλυψη μετάλλων και άλλων υλικών, υδρομεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων
12. Απόβλητα για τη μορφοποίηση και τη φυσική και μηχανική επιφανειακή επεξεργασία μετάλλων και πλαστικών
13. Απόβλητα ελαίων από απόβλητα υγρών καυσίμων (εκτός βρωσίμων ελαίων, 05 και 12)
14. Απόβλητα από οργανικούς διαλύτες, ψυκτικές ουσίες και προωθητικά (εκτός 07 και 08)
15. Απόβλητα από συσκευασίες, απορροφητικά υλικά, υφάσματα σκουπίσματος, υλικά φίλτρων και προστατευτικός ρουχισμός μη προδιαγραφόμενα άλλως
16. Απόβλητα μη προδιαγραφόμενα άλλως στον κατάλογο
17. Απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (περιλαμβάνεται χώμα εκσκαφής από ρυπασμένες τοποθεσίες)
18. Απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη ανθρώπων ή ζώων ή/και από σχετικές έρευνες (εξαιρούνται απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)
19. Απόβλητα από τις μονάδες διαχείρισης αποβλήτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εκτός σημείου παραγωγής και την προετοιμασία ύδατος προοριζόμενου για κατανάλωση από τον άνθρωπο και ύδατος για βιομηχανική χρήση
20. Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα), περιλαμβανομένων μερών χωριστά συλλεγέντων

Πηγή: Απόφαση 2000/532/ΕΚ



Πηγή: ΕΚΑ (Απόφαση 2000/532/ΕΚ)

Σχήμα Ι.1 Κατηγορίες στερεών αποβλήτων

Πίνακας Ι.3 Δημοτικά απόβλητα – Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ)

20 Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα), περιλαμβανομένων μερών χωριστά συλλεγόντων

| | |
|-----------|--|
| 20 01 | χωριστά συλλεγόμενα μέρη (εκτός από το σημείο 15 01) |
| 20 01 01 | χαρτιά και χαρτόνια |
| 20 01 02 | γυαλιά |
| 20 01 08 | βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα κουζίνας και χώρων ενδιαίτησης |
| 20 01 10 | ρούχα |
| 20 01 11 | υφάσματα |
| 20 01 13* | διαλύτες |
| 20 01 14* | οξέα |
| 20 01 15* | αλκαλικά απόβλητα |
| 20 01 17* | φωτογραφικά χημικά |
| 20 01 19* | ζιζανιοκτόνα |
| 20 01 21* | σωλήνες φθορισμού και άλλα απόβλητα περιέχοντα υδράργυρο |
| 20 01 22 | αεροζόλ |
| 20 01 23* | απορριπτόμενος εξοπλισμός που περιέχει χλωροφθοράνθρακες |
| 20 01 25 | βρώσιμα έλαια και λίπη |
| 20 01 26* | έλαια και λίπη άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 20 01 25 |
| 20 01 27* | χρώματα, μελάνες, κόλλες και ρητίνες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες |
| 20 01 28 | χρώματα, μελάνες, κόλλες και ρητίνες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 20 01 27 |
| 20 01 29* | απορρυπαντικά που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες |
| 20 01 30 | απορρυπαντικά άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 20 01 29 |
| 20 01 31* | κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες |
| 20 01 32 | φάρμακα άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 20 01 31 |
| 20 01 33* | μπαταρίες και συσσωρευτές που περιλαμβάνονται στα σημεία 16 06 01, 16 06 02 ή 16 06 03 και μεικτές μπαταρίες και συσσωρευτές που περιέχουν τις εν λόγω μπαταρίες |
| 20 01 34 | μπαταρίες και συσσωρευτές άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 20 0133 |
| 20 01 35* | απορριπτόμενος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός άλλος από τον αναφερόμενο στα σημεία 20 01 21 και 20 01 23 που περιέχει επικίνδυνα συστατικά στοιχεία |
| 20 01 36 | απορριπτόμενος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός άλλος από τον αναφερόμενο στα σημεία 20 01 21, 20 01 23 και 20 01 35 |
| 20 01 37* | ξύλο που περιέχει επικίνδυνες ουσίες |
| 20 01 38 | ξύλο εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 20 01 37 |
| 20 01 39 | πλαστικά |
| 20 01 40 | μέταλλα |
| 20 01 41 | απόβλητα από τον καθαρισμό καμινάδων |

| | |
|----------|---|
| 20 01 99 | άλλα μέρη μη προδιαγραφόμενα άλλως |
| 20 02 | απόβλητα κήπων και πάρκων (περιλαμβάνονται απόβλητα νεκροταφείων) |
| 20 02 01 | βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα |
| 20 02 02 | χώματα και πέτρες |
| 20 02 03 | άλλα μη βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα |
| 20 03 | άλλα δημοτικά απόβλητα |
| 20 03 01 | ανάμεικτα δημοτικά απόβλητα |
| 20 03 02 | απόβλητα από αγορές |
| 20 03 03 | υπολείμματα από τον καθαρισμό δρόμων |
| 20 03 04 | λάσπη σηπτικής δεξαμενής |
| 20 03 06 | απόβλητα από τον καθαρισμό λυμάτων |
| 20 03 07 | ογκώδη απόβλητα |
| 20 03 99 | δημοτικά απόβλητα με προδιαγραφόμενα άλλως |

Σημείωση: Αυτά που επισημαίνονται με αστερίσκο χαρακτηρίζονται ως εν δυνάμει επικίνδυνα απόβλητα

Πηγή: Απόφαση 2000/532/ΕΚ

Πίνακας Ι.4 Παραγωγή και χαρακτηριστικά ΑΣΑ

| |
|--|
| A. Παγκοσμίως |
| A.1 Παραγωγή |
| <p>Μια παγκόσμια επισκόπηση της συνολικής παραγωγής αποβλήτων είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί με ικανοποιητική ακρίβεια. Τα περισσότερα διαθέσιμα δεδομένα αφορούν σε ΑΣΑ και προέρχονται κυρίως από χώρες υψηλότερου εισοδήματος.</p> <p>Το Διάγραμμα Ι.1 δείχνει ότι σε παγκόσμιο επίπεδο οι μεγάλες κατηγορίες αποβλήτων που κυριαρχούν είναι τα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων, τα εμπορικά και βιομηχανικά και τα ΑΣΑ. Τα δεδομένα του Διαγράμματος Ι.1 αφορούν στις χώρες που ανήκουν στον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation for Economic Cooperation and Development – OECD), λόγω των περιορισμών σχετικά με τη διαθεσιμότητα των δεδομένων από τον υπόλοιπο κόσμο. Επιπλέον, τα δεδομένα του Διαγράμματος Ι.1 δεν περιλαμβάνουν τα γεωργικά και δασοκομικά απόβλητα και τα απόβλητα των ορυχείων και λατομείων.</p> <p>Μια εκτίμηση για το σύνολο των αποβλήτων που παράγονται στις χώρες που ανήκουν στον OECD και που προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα των δημοτικών, εμπορικών και βιομηχανικών πηγών, συμπεριλαμβανομένων των δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων, αλλά εξαιρουμένων των γεωργικών και δασοκομικών και των αποβλήτων των ορυχείων και λατομείων είναι τα 3,8 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως. Οι δύο μεγάλες κατηγορίες αποβλήτων που δεν περιλαμβάνονται στον υπολογισμό, «γεωργικά και δασικά» και «μεταλλείων και λατομείων» περιλαμβάνουν κυρίως απόβλητα των οποίων η διαχείριση γίνεται κοντά στην πηγή, με τα περισσότερα υπολείμματα της γεωργίας και δασοκομίας να επιστρέφουν στο έδαφος ως θρεπτικά συστατικά ή να χρησιμοποιούνται ως βιοκαύσιμα. Επιπλέον, συνήθως δεν περιλαμβάνονται στα εθνικά συστήματα ελέγχου των αποβλήτων και σπάνια αναφέρονται δεδομένα για αυτά. Αποτελούν ωστόσο ένα πολύ μεγάλο μέρος των αποβλήτων με ποσότητες σε παγκόσμια κλίμακα περίπου 10-20 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως για κάθε μία από τις δύο κατηγορίες (GWMO, 2015). Η εκτίμηση αυτή είναι προσεγγιστική, βασισμένη σε δεδομένα λίγων χωρών που τα συλλέγουν και τα καταγράφουν, και σε υπολογισμούς των υπολειμμάτων ανά παραγόμενο προϊόν για κάθε τομέα δραστηριότητας.</p> <p>Επιπλέον, σύμφωνα με μία εκτίμηση (GWMO, 2015) η ποσότητα των ΑΣΑ για το 2010 σε παγκόσμια κλίμακα είναι περίπου 2 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως δηλαδή περίπου διπλάσια από την ποσότητα των ΑΣΑ που παράγονται στις χώρες του OECD (σύμφωνα με το Διάγραμμα Ι.1). Ο υπολογισμός αυτός βασίστηκε σε διαθέσιμα δεδομένα παραγωγής αποβλήτων χωρών εκτός OECD όπως η Ρωσία και η Κίνα. Σύμφωνα με παλαιότερη εκτίμηση (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012) η ποσότητα των ΑΣΑ σε παγκόσμια κλίμακα είναι περίπου 1.3 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως και αναμένεται να αυξηθεί σε 2.2 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως το 2025.</p> <p>Ο πίνακας Ι.5 παρουσιάζει την παραγωγή ΑΣΑ σε kg/κάτοικο/ημέρα και περιλαμβάνει τη μέση τιμή, το κάτω και πάνω όριο σε κάθε περιοχή παγκοσμίως. Επιπλέον, περιλαμβάνει την παραγωγή ΑΣΑ σε εκ. τόνους/έτος για κάθε περιοχή. Παρατηρείται μεγάλο εύρος τιμών μεταξύ κάτω και πάνω ορίου για όλες τις περιοχές. Για ευκολότερη ανάγνωση των δεδομένων, το Διάγραμμα Ι.2 απεικονίζει την παραγωγή ΑΣΑ (%) ανά περιοχή. Είναι εμφανές ότι οι χώρες του OECD παράγουν περίπου τα μισά ΑΣΑ παγκοσμίως, ενώ η Αφρική και η Νότια Ασία παράγουν τα λιγότερα.</p> <p>Η παραγωγή αποβλήτων ανά κάτοικο έχει αυξηθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 50 χρόνια και εμφανίζει μια ισχυρή συσχέτιση με το επίπεδο του εισοδήματος. Το Διάγραμμα Ι.3 απεικονίζει τα δεδομένα για τα τελευταία 15 χρόνια σε ορισμένες χώρες υψηλού εισοδήματος. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής ΑΣΑ αρχίζει να σταθεροποιείται σε χώρες υψηλού εισοδήματος, ή ακόμη εμφανίζει μια ελαφρά μείωση.</p> |

Ο Πίνακας 1.6 καθώς και το Διάγραμμα 1.4 απεικονίζουν την παραγωγή αστικών απορριμμάτων ανά χώρα της ΕΕ εκφρασμένη σε kg ανά κάτοικο. Ο Πίνακας 1.6 παρουσιάζει την παραγωγή αποβλήτων για τα έτη 1995 έως 2014. Για πιο εύκολη ανάγνωση, το Διάγραμμα 1.4 καλύπτει μόνο τα έτη 2004 και 2014. Παρατηρείται ότι για το 2014, η παραγωγή αστικών αποβλήτων διαφέρει σημαντικά μεταξύ των χωρών της ΕΕ, καθώς κυμαίνεται από 759 κιλά ανά κάτοικο στη Δανία σε 272 κιλά ανά κάτοικο στην Πολωνία και τη Ρουμανία. Οι διαφορές αντικατοπτρίζουν τις διαφορές στα πρότυπα κατανάλωσης και στην οικονομία, αλλά επηρεάζονται και από τον τρόπο συλλογής και διαχείρισης των αστικών αποβλήτων. Σε 17 από τις 31 χώρες, ανάμεσά τους και η Ελλάδα, η ποσότητα των αστικών αποβλήτων που παράγονται ανά κάτοικο αυξήθηκε μεταξύ του 1995 και του 2014.

A.2 Σύσταση και χαρακτηριστικά

Η σύσταση των ΑΣΑ επηρεάζει τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως η πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε υγρασία και η θερμοδική αξία, τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν τη διαχείριση των αποβλήτων και την επιλογή της τεχνολογίας για τη συλλογή και επεξεργασία τους (GWMO, 2015).

Στο Διάγραμμα 1.5 απεικονίζεται η σύσταση των ΑΣΑ σε παγκόσμια κλίμακα για το 2009 (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012). Το μεγαλύτερο μέρος των ΑΣΑ περιλαμβάνει οργανικά απόβλητα, ενώ ακολουθούν το χαρτί, τα λοιπά, τα πλαστικά, το γυαλί και τα μέταλλα. Ωστόσο αυτές οι τιμές είναι μόνο ενδεικτικές, καθώς τα δεδομένα ανά χώρα προέρχονται από διάφορα έτη από το 1990 έως το 2009. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 1.6 απεικονίζονται οι διακυμάνσεις στη **σύσταση των ΑΣΑ ανάλογα με το εισόδημα** για συνολικά 97 χώρες και ακολουθεί σχολιασμός των δεδομένων (GWMO, 2015).

Τα ΑΣΑ περιέχουν και σχετικά μικρές ποσότητες **επικίνδυνων** ουσιών. Είναι γνωστά ως οικιακά επικίνδυνα απόβλητα και τυπικές πηγές αυτών περιλαμβάνουν τα ορυκτά έλαια, υλικά με αμιάντο, μπαταρίες, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, χρώματα, βερνίκια, απολυμαντικά κ.α. (Πίνακας 1.7). Δεν υπάρχουν στατιστικά στοιχεία διαθέσιμα σχετικά με το ποσοστό των οικιακών επικίνδυνων αποβλήτων σε παγκόσμια βάση (GWMO, 2015). Οι εκτιμήσεις δείχνουν ένα ποσοστό οικιακών επικίνδυνων αποβλήτων στα ΑΣΑ μικρότερο του 1%, το οποίο φτάνει μέχρι 5% αν συμπεριληφθούν τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα (Slack et al., 2007).

B. Ελλάδα

Σύμφωνα με δεδομένα του έτους 2011 (ΕΣΔΑ, 2015), στην Ελλάδα παράγονται περίπου **5.5 εκατομμύρια τόνοι ΑΣΑ ετησίως**. Στον Πίνακα 1.8 παρουσιάζονται αναλυτικά οι παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων στη χώρα για το έτος 2011, οι οποίες επιμερίζονται στις βασικές κατηγορίες και ρεύματα αποβλήτων. Η παραγωγή επιπρόσθετα ομαδοποιείται για κάθε κατηγορία και ρεύμα αποβλήτων σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα. Διαχρονικά, στην Ελλάδα παρατηρείται τάση σημαντικής αύξησης της παραγωγής ΑΣΑ, λόγω της ανάπτυξης των μεγάλων αστικών κέντρων, της συνεχούς αύξησης του τουριστικού ρεύματος και κυρίως της ανόδου του βιοτικού επιπέδου με αποτέλεσμα την αλλαγή των καταναλωτικών συνηθειών (ΤΕΕ, 2006). Συγκεκριμένα, προς σύγκριση η παραγωγή ΑΣΑ το **2001 ανέρχόταν σε 4.5 εκατομμύρια τόνους** (ΚΥΑ 50910/2727/2003).

Επιπλέον, σύμφωνα με στοιχεία του έτους 2013 (Eurostat, 2016) η παραγωγή αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα ανέρχεται σε **509 kg ανά κάτοικο**, όταν στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) η αντίστοιχη ποσότητα για το 2014 ανέρχεται σε 475 kg ανά κάτοικο. Σε αντίθεση με την Ελλάδα, στην ΕΕ έχει παρατηρηθεί μία σημαντική μείωση της τάξης του 10% σε σύγκριση με τη μέγιστη τιμή των 527 kg ανά κάτοικο το 2002 (Eurostat, 2016a).

Στον Πίνακα 1.9 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συμμετοχή των βασικών κατηγοριών αποβλήτων στη συνολική παραγωγή (έτος 2011), όπου παρατηρείται ότι τα ΑΣΑ αποτελούν σχετικά μικρό ποσοστό (16%) του συνόλου των παραγόμενων στερεών αποβλήτων. Παρόλα

αυτά συχνά επισύρουν τη μεγαλύτερη προσοχή εκ μέρους των αρμόδιων αρχών για τη χάραξη πολιτικής, που οφείλεται τόσο στο γεγονός ότι η συλλογή και η επεξεργασία τους κατά κανόνα εμπίπτουν στις αρμοδιότητες των δημόσιων αρχών όσο και στην ανομοιογένεια που τα διακρίνει (Νταρακάς, 2011). Τέλος, στον Πίνακα Ι.10 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των αστικών αποβλήτων, σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία για το 2011 (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2014).



Σημείωση: Τα δεδομένα είναι για τις χώρες του OECD, λόγω των περιορισμών σχετικά με τη διαθεσιμότητα των δεδομένων από τον υπόλοιπο κόσμο, και δεν περιλαμβάνουν τα γεωργικά και δασοκομικά απόβλητα και τα απόβλητα των ορυχείων και λατομείων.

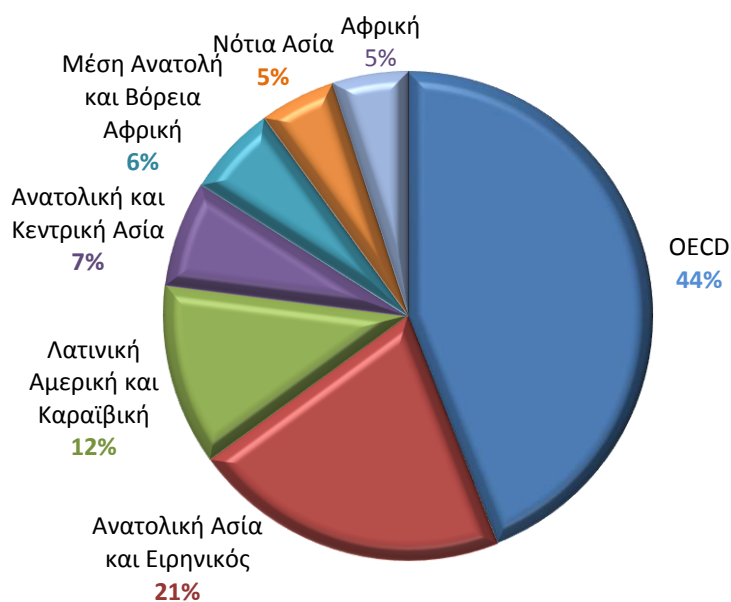
Πηγή: Προσαρμογή από GWMO, 2015

Διάγραμμα I.1 Ποσότητες αποβλήτων από διαφορετικές πηγές

Πίνακας I.5 Παραγωγή ΑΣΑ ανά περιοχή: μέση τιμή σε εκ. τόνους/έτος, μέση τιμή και κάτω και πάνω όριο σε kg/κάτοικο/ημέρα

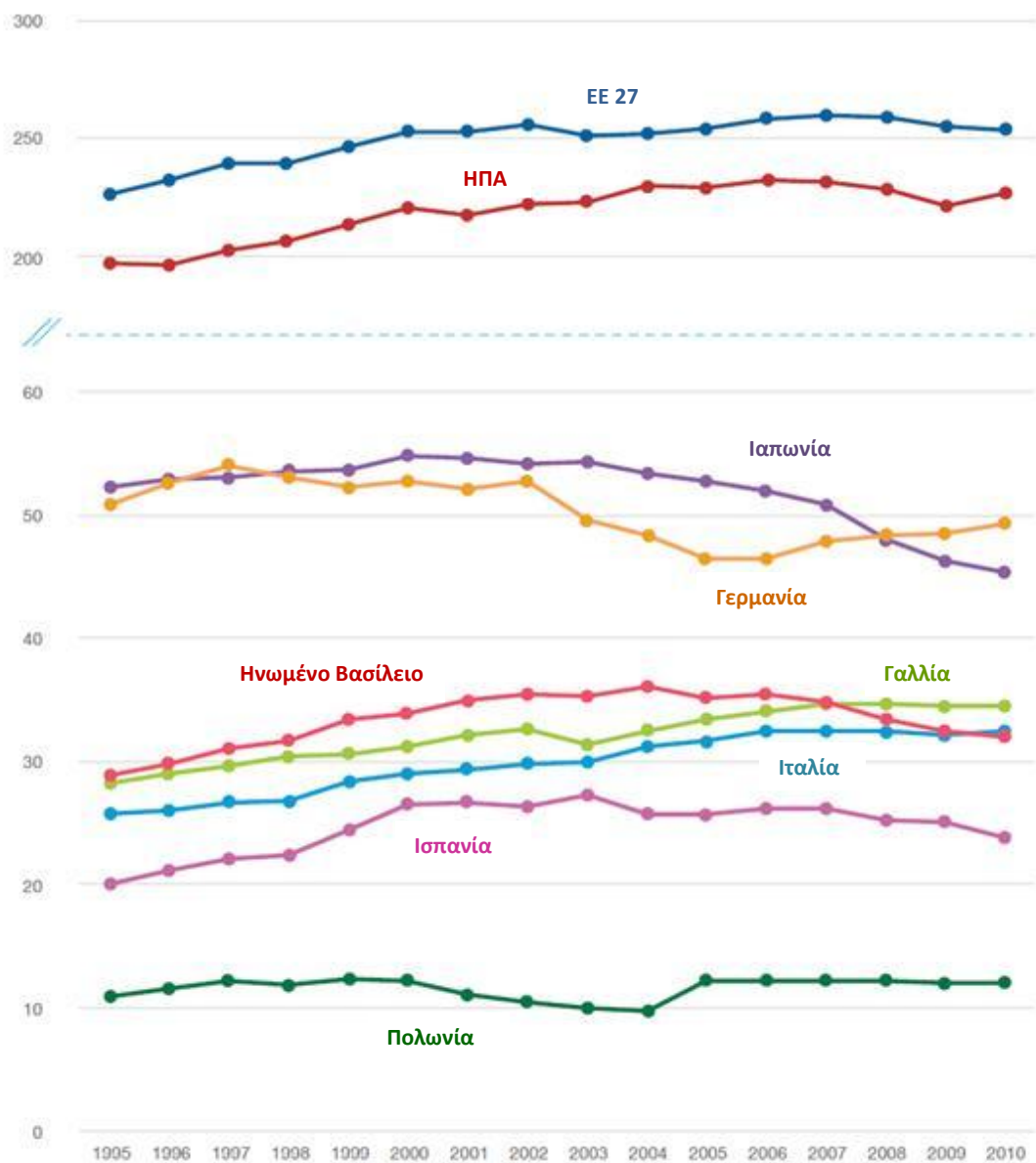
| Περιοχή | εκ. τόνοι/έτος | kg/κάτοικο/ημέρα | | |
|--------------------------------|----------------|------------------|-----------|-----------|
| | Μέση τιμή | Μέση τιμή | Κάτω όριο | Πάνω όριο |
| Αφρική | 62 | 0.65 | 0.09 | 3.0 |
| Ανατολική Ασία και Ειρηνικός | 270 | 0.95 | 0.44 | 4.3 |
| Ανατολική και Κεντρική Ασία | 93 | 1.1 | 0.29 | 2.1 |
| Λατινική Αμερική και Καραϊβική | 160 | 1.1 | 0.11 | 5.5 |
| Μέση Ανατολή και Βόρεια Αφρική | 63 | 1.1 | 0.16 | 5.7 |
| OECD | 572 | 2.2 | 1.10 | 3.7 |
| Νότια Ασία | 70 | 0.45 | 0.12 | 5.1 |

Πηγή: προσαρμογή από Hoornweg and Bhada-Tata (2012)



Πηγή: Προσαρμογή από Hoornweg and Bhada-Tata, 2012

Διάγραμμα I.2 Παραγωγή ΑΣΑ (%) ανά περιοχή σε παγκόσμια κλίμακα



Πηγή: Προσαρμογή από GWMO, 2015

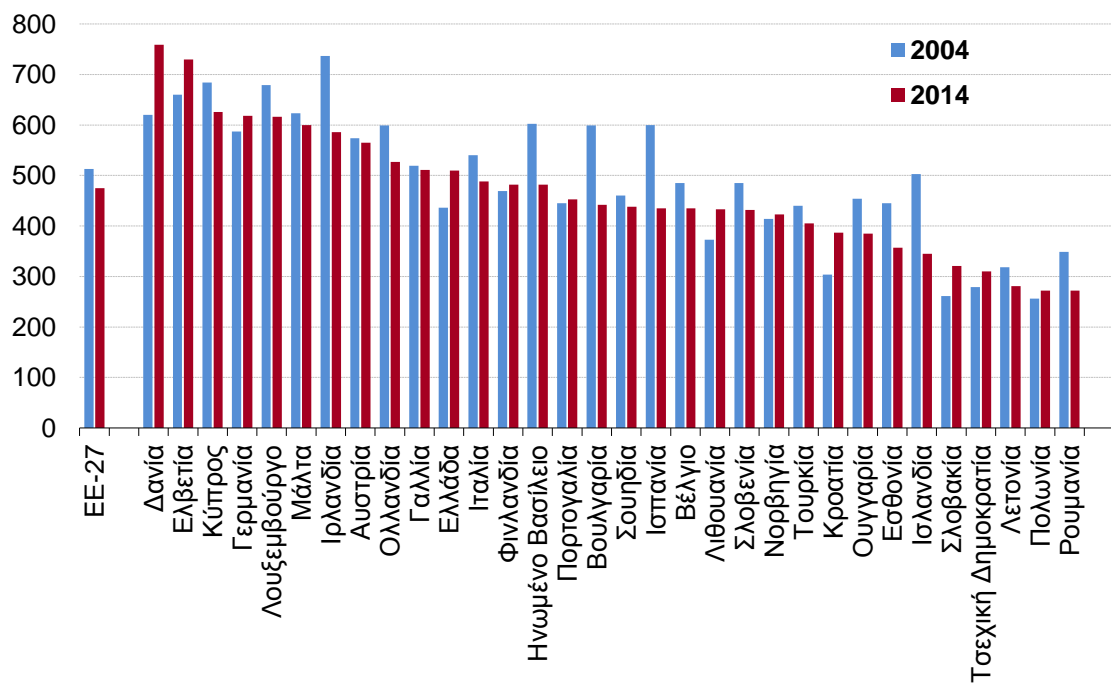
Διάγραμμα Ι.3 Παραγωγή ΑΣΑ (εκ. τόνοι) σε επιλεγμένες χώρες υψηλού εισοδήματος (1995-2010)

Πίνακας 1.6 Παραγωγή αστικών αποβλήτων ανά χώρα της ΕΕ για τα έτη 1995 – 2014 (kg/κάτοικο)

| | 1995 | 2000 | 2004 | 2008 | 2011 | 2014 | Μεταβολή (%) 1995-2014 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|
| ΕΕ-28 | : | 521 | 511 | 520 | 496 | 475 | : |
| ΕΕ-27 | 473 | 523 | 513 | 521 | 497 | 475 | 0 |
| Βέλγιο | 455 | 471 | 485 | 479 | 456 | 435 | -4 |
| Βουλγαρία | 694 | 612 | 599 | 599 | 508 | 442 | -36 |
| Τσεχική Δημοκρατία | 302 | 335 | 279 | 306 | 320 | 310 | 3 |
| Δανία | 521 | 610 | 620 | 741 | 781 | 759 | 46 |
| Γερμανία | 623 | 642 | 587 | 589 | 614 | 618 | -1 |
| Εσθονία | 371 | 453 | 445 | 392 | 301 | 357 | -4 |
| Ιρλανδία | 512 | 599 | 737 | 718 | 617 | 586 | 14 |
| Ελλάδα | : | 412 | 436 | 458 | 503 | 510 | : |
| Ισπανία | 510 | 658 | 600 | 551 | 485 | 435 | -15 |
| Γαλλία | 475 | 514 | 519 | 541 | 538 | 511 | 8 |
| Κροατία | : | 262 | 304 | 415 | 384 | 387 | : |
| Ιταλία | 454 | 509 | 540 | 552 | 529 | 488 | 7 |
| Κύπρος | 595 | 628 | 684 | 728 | 683 | 626 | 5 |
| Λετονία | 264 | 271 | 318 | 345 | 350 | 281 | 6 |
| Λιθουανία | 426 | 365 | 373 | 428 | 442 | 433 | 2 |
| Λουξεμβούργο | 587 | 654 | 679 | 697 | 666 | 616 | 5 |
| Ουγγαρία | 460 | 446 | 454 | 454 | 382 | 385 | -16 |
| Μάλτα | 395 | 546 | 623 | 674 | 589 | 600 | 52 |
| Ολλανδία | 539 | 598 | 599 | 600 | 568 | 527 | -2 |
| Αυστρία | 437 | 580 | 574 | 600 | 573 | 565 | 29 |
| Πολωνία | 285 | 320 | 256 | 320 | 319 | 272 | -5 |
| Πορτογαλία | 352 | 457 | 445 | 518 | 490 | 453 | 29 |
| Ρουμανία | 342 | 355 | 349 | 411 | 259 | 272 | -20 |
| Σλοβενία | 596 | 513 | 485 | 542 | 415 | 432 | -28 |
| Σλοβακία | 295 | 254 | 261 | 313 | 311 | 321 | 9 |
| Φινλανδία | 413 | 502 | 469 | 521 | 505 | 482 | 17 |
| Σουηδία | 386 | 428 | 460 | 483 | 449 | 438 | 13 |
| Ηνωμένο Βασίλειο | 498 | 577 | 602 | 541 | 491 | 482 | -3 |
| Ισλανδία | 426 | 462 | 503 | 495 | 320 | 345 | -19 |
| Νορβηγία | 624 | 613 | 414 | 487 | 485 | 423 | -32 |
| Ελβετία | 600 | 656 | 660 | 736 | 689 | 730 | 22 |
| Μαυροβούνιο | : | : | : | : | : | 508 | : |
| ΠΓΔΜ | : | : | : | : | 357 | 370 | : |
| Σερβία | : | : | : | 347 | 375 | 302 | : |
| Τουρκία | 441 | 465 | 440 | 400 | 416 | 405 | -8 |
| Βοζνία και Ερζεγοβίνη | : | : | : | : | 340 | 349 | : |

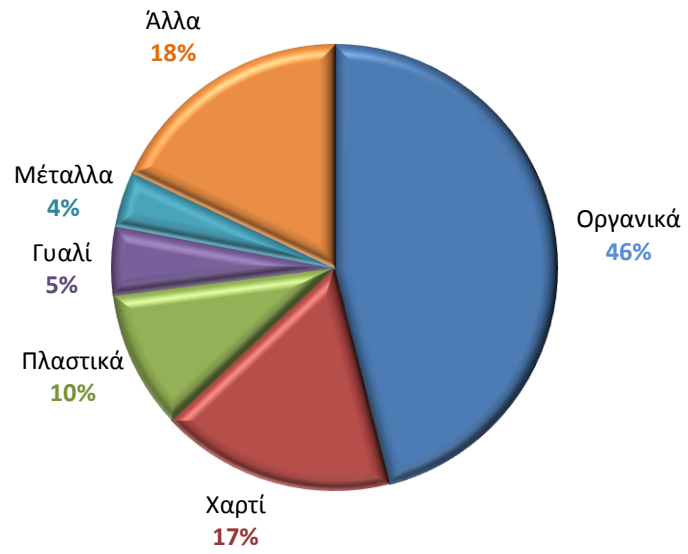
(:) μη διαθέσιμο

Πηγή: Eurostat, 2016b



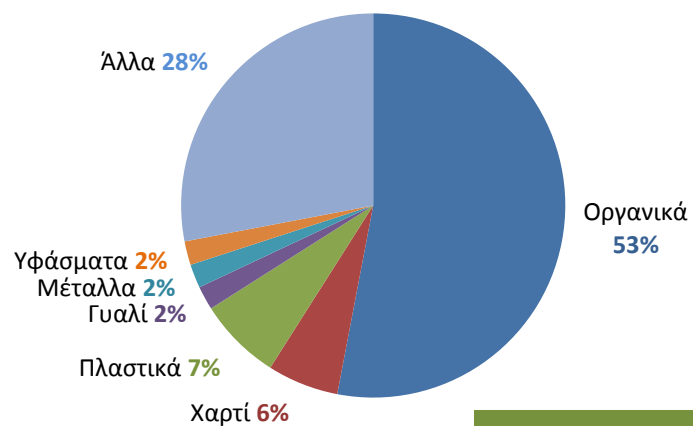
Πηγή: Προσαρμογή από Eurostat, 2016b

Διάγραμμα 1.4 Παραγωγή αστικών αποβλήτων ανά χώρα της ΕΕ το 2004 και 2014 ταξινομημένα σύμφωνα με το 2014

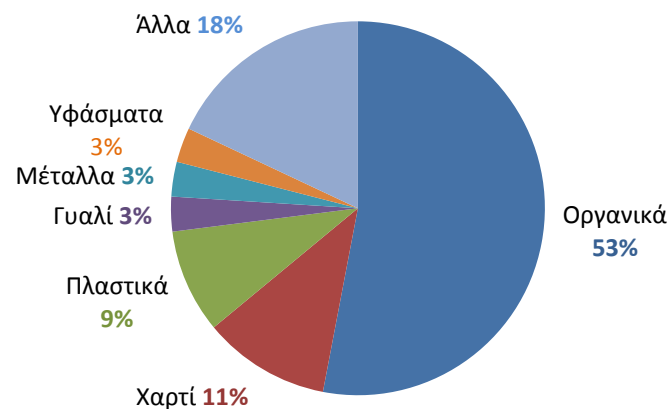


Πηγή: Προσαρμογή από Hoornweg and Bhada-Tata, 2012

Διάγραμμα 1.5 Σύσταση των ΑΣΑ σε παγκόσμια κλίμακα (έτος αναφοράς 2009)



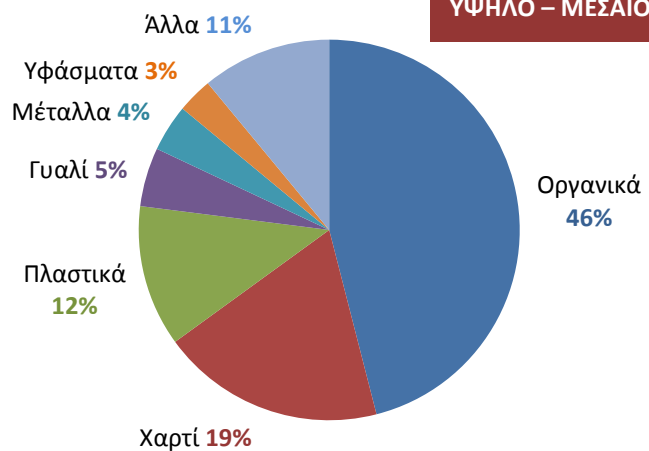
ΧΑΜΗΛΟ



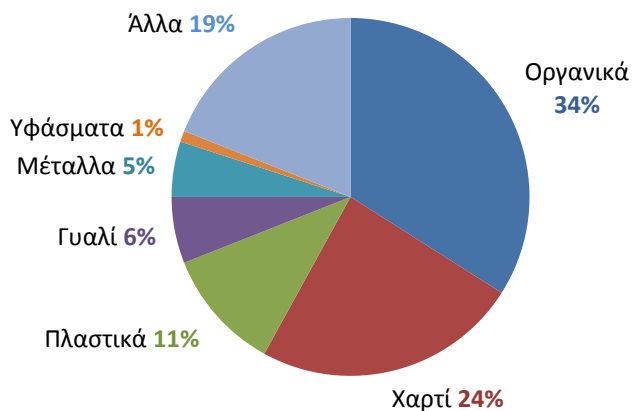
ΧΑΜΗΛΟ - ΜΕΣΑΙΟ

ΕΙΣΟΔΗΜΑ

ΥΨΗΛΟ – ΜΕΣΑΙΟ



ΥΨΗΛΟ



Διάγραμμα Ι.6 Διαβαθμίσεις στη σύσταση των ΑΣΑ ανάλογα με το εισόδημα σε παγκόσμια κλίμακα (δεδομένα από 97 χώρες, 1990-2009 – Πηγή:GWMO, 2015)

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ Ι.6

Παρά την υψηλή μεταβλητότητα και χαμηλή αξιοπιστία των δεδομένων σε παγκόσμιο επίπεδο, η σύγκριση της μέσης σύστασης των ΑΣΑ σε σχέση με το επίπεδο εισοδήματος των χωρών οδηγεί σε ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις:

- Μια σημαντική διαφορά εντοπίζεται στο **οργανικό κλάσμα**, το οποίο είναι σημαντικά υψηλότερο σε χώρες μεσαίου και χαμηλού εισοδήματος (κατά μέσο όρο 46-53%) συγκριτικά με τις χώρες υψηλού εισοδήματος (κατά μέσο όρο 34%).
- Το ποσοστό των απορριμμάτων **χαρτιού** φαίνεται να είναι ανάλογο με τα επίπεδα εισοδήματος, καθώς αυξάνεται σταθερά από 6% σε χώρες χαμηλού εισοδήματος, σε 11% έως 19% σε μεσαίου εισοδήματος και σε 24% σε υψηλού εισοδήματος.
- Ενώ τα επίπεδα των πλαστικών εμφανίζονται γενικά υψηλά, δεν δείχνουν την αναμενόμενη εξάρτηση από το εισόδημα, με τους μέσους όρους για όλες τις κατηγορίες εισοδημάτων να έχουν ένα αρκετά στενό εύρος από 7 σε 12%.
- Τα επίπεδα των υπόλοιπων ανακυκλώσιμων υλικών, τα οποία περιλαμβάνουν **μέταλλα, γυαλί, και υφάσματα**, είναι όλα σχετικά χαμηλά. Συνολικά, υπάρχει μια μικρή αλλά σταθερή αύξηση αυτού του είδους των αποβλήτων καθώς τα εισοδήματα αυξάνονται, από 6% σε χώρες χαμηλού εισοδήματος, σε 9% έως 12% σε μεσαίου εισοδήματος στο 12% σε υψηλού εισοδήματος.

Πίνακας 1.7 Επικίνδυνες ουσίες που απορρίπτονται στα δημοτικά απόβλητα

| Είδος | Προϊόν |
|--------------|--|
| Υδράργυρος | Μπαταρίες Ηλεκτρικός εξοπλισμός Θερμόμετρα, βαρόμετρα Λαμπτήρες φθορίου Λυχνίες υδραργύρου |
| Μόλυβδος | Λαμπτήρες Γυαλί Χρώματα Κράματα |
| Κάδμιο | Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες |
| Χρώμιο | Δέρματα |
| Βρώμιο | Πυρανθεκτικά υλικά Πλαστικά και υφάσματα Ηλεκτρικός εξοπλισμός |

Πηγή: ΕΕΔΣΑ, 2017α

Πίνακας Ι.8 Υφιστάμενη παραγωγή αποβλήτων στην Ελλάδα (έτος αναφοράς 2011)

| Κατηγορία αποβλήτων | Μη επικίνδυνα απόβλητα (χιλ. τόνοι) | Επικίνδυνα απόβλητα (χιλ. τόνοι) | Σύνολο αποβλήτων (χιλ. τόνοι) |
|--|---|--|-------------------------------------|
| I- ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΣΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ | 5743 | 6.5 | 5749 |
| [1] Αστικά στερεά απόβλητα | 5569 | 6.5 | 5575 |
| <i>Βιοαπόβλητα</i> | 2470 | | 2470 |
| <i>Απόβλητα συσκευασιών</i> | 866 | | 866 |
| <i>Λοιπά ανακυκλώσιμα υλικά</i> | 1860 | | 1860 |
| <i>Απόβλητα ηλεκτρικού ηλεκτρονικού εξοπλισμού οικιακής προέλευσης</i> | 66 | 1.1 | 67 |
| <i>Απόβλητα φορητών ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών</i> | | 1.1 | 1.1 |
| <i>Λοιπά ΑΣΑ</i> | 307 | 4.3 | 311 |
| [2] Ιλύς αστικού τύπου | 174 | | 174 |
| II- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΛΟΙΠΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ | 17186 | 272 | 17459 |
| [1] Βιομηχανικά απόβλητα | 17034 | 136 | 17171 |
| [2] Απόβλητα εγκαταστάσεων κοινής ωφέλειας, εξυπηρέτησης κοινού κλπ. | 2.9 | 16 | 19 |
| [3] Απόβλητα έλαια | | 56 | 56 |
| [4] Απόβλητα συσσωρευτών οχημάτων και βιομηχανίας | | 47 | 47 |
| [5] Οχήματα τέλους κύκλου ζωής | 104 | 1.0 | 105 |
| [6] Μεταχειρισμένα ελαστικά οχημάτων | 38 | | 38 |
| [7] Απόβλητα ηλεκτρικού ηλεκτρονικού εξοπλισμού βιομηχανικής προέλευσης | 7.4 | | 7.4 |
| [8] Απόβλητα υγειονομικών μονάδων | | 16 | 16 |
| III- ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΚΣΚΑΦΩΝ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ | 1306 | 0.6 | 1307 |
| IV- ΓΕΩΡΓΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ | 10781 | | 10781 |

Πηγή: ΕΣΔΑ, 2015

Πίνακας Ι.9 Συμμετοχή βασικών κατηγοριών αποβλήτων στη συνολική παραγωγή (έτος αναφοράς 2011)

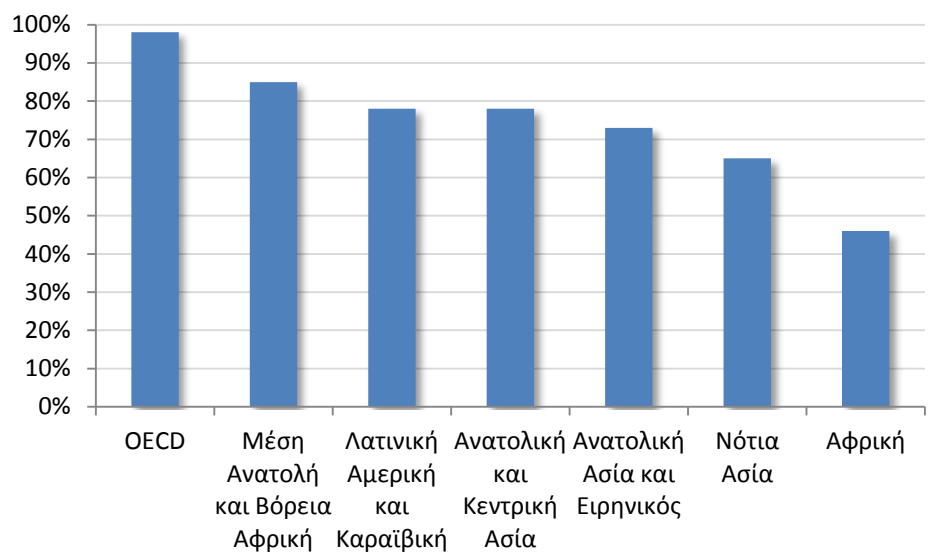
| Βασική κατηγορία αποβλήτων | Μη επικίνδυνα απόβλητα (%) | Επικίνδυνα απόβλητα (%) |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΣΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ | 16 | 2.3 |
| ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΛΟΙΠΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ | 49 | 97.5 |
| ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΚΣΚΑΦΩΝ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ | 4 | 0.2 |
| ΓΕΩΡΓΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ | 31 | |

Πηγή: ΕΣΔΑ, 2015

Πίνακας Ι.10 Μέση ποιοτική σύσταση των ΑΣΑ στην Ελλάδα (έτος αναφοράς 2011)

| Ρεύμα Αποβλήτων | Ποσοστό (% κ.β.) |
|----------------------------|-------------------------|
| Οργανικό Κλάσμα (Ζυμώσιμα) | 44.3 |
| Χαρτί - χαρτόνι | 22.2 |
| Πλαστικά | 13.9 |
| Μέταλλα | 3.9 |
| Γυαλί | 4.3 |
| Ξύλο | 4.6 |
| Λοιπά | 6.8 |
| ΣΥΝΟΛΟ | 100 |

Πηγή: ΕΠΠΕΡΑΑ, 2014



Πηγή: Προσαρμογή από Hoornweg and Bhada-Tata, 2012

Διάγραμμα 1.7 Ποσοστά συλλογής αποβλήτων ανά περιοχή σε παγκόσμιο επίπεδο

Πίνακας Ι.11 Οι βασικές μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΣΑ

| |
|--|
| <p>• Μεταφόρτωση στερεών αποβλήτων</p> <p>Ως μεταφόρτωση καλείται ο κύκλος εργασιών μετακίνησης των αποβλήτων από τα μέσα συλλογής σε άλλα μέσα συγκέντρωσής τους, προκειμένου στη συνέχεια να μεταφερθούν προς περαιτέρω διαχείριση. Στους σταθμούς μεταφόρτωσης αποβλήτων (ΣΜΑ) τα απορρίμματα μεταφορτώνονται σε ειδικά οχήματα κατάλληλα για κίνηση σε μεγάλες αποστάσεις. Στη συνέχεια, τα οχήματα από τον ΣΜΑ μεταφέρουν τα απορρίμματα σε μονάδα/ες επεξεργασίας ή/και τελικής διάθεσης, έχοντας πολλαπλάσιο ωφέλιμο φορτίο από εκείνο των απορριμματοφόρων. Στο ΣΜΑ τα απόβλητα υφίστανται συμπίεση, η οποία στοχεύει στην επίτευξη του μέγιστου επιτρεπόμενου, κατά περίπτωση, ωφέλιμου φορτίου για την περαιτέρω μεταφορά τους (ΕΕΔΣΑ, 2016).</p> |
| <p>• Διαλογή στην πηγή</p> <p>Με τον όρο διαλογή στην πηγή εννοείται η διαδικασία με την οποία γίνεται διαχωρισμός των απορριμμάτων σε επιμέρους υλικά ή ομοιογενείς κατηγορίες συστατικών, πριν αυτά αναμειχθούν με την υπόλοιπη μάζα των απορριμμάτων. Σκοπός είναι η ανάκτηση χρήσιμων υλικών (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2012). Με τη μέθοδο αυτή, η οποία προϋποθέτει την ενεργό συμμετοχή των πολιτών, επιτυγχάνεται η μείωση της ποσότητας των αποβλήτων που οδηγούνται προς τελική διάθεση, με παράλληλη αξιοποίηση των υλικών.</p> |
| <p>• Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών- Κ.Δ.Α.Υ.</p> <p>Τα Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών (Κ.Δ.Α.Υ.) είναι εγκαταστάσεις όπου με συνδυασμό μεθόδων μηχανικής - χειρωνακτικής διαλογής, διαχωρίζονται ομάδες υλικών τα οποία προέρχονται από διαλογή στην πηγή (ανακυκλώσιμα). Στη συνέχεια, τα υλικά υφίστανται ποιοτική αναβάθμιση και δεματοποίηση ανά υλικό. Έτσι, μπορούν να επιτευχθούν οι απαιτήσεις ποιότητας για την απορρόφησή τους από την αγορά και εξασφαλίζονται υψηλότερες τιμές πώλησης (ΕΕΔΣΑ, 2016).</p> |
| <p>• Μηχανική Επεξεργασία</p> <p>Στις εγκαταστάσεις μηχανικής επεξεργασίας πραγματοποιείται διαχείριση κυρίως των μικτών οικιακών στερεών αποβλήτων και επιτυγχάνεται μηχανικός διαχωρισμός, ανάκτηση καθώς και περαιτέρω επεξεργασία των υλικών που περιέχονται σε αυτά. Τα υλικά που ανακτώνται είναι κυρίως:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ βιοαποδομήσιμα οργανικά ➤ Χαρτί –Πλαστικό ➤ Μίγμα χαρτιού και πλαστικού ➤ Σιδηρούχα μέταλλα - Αλουμίνιο <p>Τα παραπάνω υλικά εφόσον υποστούν περαιτέρω επεξεργασία ανακυκλώνονται, με εξαίρεση το μίγμα χαρτιού και πλαστικού το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό. Οι μέθοδοι μηχανικής επεξεργασίας μπορούν να συνδυαστούν με όλες τις μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας (ΕΕΔΣΑ, 2016).</p> |
| <p>• Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας</p> <p>Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας βασίζονται στην ελεγχόμενη ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών και μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε οργανικά, βιοαποδομήσιμα απόβλητα. Όσον αφορά στα βιοαποδομήσιμα αστικά απόβλητα, τα οποία περιλαμβάνουν κυρίως τα υπολείμματα κουζίνας και το χαρτί, οι μονάδες βιολογικής επεξεργασίας μπορούν να δεχθούν:</p> <p>(α) Το βιοαποδομήσιμο κλάσμα μετά από διαλογή στην πηγή, το οποίο μετά από μια αερόβια φάση βιοσταθεροποίησης μπορεί να χαρακτηριστεί ως «κομπόστ» και χαρακτηρίζεται από υψηλή ποιότητα, χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και πολλές διεξόδους αξιοποίησης (π.χ. ως εδαφοβελτιωτικό)</p> <p>(β) Ένα εμπλουτισμένο σε βιοαποδομήσιμα υλικά κλάσμα, που προέρχεται από εγκαταστάσεις μηχανικής διαλογής. Δεδομένου ότι η μηχανική διαλογή εφαρμόζεται</p> |

σε σύμμεικτα απορρίμματα, η ποιότητα του προϊόντος μετά τη βιολογική επεξεργασία είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του κομπόστ που περιγράφηκε παραπάνω, γι' αυτό και συνήθως αναφέρεται ως υλικό «τύπου κομπόστ».

Η βιολογική επεξεργασία, δύναται να είναι αερόβια και ανάεροβια. Η αερόβια βιολογική επεξεργασία (κομποστοποίηση) οδηγεί στην παραγωγή ενός σταθεροποιημένου υλικού (κομπόστ υψηλής ποιότητας ή υλικό τύπου κομπόστ), η βιολογική ξήρανση στην παραγωγή δευτερογενούς καυσίμου εμπλουτισμένου σε βιοαποδομήσιμα υλικά και υψηλής θερμογόνου δύναμης, ενώ η αναερόβια βιολογική επεξεργασία στην παραγωγή ενέργειας (βιοαέριο) και ενός σχετικά σταθεροποιημένου, υδαρούς υπολείμματος. Το υπόλειμμα της αναερόβιας χώνευσης μοιάζει με λάσπη και απαιτείται η αφαίρεση υγρασίας και περαιτέρω αερόβια σταθεροποίηση ώστε να μετατραπεί επίσης σε υλικό «τύπου κομπόστ» και να έχει ανάλογες χρήσεις (Μαυρόπουλος, 2008).

Πριν τη βιολογική επεξεργασία, τα ΑΣΑ πρέπει να υποβληθούν σε μηχανική προεπεξεργασία. Οι μονάδες Μηχανικής και Βιολογικής Επεξεργασίας – ΜΒΕ (Mechanical Biological Treatment) έχουν δυνατότητα επεξεργασίας τόσο σύμμεικτων ΑΣΑ όσο και επιλεγμένων ρευμάτων και, ανάλογα με την εγκατάσταση, παράγουν ανακυκλώσιμα υλικά (χαρτί, χαρτόνι, σιδηρούχα μέταλλα, αλουμίνιο, πλαστικά ή/και γυαλί), βιοσταθεροποιημένο απόρριμμα, κομπόστ, Refused Derived Fuel (RDF), βιοαέριο και Solid Refuse Fuel (SRF).

• **Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας**

Με τον όρο «θερμική επεξεργασία» ΑΣΑ εννοούνται συγκεκριμένες διαδικασίες μετατροπής των απορριμμάτων σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, με ταυτόχρονη ή συνεπακόλουθη έκλυση θερμικής ενέργειας (Λάλας, 2007). Ο σκοπός της θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ, σύμφωνα με την ΚΥΑ 114218/1997, είναι η ελάττωση του όγκου τους, η μετατροπή τους σε υλικά μη επιβλαβή για την υγεία και η κατά το δυνατόν εκμετάλλευση της ευρισκόμενης στα απορρίμματα ενέργειας.

Οι βασικές μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας είναι οι εξής:

1. Αποτέφρωση – καύση (incineration - combustion)
2. Πυρόλυση (pyrolysis)
3. Αεριοποίηση (gasification)
4. Τεχνική του πλάσματος (plasma technology)

Η **αποτέφρωση** ή πιο κοινά η καύση των στερεών αποβλήτων αποτελεί μια αρκετά παλαιά και διαδεδομένη διεργασία, η οποία περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών με παρουσία φλόγας, για την οξειδωση των επιμέρους στοιχείων αυτών, δηλαδή την ένωσή τους με το οξυγόνο (Γιδαράκος, 2006). Πρόκειται για την πλήρη καύση του οργανικού περιεχομένου των απορριμμάτων με την παρουσία περίσσειας αέρα ή οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1500°C). Οι μονάδες αποτέφρωσης σχεδιάζονται ώστε να επεξεργάζονται είτε σύμμεικτα απόβλητα (mass-burned incineration) είτε εναλλακτικά καύσιμα που προέρχονται από την επεξεργασία των αποβλήτων (SRF-RDF).

Η **πυρόλυση** είναι η θερμική κατεργασία των στερεών αποβλήτων υπό συνθήκες πλήρους απουσίας οξυγόνου. Αποτελεί μια σχετικά νέα θερμική διεργασία καθώς μόλις τα τελευταία 20 – 30 χρόνια άρχισε να εφαρμόζεται στην επεξεργασία των ΑΣΑ. Η πυρόλυση των ΑΣΑ δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, κυρίως λόγω της μειωμένης ενεργειακής απόδοσης και οικονομικής βιωσιμότητάς της. Η πυρόλυση ως θερμική μέθοδος, βασίζεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες οργανικές ουσίες είναι θερμικά ασταθείς και κατά τη θέρμανσή τους απουσία οξυγόνου διαχωρίζονται μέσω ενός συνδυασμού θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης σε αέρια, υγρά και στερεά κλάσματα. Η πυρολυτική διεργασία συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 400-800°C και, σε αντίθεση με την καύση και την αεριοποίηση, είναι ισχυρά ενδόθερμη καθώς για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας (Μαυρόπουλος, 2008).

Η **αεριοποίηση** αποτελεί επίσης μια σχετικά νέα και μη ευρέως διαδεδομένη μέθοδο

θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ. Ουσιαστικά περιλαμβάνει τη μετατροπή του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων σε ένα μίγμα καύσιμων αερίων, μέσω μερικής οξειδωσης αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες (400 – 1500°C). Η αεριοποίηση έχει ομοιότητες με την πυρόλυση, όπως τη μετατροπή των απορριμμάτων σε αέρια, στερεά και υγρά καύσιμα, αλλά παρουσιάζει και βασική διαφορά κατά την εφαρμογή της, αφού η αεριοποίηση είναι αυτοσυντηρούμενη (χωρίς εξωτερική πηγή ενέργειας μετά το στάδιο της ανάφλεξης) και χρησιμοποιεί πρόσθετο καύσιμο αέριο, όπως για παράδειγμα ατμό, διοξείδιο του άνθρακα, αέρα ή οξυγόνο, για την επιπλέον μετατροπή των οργανικών υπολειμμάτων σε αέρια προϊόντα. Η ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση αεριοποίησης παράγεται με καύση μέρους του οργανικού υλικού στον αντιδραστήρα αεριοποίησης (Μαυρόπουλος, 2008).

Ο όρος πλάσμα **πλάσμα** (plasma) περιγράφει κάθε αέριο του οποίου τουλάχιστον ένα ποσοστό των ατόμων ή μορίων του είναι μερικά ή ολικά ιονισμένο. Ο συνήθης τρόπος δημιουργίας πλάσματος είναι η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος σε δύο αντίθετα φορτισμένους πόλους – ηλεκτρόδια, όπου ως αποτέλεσμα των πολύ υψηλών θερμοκρασιών (>10000°C) τα μόρια του αερίου μέσου μεταξύ των πόλων διασπώνται σε ελεύθερα άτομα, και αυτά με τη σειρά τους σε αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένα ιόντα. Την κατάσταση αυτή του θερμού ιονισμένου αερίου ονομάζουμε κατάσταση πλάσματος (Μουντούρης, 2007). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές θερμικής επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μέση θερμοκρασία του αερίου μπορεί να υπερβεί τους 6000°C. Υπό την επίδραση των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, το οργανικό κλάσμα των αποβλήτων αεριοποιείται και σχηματίζει το αέριο σύνθεσης (μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου) και απαέρια. Παράλληλα, το ανόργανο μέρος των αποβλήτων μετατρέπεται σε τηγμένο υπόλειμμα, το οποίο μετά από ψύξη σχηματίζει ένα σταθερό, αδρανές, υψηλής πυκνότητας υαλώδες υλικό. Διεθνώς, η χρήση αυτής της τεχνολογίας βρίσκεται κατά βάση σε πιλοτικό στάδιο και η σχετική εμπειρία είναι περιορισμένη, αφού εμφανίστηκε πρόσφατα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους θερμικής επεξεργασίας (Μουστάκας, 2011).

• **Εδαφική διάθεση**

Όλες οι άλλες μέθοδοι διαχείρισης των στερεών αποβλήτων (θερμικές μέθοδοι, μηχανική διαλογή, βιολογικές μέθοδοι) οδηγούν ανάμεσα σε άλλα, στην παραγωγή καταλοίπων για τα οποία είναι απαραίτητη η τελική διάθεση. Έτσι η υγειονομική ταφή δεν είναι απλά μια εναλλακτική τεχνική διάθεσης στερεών αποβλήτων, αλλά αποτελεί αναπόσπαστο στάδιο της συνολικής διαχείρισής τους (ΕΕΔΣΑ, 2016). Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία (Οδηγία 1999/31/ΕΚ) οι χώροι υγειονομικής ταφής αποβλήτων (ΧΥΤΑ) χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- (1) ΧΥΤ επικίνδυνων αποβλήτων,
- (2) ΧΥΤ μη επικίνδυνων αποβλήτων και
- (3) ΧΥΤ αδρανών αποβλήτων

Τα αστικά απόβλητα μπορούν να γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Κάθε κατηγορία ΧΥΤ έχει διαφορετικές προδιαγραφές κατασκευής και λειτουργίας (ΚΥΑ 29407/3508/2002 - Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων).

Πίνακας Ι.12 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική σχετικά με τη διαχείριση των ΑΣΑ

| |
|---|
| A. Η ευρωπαϊκή πολιτική |
| A.1 Νομοθεσία |
| <p>Με το 5ο Πρόγραμμα δράσης για το Περιβάλλον (1992-2000), η Ευρωπαϊκή Ένωση εκτός των άλλων έθεσε ως στόχο τη σταθεροποίηση της παραγωγής αστικών αποβλήτων στα επίπεδα του 1985 (300 κιλά/κάτοικο/έτος) έως το έτος 2000 (COM/2003/0301). Ο στόχος αυτός δεν επετεύχθη. Για το λόγο αυτό στο 6ο Πρόγραμμα δράσης για το Περιβάλλον (2002-2012) ετέθησαν στρατηγικοί στόχοι για την πρόληψη της παραγωγής των αποβλήτων και την αποσύνδεση της οικονομικής ανάπτυξης από την παραγωγή αποβλήτων (ΤΕΕ, 2006). Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη μιας μακροπρόθεσμης στρατηγικής σχετικά με τα απόβλητα. Η θεματική στρατηγική του 2005 για την πρόληψη των αποβλήτων και την ανακύκλωση (COM/2005/666) οδήγησε στην αναθεώρηση της οδηγίας-πλαίσιο για τα Απόβλητα (Οδηγία 2008/98/ΕΚ), τον ακρογωνιαίο λίθο της πολιτικής της ΕΕ για τα απόβλητα. Η οδηγία επικεντρώνεται στην πρόληψη της παραγωγής αποβλήτων και θέτει νέους στόχους αποβλέποντας στη μετατροπή της Ευρώπης σε μια κοινωνία ανακύκλωσης. Προβλέπει στόχους ανακύκλωσης και ανάκτησης που θα πρέπει να επιτευχθούν έως το 2020 για τα οικιακά απόβλητα (50%) και τα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (70%). Η Οδηγία, επίσης, θεσπίζει την ιεράρχηση των αποβλήτων (κατά επιθυμητή σειρά): πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση για άλλους σκοπούς – όπως ανάκτηση ενέργειας –, και διάθεση (EC, 2010; Eur-Lex, 2016).</p> <p>Συνοπτικά, οι πιο σημαντικές διατάξεις της ευρωπαϊκής νομοθεσίας που αφορούν στα ΑΣΑ παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.13.</p> |
| A.2 Μέθοδοι διαχείρισης |
| <p>Ο Πίνακας Ι.14 δείχνει την ποσότητα των αστικών αποβλήτων στα οποία εφαρμόστηκε η κάθε μέθοδος επεξεργασίας (υγειονομική ταφή, καύση, ανακύκλωση, κομποστοποίηση) στην ΕΕ (ΕΕ-27) για την περίοδο 1995 - 2014, σε εκατομμύρια τόνους και σε κιλά ανά κάτοικο. Το Διάγραμμα Ι.8 δείχνει για το ίδιο διάστημα την ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται σε επίπεδο ΕΕ-27 και την ποσότητα των αποβλήτων ανά κατηγορία επεξεργασίας (kg/κάτοικο). Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά, αν και η παραγωγή αποβλήτων στην ΕΕ-27 έχει αυξηθεί, η συνολική ποσότητα των αστικών αποβλήτων που εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής έχει μειωθεί. Κατά την περίοδο αναφοράς, η συνολική ποσότητα αστικών αποβλήτων που οδηγήθηκαν σε ταφή στην ΕΕ-27 μειώθηκε κατά 78 εκατ. τόνους, ή 54%, από 144 εκατ. τόνους (302 kg ανά κάτοικο) το 1995 σε 66 εκατ. τόνους (131 κιλά ανά κάτοικο) το 2014. Αυτό αντιστοιχεί σε μία μέση ετήσια μείωση 4,0% (Eurostat, 2016b). Επίσης, η ποσότητα των αστικών αποβλήτων ανά μέθοδο επεξεργασίας για κάθε χώρα της ΕΕ για το έτος 2014 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα Ι.9 (CEWER, 2014).</p> <p>Από τις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας, η καύση είναι αυτή που εφαρμόζεται για αρκετά χρόνια στην Ευρώπη. Οι υπόλοιπες τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ βρίσκονται σε σχετικά αρχικά στάδια. Η καύση χωρίς ανάκτηση ενέργειας θεωρείται εργασία Διάθεσης (disposal), ενώ με ανάκτηση ενέργειας (Waste to Energy - WTE) θεωρείται εργασία Ανάκτησης (Recovery) εφόσον επιτυγχάνεται υψηλός ενεργειακός βαθμός απόδοσης (>65%) σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/ΕΕ. Σύμφωνα με στοιχεία του 2011 ο συνολικός αριθμός των μονάδων WTE στην ΕΕ (σε 18 ευρωπαϊκές χώρες) είναι 455 (ISWA, 2012). Στον υπολογισμό δεν περιλαμβάνονται μονάδες με δυναμικότητα <15 t/day ή 10000 t/year και ειδικές μονάδες καύσης επικίνδυνων αποβλήτων, νοσοκομειακών, γεωργικών και λάσπης.</p> <p>Ως προς τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, σύμφωνα με στοιχεία του 2011, από τις 80 μονάδες ΜΒΕ που λειτουργούν διεθνώς, οι 67 βρίσκονται στην Ευρώπη. Αναφορικά με τις επιμέρους μεθόδους, η αερόβια κομποστοποίηση είναι η πλέον εφαρμοζόμενη πρακτική, όμως είναι αυξανόμενη και η εφαρμογή των μεθόδων τόσο της αναερόβιας επεξεργασίας</p> |

όσο και της βιολογικής ξήρανσης (Μαυρόπουλος, 2008).

B. Η εθνική πολιτική

B.1 Νομοθεσία

Στο εθνικό δίκαιο έχουν ενσωματωθεί βασικές οδηγίες της ΕΕ για τα απόβλητα. Το νομικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση των αποβλήτων στην Ελλάδα παρουσιάζεται συνοπτικά στον Πίνακα Ι.15.

B.2 Μέθοδοι διαχείρισης

Η μόνη πρακτική διαχείρισης που εφαρμοζόταν στην Ελλάδα μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '90, ήταν η εδαφική διάθεση των ΑΣΑ σε ανεξέλεγκτους ή ημιελεγχόμενους χώρους διάθεσης (ΤΕΕ, 2006). Σήμερα, σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ, 2015), οι βασικές διαπιστώσεις για τη διαχείριση των ΑΣΑ στην Ελλάδα συνοψίζονται στα ακόλουθα:

Δίκτυο συλλογής και μεταφοράς των ΑΣΑ:

- Τα δίκτυα συλλογής και μεταφοράς των ΑΣΑ καλύπτουν το 100% της χώρας. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος των ΑΣΑ συλλέγεται ως ένα ενιαίο ρεύμα (σύμμεικτα απόβλητα).
- Οι υφιστάμενοι Σταθμοί Μεταφόρτωσης Απορριμμάτων (ΣΜΑ) στο σύνολο της χώρας ανέρχονται σε 55 και καλύπτουν τη μεταφόρτωση των ΑΣΑ των Δήμων που βρίσκονται μακριά από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).

Ανακύκλωση/Ανάκτηση:

- Η κάλυψη της χώρας σε Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών (ΚΔΑΥ) φτάνει το 76.2% του πληθυσμού, ενώ επίσης λειτουργούν 4 μονάδες μηχανικής ανακύκλωσης (Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης – ΕΜΑΚ: Λιοσίων, Χανίων, Ηρακλείου και Κεφαλονιάς), όπου ανακτώνται κυρίως μέταλλα από τα σύμμεικτα ΑΣΑ. Η εκτροπή σύμμεικτων ΑΣΑ προς τις ΜΕΑ ανέρχεται στο 4.7% της συνολικής παραγωγής ΑΣΑ. Για το 2011 η εκτροπή ΑΣΑ προς τα ΚΔΑΥ και ΕΜΑΚ της χώρας για υποβολή σε εργασίες ανάκτησης ανέρχεται σε **11.6% του συνόλου των παραγόμενων ΑΣΑ**.
- Οι ποσότητες **οργανικού κλάσματος** που ανακτήθηκαν **μέσω χωριστής συλλογής** (κομποστοποίηση ή/και ενεργειακή ανάκτηση) αντιστοιχούσαν σε ποσοστό μόλις **3% επί των συνολικά παραγόμενων ΑΣΑ**.
- Συνοψίζοντας, η ανακύκλωση των ΑΣΑ βρίσκεται ακόμα σε χαμηλά επίπεδα, δεδομένου ότι αντιστοιχεί στο 15% της παραγωγής (στοιχεία 2011).
- Όσον αφορά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας (μη συμπεριλαμβανομένης της υγειονομικής ταφής) των υπολειπόμενων προς διαχείριση σύμμεικτων ΑΣΑ, μετά τη διαλογή στην πηγή, η δυναμικότητα των υφιστάμενων εγκαταστάσεων είναι 467.500 t/έτος, που στην ουσία δεν αφορά στην ανάκτηση ποιοτικού κομπόστ, αλλά δευτερογενών καυσίμων και κομπόστ τύπου Α, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων οδηγείται σε ταφή.

Διάθεση:

- Σύμφωνα με στοιχεία του 2011, η τελική διάθεση των ΑΣΑ σε χώρους υγειονομικής ταφής καλύπτει το 94% του μόνιμου πληθυσμού της χώρας σε 74 ΧΥΤΑ.

Πίνακας Ι.13 Η ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με τα ΑΣΑ

| |
|--|
| <p>COM(2005)666 Ανακοίνωση της Επιτροπής της 21ης Δεκεμβρίου 2005 με τίτλο «Ένα βήμα μπροστά για την αειφόρο χρήση των πόρων - θεματική στρατηγική για την πρόληψη της δημιουργίας και την ανακύκλωση των αποβλήτων»:</p> <p>Η εν λόγω στρατηγική χαράσσει τις κατευθύνσεις της δράσης της ΕΕ και περιγράφει τα μέτρα που θα επέτρεπαν τη βελτιωμένη διαχείριση των αποβλήτων. Στόχος της στρατηγικής είναι να μειωθούν οι αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αποβλήτων καθ' όλο τον κύκλο ζωής τους, από την παραγωγή μέχρι την τελική διάθεσή τους, μέσω της ανακύκλωσης.</p> |
| <p>Οδηγία 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα (<i>Waste Framework Directive</i>):</p> <p>Θεσπίζει ένα νομικό πλαίσιο επεξεργασίας των αποβλήτων στην ΕΕ. Έχει σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας υπογραμμίζοντας τη σημασία της κατάλληλης διαχείρισης των αποβλήτων, των τεχνικών ανάκτησης και ανακύκλωσης για τη μείωση των πιέσεων στους πόρους και τη βελτίωση της χρήσης τους. Η Οδηγία αυτή αντικατέστησε την προηγούμενη Οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα 2006/12/ΕΚ, την Οδηγία για τη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων (91/689/ΕΚ) και των λιπαντικών (75/439/ΕΚ).</p> |
| <p>Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1013/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 14ης Ιουνίου 2006, για τις μεταφορές αποβλήτων:</p> <p>Θεσπίζει κανόνες για τον έλεγχο των μεταφορών αποβλήτων μέσα στην ΕΕ και ανάμεσα στην ΕΕ και τις τρίτες χώρες με σκοπό τη βελτίωση της περιβαλλοντικής προστασίας.</p> |
| <p>Οδηγία 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 20ής Δεκεμβρίου 1994, για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας:</p> <p>Στην παρούσα οδηγία προβλέπονται μέτρα με σκοπό τον περιορισμό της παραγωγής απορριμμάτων συσκευασίας και την προώθηση της ανακύκλωσης, της επαναχρησιμοποίησης και άλλων μορφών αξιοποίησης των εν λόγω απορριμμάτων. Η τελική τους διάθεση πρέπει να θεωρείται ως η έσχατη λύση.</p> |
| <p>Οδηγία 2004/12/ΕΚ, που αποτελεί τροποποίηση της Οδηγίας 94/62/ΕΚ για τις συσκευασίες και τα απόβλητα συσκευασίας:</p> <p>Έχει ως κύριους στόχους την προστασία του περιβάλλοντος και τη διασφάλιση της λειτουργίας της εσωτερικής αγοράς. Για το σκοπό αυτό, η Οδηγία θεσπίζει μέτρα που αποσκοπούν, κατά πρώτη προτεραιότητα, στην πρόληψη της δημιουργίας απορριμμάτων συσκευασίας και, ως περαιτέρω θεμελιώδεις αρχές, στην επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών, στην ανακύκλωση και σε άλλες μορφές ανάκτησης των απορριμμάτων συσκευασίας και, ως εκ τούτου, στη μείωση της τελικής διάθεσης των απορριμμάτων αυτών.</p> |
| <p>Απόφαση 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής, όπως έχει τροποποιηθεί με τις αποφάσεις 2001/118/ΕΚ, 2001/119/ΕΚ και 2001/573/ΕΚ της Επιτροπής ΕΚ:</p> <p>Θεσπίζει τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ). Οι διάφορες κατηγορίες αποβλήτων του καταλόγου προσδιορίζονται πλήρως με έναν εξαψήφιο κωδικό, και τα επικίνδυνα απόβλητα που περιλαμβάνονται στον κατάλογο επισημαίνονται με έναν αστερίσκο (*).</p> |
| <p>Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου, της 26ης Απριλίου 1999, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων:</p> <p>Αποσκοπεί στην κατά το δυνατόν πρόληψη ή μείωση των αρνητικών επιπτώσεων της</p> |

υγειονομικής ταφής στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, το έδαφος, την ατμόσφαιρα ή την ανθρώπινη υγεία, μέσω της θέσπισης αυστηρών τεχνικών απαιτήσεων. Στους χώρους υγειονομικής ταφής πραγματοποιείται διάθεση μόνον αποβλήτων που έχουν υποστεί επεξεργασία. Οι χώροι υγειονομικής ταφής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: χώροι ταφής επικίνδυνων αποβλήτων, χώροι ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων και χώροι ταφής αδρανών αποβλήτων (απόβλητα που δεν αποσυντίθενται ούτε καίγονται, όπως το χαλίκι, η άμμος και η πέτρα). Τα αστικά απόβλητα μπορούν να γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Απόφαση 2003/33/ΕΚ του Συμβουλίου της 19ης Δεκεμβρίου 2002, για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ:

Καθορίζει τα κριτήρια και τις διαδικασίες για την αποδοχή των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής.

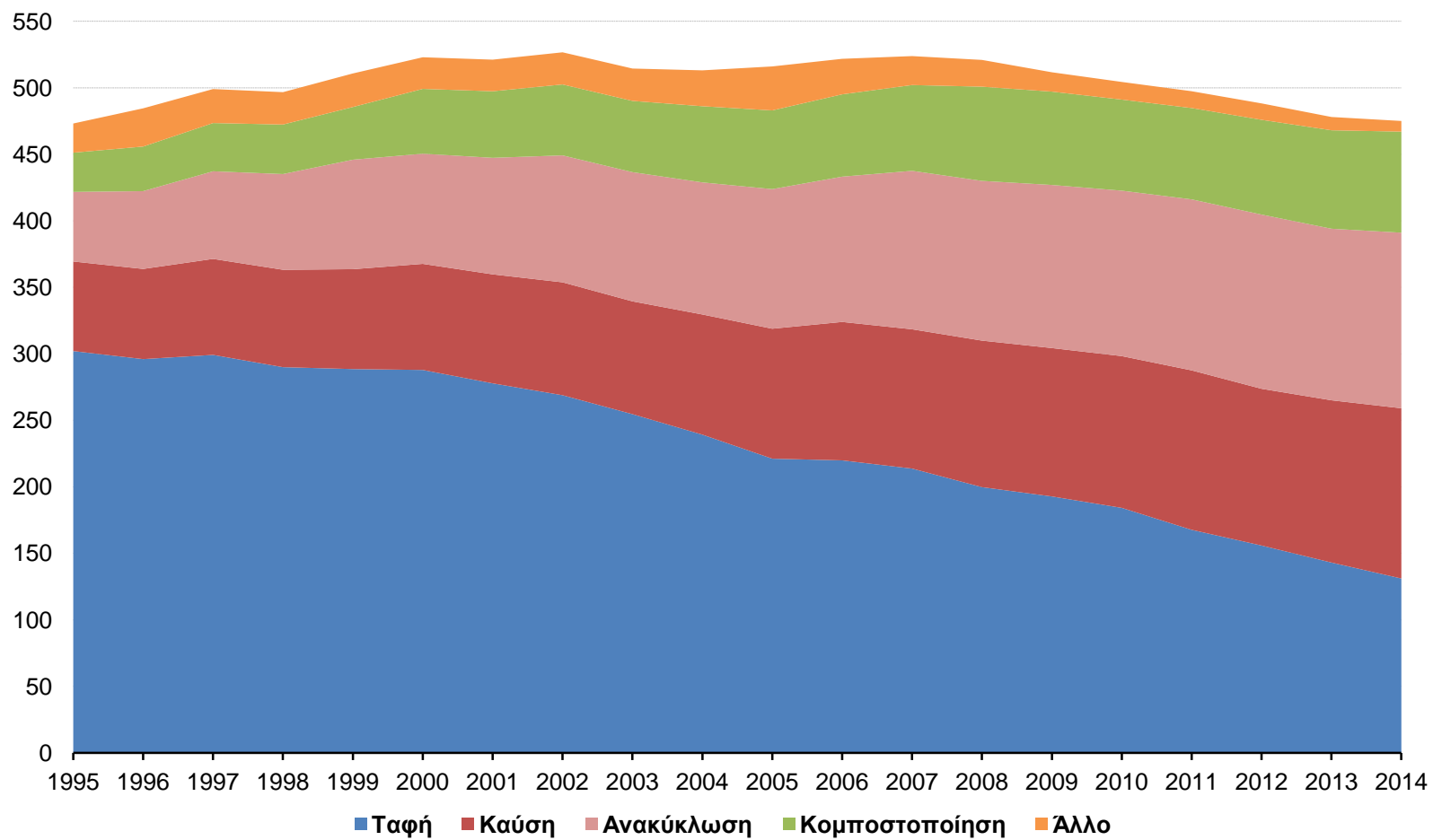
Οδηγία 2000/76/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 4ης Δεκεμβρίου 2000 σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων (*Waste Incineration Directive*):

Η αποτέφρωση επικίνδυνων και μη επικίνδυνων αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει εκπομπές ουσιών που ρυπαίνουν τον αέρα, το νερό και το έδαφος και οι οποίες έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Για τον περιορισμό των κινδύνων αυτών, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) επιβάλλει αυστηρές συνθήκες λειτουργίας και τεχνικές απαιτήσεις για τις μονάδες που αποτεφρώνουν ή συναποτεφρώνουν απόβλητα.

Πίνακας Ι.14 Ποσότητα των αστικών αποβλήτων στα οποία εφαρμόστηκε η κάθε μέθοδος επεξεργασίας (υγειονομική ταφή, καύση, ανακύκλωση, κομποστοποίηση) στην ΕΕ -27 σε εκ. τόνους και σε kg ανά κάτοικο (έτη 1995 – 2014).

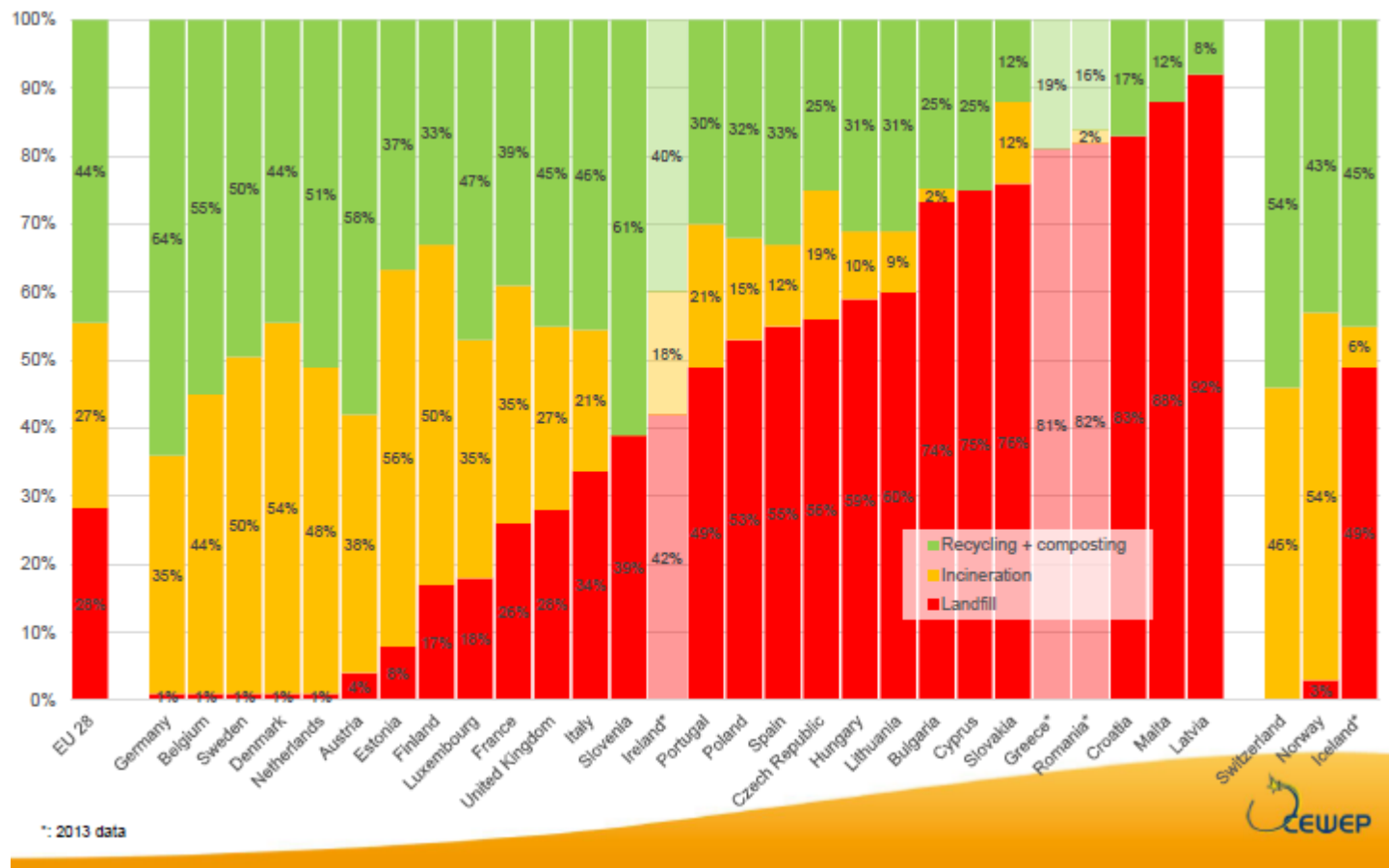
| | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | Μεταβολή (%) 1995-2014 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|
| εκ. τόνοι | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ταφή | 144 | 142 | 143 | 140 | 139 | 139 | 135 | 131 | 124 | 117 | 109 | 108 | 106 | 99 | 96 | 92 | 84 | 78 | 71 | 66 | -54 |
| Καύση | 32 | 32 | 35 | 35 | 36 | 39 | 40 | 41 | 41 | 44 | 48 | 51 | 52 | 55 | 56 | 57 | 60 | 59 | 62 | 64 | 100 |
| Ανακύκλωση | 25 | 28 | 32 | 35 | 40 | 40 | 42 | 46 | 47 | 49 | 52 | 54 | 59 | 60 | 61 | 62 | 64 | 66 | 65 | 66 | 166 |
| Κομποστοποίηση | 14 | 16 | 17 | 18 | 19 | 24 | 24 | 26 | 26 | 28 | 29 | 31 | 32 | 35 | 35 | 34 | 34 | 36 | 37 | 38 | 170 |
| Άλλο | 10 | 14 | 12 | 12 | 12 | 11 | 12 | 12 | 12 | 13 | 16 | 13 | 11 | 10 | 7 | 7 | 6 | 6 | 6 | 5 | -52 |
| kg ανά κάτοικο | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ταφή | 302 | 296 | 299 | 290 | 288 | 288 | 278 | 269 | 255 | 239 | 221 | 220 | 214 | 200 | 193 | 184 | 168 | 152 | 143 | 131 | -57 |
| Καύση | 67 | 68 | 72 | 73 | 75 | 80 | 82 | 85 | 85 | 90 | 98 | 104 | 105 | 110 | 112 | 114 | 120 | 119 | 122 | 128 | 90 |
| Ανακύκλωση | 52 | 59 | 66 | 72 | 82 | 83 | 88 | 95 | 97 | 99 | 105 | 109 | 119 | 120 | 123 | 124 | 129 | 131 | 129 | 132 | 152 |
| Κομποστοποίηση | 30 | 34 | 36 | 37 | 40 | 49 | 50 | 53 | 54 | 57 | 59 | 62 | 64 | 71 | 70 | 68 | 69 | 72 | 74 | 76 | 158 |
| Άλλο | 22 | 29 | 26 | 24 | 25 | 24 | 24 | 24 | 24 | 27 | 33 | 27 | 22 | 20 | 15 | 13 | 13 | 12 | 10 | 8 | -64 |

Πηγή: Προσαρμογή από Eurostat, 2016b



Πηγή: Προσαρμογή από Eurostat, 2016b

Διάγραμμα 1.8 Επεξεργασία αστικών αποβλήτων – ΕΕ-27 (kg ανά κάτοικο)



Πηγή: CEWEP, 2014

Διάγραμμα 1.9 Η ποσότητα των αστικών αποβλήτων ανά μέθοδο επεξεργασίας για κάθε χώρα της ΕΕ για το έτος 2014

Πίνακας Ι.15 Η ελληνική νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων

| |
|---|
| <p>N. 2939/2001 (ΦΕΚ 179/A/06.08.2001) «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις», όπως τροποποιήθηκε με το N. 3854/10 (ΦΕΚ 94/A/23.06.2010) «Τροποποίηση της νομοθεσίας για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων και τον Εθνικό Οργανισμό Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (Ε.Ο.Ε.Δ.Σ.Α.Π.) και άλλες διατάξεις» και το N.4042/2012.</p> |
| <p>N.4042/2012 (ΦΕΚ 24/A/13-2-2012) «Ποινική Προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» που ενσωματώνει στο εθνικό δίκαιο την οδηγία-πλαίσιο 2008/98/ΕΕ για τα απόβλητα.</p> |
| <p>Ειδικές προβλέψεις του N. 4014/11 (ΦΕΚ 209/A/21-9-11) «Περιβαλλοντική αδειοδότηση έργων και δραστηριοτήτων, ρύθμιση αυθαιρέτων σε συνάρτηση με δημιουργία περιβαλλοντικού ισοζυγίου και άλλες διατάξεις αρμοδιότητας Υπουργείου Περιβάλλοντος» όπως τροποποιήθηκε και ισχύει.</p> |
| <p>ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572 Β) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων», προς ενσωμάτωση της Οδηγίας 1999/31/ΕΚ.</p> |
| <p>ΚΥΑ 22912/1117/2005 (ΦΕΚ 759 Β) «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων», προς ενσωμάτωση της Οδηγίας 2000/76/ΕΚ.</p> |
| <p>Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ), σύμφωνα με το Παράρτημα της Απόφασης 2002/532/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει.</p> |
| <p>ΚΥΑ 50910/2727/2003 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης», όπως έχει τροποποιηθεί με το N. 4042/2012.</p> |
| <p>ΚΥΑ 13588/725/2006 «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991», όπως έχει τροποποιηθεί με το N. 4042/2012</p> |
| <p>ΚΥΑ με αρ. 146163/2012 «Μέτρα και όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων», που εκδόθηκε κατ'εξουσιοδότηση του άρθρου 38, παρ. 7 του Ν. 4042/2012.</p> |

Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2016

Πίνακας Ι.16 Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ) : Κεφάλαιο 18

18 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΠΕΡΙΘΑΛΨΗ ΑΝΘΡΩΠΩΝ Ή ΖΩΩΝ Ή/ΚΑΙ ΑΠΟ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ (εξαιρούνται απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)

- 18 01 απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους
- 18 01 01 κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 01 03)
- 18 01 02 μέρη και όργανα του σώματος περιλαμβανομένων σάκων αίματος και διατηρημένο αίμα (εκτός από το σημείο 18 01 03)
- 18 01 03* απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
- 18 01 04 απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης (πχ. επίδεσμοι, γύψινα εκμαγεία, σεντόνια, πετσέτες, ρουχισμός μιας χρήσης, απορροφητικές πάνες)
- 18 01 06* χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- 18 01 07 χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 01 06
- 18 01 08* κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
- 18 01 09 φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 01 08
- 18 01 10* αμάλγαμα οδοντιατρικής
- 18 02 απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα
- 18 02 01 κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 02 02)
- 18 02 02* απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
- 18 02 03 άλλα απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
- 18 02 05* χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- 18 02 06 χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 02 05
- 18 02 07* κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
- 18 02 08 φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 02 07

Πηγή: Απόφαση 2000/532/ΕΚ

Πίνακας Ι.17 Ορισμοί που ισχύουν για τα ΑΥΜ σύμφωνα με την ΚΥΑ με αρ. 146163/2012

| |
|---|
| <p>Υγειονομικές Μονάδες (ΥΜ) είναι οι ακόλουθες:</p> <ul style="list-style-type: none">• Δημόσια Θεραπευτήρια (ΔΘ)• Ιδιωτικά Θεραπευτήρια (ΙΘ)• Κέντρα Υγείας (ΚΥ)• Δημοτικά Ιατρεία (ΔΙ)• ΝΠΙΔ παροχής υπηρεσιών υγείας (ΝΠΙΔ)• Μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ασφαλιστικών οργανισμών (π.χ. κλινικές ΙΚΑ) (ΙΚΑ)• Μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ενόπλων δυνάμεων (στρατιωτικά νοσοκομεία) (ΣΝ)• Κέντρα αιμοδοσίας (ΚΑ)• Διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια (ΔΕ)• Μικροβιολογικά εργαστήρια (Μ)• Οδοντιατρεία (ΟΔ)• Κτηνιατρικές κλινικές (ΚΚ)• Κτηνιατρικά διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια |
| <p>Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ): Τα απόβλητα που παράγονται από ΥΜ και αναφέρονται στον κατάλογο αποβλήτων (ΕΚΑ) του Παραρτήματος της Απόφασης 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής της 3ης Μαΐου 2000, όπως εκάστοτε ισχύει. Τα ΑΥΜ περιλαμβάνουν τις τρεις παρακάτω κατηγορίες:</p> <p>1. Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) που προσομοιάζουν με τα οικιακά απόβλητα.</p> <p>2. Επικίνδυνα Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΕΑΥΜ) που περιλαμβάνουν τις εξής υποκατηγορίες:</p> <ul style="list-style-type: none">• Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ), τα οποία εκδηλώνουν μόνο την επικίνδυνη ιδιότητα H9 σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του άρθρου 60 του Νόμου 4042/2012 (βλ. Πίνακα Ι.18 του Παραρτήματος Ι της παρούσας διατριβής). Ο όρος «Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα αμιγώς μολυσματικού χαρακτήρα (ΕΙΑ– ΜΧ)», ο οποίος προβλέπεται στην ΚΥΑ 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β΄ 1419).• Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ), τα οποία εκδηλώνουν την επικίνδυνη ιδιότητα H9 ταυτόχρονα με μία ή περισσότερες επικίνδυνες ιδιότητες σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του άρθρου 60 του Νόμου 4042/2012 (βλ. Πίνακα Ι.18 του Παραρτήματος Ι). Ο όρος «Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα που έχουν ταυτόχρονα μολυσματικό και τοξικό χαρακτήρα (ΕΙΑ– ΜΤΧ)», ο οποίος προβλέπεται στην ΚΥΑ 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β΄ 1419).• Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ), τα οποία εκδηλώνουν μία τουλάχιστον επικίνδυνη ιδιότητα εκτός της ιδιότητας H9. Ο όρος «Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα αμιγώς τοξικού χαρακτήρα (ΕΙΑ – ΤΧ)», ο οποίος προβλέπεται στην ΚΥΑ 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β΄ 1419). <p>3. Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων: Ραδιενεργά, συσκευασίες με αέρια υπό πίεση, ρεύματα αποβλήτων εναλλακτικής διαχείρισης (μπαταρίες, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), απόβλητα έλαια, απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων).</p> |

Πίνακας Ι.18 Ιδιότητες των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα

- H1 «Εκρηκτικό»: ουσίες και παρασκευάσματα που μπορούν να εκραγούν όταν έλθουν σε επαφή με φλόγα ή που είναι περισσότερο ευαίσθητες στις κρούσεις και τις τριβές από το δινιτροβενζόλιο.
- H2 «Οξειδωτικό»: ουσίες και παρασκευάσματα τα οποία, όταν έλθουν σε επαφή με άλλες ουσίες, ιδίως εύφλεκτες ουσίες, παρουσιάζουν ισχυρή εξώθερμο αντίδραση.
- H3-A «Πολύ εύφλεκτο»:
- ουσίες και παρασκευάσματα σε υγρή κατάσταση, των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι κατώτερο των 21 °C (συμπεριλαμβανομένων εξαιρετικά εύφλεκτων υγρών), ή
 - ουσίες και παρασκευάσματα που μπορεί να θερμανθούν και τελικά να αναφλεγούν στον αέρα σε κανονική θερμοκρασία χωρίς έξωθεν παροχή ενέργειας, ή
 - ουσίες και παρασκευάσματα σε στερεά κατάσταση, που μπορούν να αναφλεγούν εύκολα μετά από σύντομη επίδραση πηγής ανάφλεξης και που εξακολουθούν να φλέγονται ή να καίονται μετά την απόσυρση της πηγής ανάφλεξης, ή
 - ουσίες και παρασκευάσματα σε αέρια κατάσταση που αναφλέγονται στον αέρα υπό συνήθη πίεση, ή
 - ουσίες και παρασκευάσματα που, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό ή με υγρό αέρα, παράγουν εξαιρετικά αναφλέξιμα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες.
- H3-B «Εύφλεκτο»: υγρές ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι τουλάχιστον 21 °C και δεν υπερβαίνει τους 55 °C.
- H4 «Ερεθιστικό»: ουσίες και παρασκευάσματα μη διαβρωτικά που ερχόμενα σε άμεση επαφή παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη με το δέρμα ή τους βλεννογόνους δύνανται να προκαλέσουν φλεγμονή.
- H5 «Επιβλαβές»: ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα είναι δυνατόν να συνεπάγεται περιορισμένους κινδύνους.
- H6 «Τοξικό»: ουσίες και παρασκευάσματα (περιλαμβανομένων πολύ τοξικών ουσιών και παρασκευασμάτων) των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα είναι δυνατόν να συνεπάγεται σοβαρούς κινδύνους για την υγεία, παροδικού ή χρόνιου χαρακτήρα, ή ακόμη και το θάνατο.
- H7 «Καρκινογόνο»: ουσίες ή παρασκευάσματα οι οποίες, με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο ή να αυξήσουν τη συχνότητά του.
- H8 «Διαβρωτικό»: ουσίες και παρασκευάσματα οι οποίες, όταν έλθουν σε επαφή με ζωντανούς ιστούς, μπορούν να τους καταστρέψουν.
- H9 «Μολυσματικό»: ουσίες και παρασκευάσματα που περιέχουν ανθεκτικούς μικροοργανισμούς ή τις τοξίνες τους, οι οποίοι είναι γνωστό ή υπάρχουν σοβαροί λόγοι να πιστεύεται ότι προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς.
- H10 «Τοξικό για την αναπαραγωγή»: ουσίες ή παρασκευάσματα των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα, μπορεί να προκαλέσει μη κληρονομικές συγγενείς δυσμορφίες ή να αυξήσει τη συχνότητα εμφάνισής τους.
- H11 «Μεταλλαξογόνο»: ουσίες ή παρασκευάσματα των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα, μπορεί να προκαλέσει κληρονομικά ελαττώματα ή να αυξήσει τη συχνότητα εμφάνισής τους.
- H12 Απόβλητα που εκλύουν τοξικό ή πολύ τοξικό αέριο, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό, τον αέρα ή με ένα οξύ.
- H13 «Ευαίσθητοποιητικό»: ουσίες και παρασκευάσματα τα οποία διά της εισπνοής, κατάποσης ή απορρόφησης μέσω του δέρματος, μπορούν να προκαλέσουν αντίδραση του οργανισμού (υπερευαίσθητοποίηση) τέτοια ώστε, με περαιτέρω έκθεση σε αυτή την ουσία ή το παρασκεύασμα, να προκαλούνται χαρακτηριστικές επιβλαβείς αντιδράσεις.
- H14 «Οικοτοξικό»: απόβλητα που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος.
- H15 Απόβλητα ικανά μετά από διάθεση, να δημιουργήσουν, με οποιοδήποτε μέσο, άλλη ουσία, π.χ. προϊόν έκπλυσης, το οποίο έχει ένα από τα χαρακτηριστικά που αναφέρονται ανωτέρω.

Πίνακας Ι.19 Κατηγορίες επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας

| | |
|---|--|
| 1. Μολυσματικά απόβλητα | Απόβλητα στα οποία υπάρχει υπόνοια ότι περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς, όπως καλλιέργειες από το εργαστήριο, απόβλητα από δωμάτια απομόνωσης, απόβλητα από χειρουργεία, άλλα απόβλητα, όπως γάντια, χειροπετσέτες, φίλτρα κ.α. υλικά που έχουν έλθει σε επαφή με ασθενείς που πάσχουν από μεταδοτικό νόσημα και κάνουν αιμοδιάλυση |
| 2. Παθολογικά απόβλητα | Ανθρώπινοι ιστοί & μέρη σώματος, αλλά & υγρά όπως αίμα ή άλλα βιολογικά υγρά |
| 3. Φαρμακευτικά απόβλητα | Ληγμένα φάρμακα ή φάρμακα που δεν χρειάζονται πλέον, δοχεία ή άλλη συσκευασία που έχει έλθει σε επαφή με φάρμακα |
| 4. Χημικά απόβλητα | Απόβλητα που περιέχουν χημικές ουσίες όπως χημικά αντιδραστήρια, υγρά εμφάνισης φίλμ, απολυμαντικά, διαλύτες |
| 5. Απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα | Μπαταρίες, σπασμένα θερμομέτρα |
| 6. Περιέκτες αερίων υπό πίεση | Συσκευασίες αεροσόλ και σπρέι |
| 7. Αιχμηρά | Βελόνες, νυστέρια, λεπίδες, σπασμένο γυαλί |
| 8. Απόβλητα υψηλού μολυσματικού κινδύνου | Βιολογικά υγρά και απόβλητα υψηλού μολυσματικού κινδύνου προερχόμενα από βιολογικά εργαστήρια |
| 9. Γενοτοξικά απόβλητα | Απόβλητα που περιέχουν κυτταροστατικά φάρμακα ή γενοτοξικά χημικά |
| 10. Ραδιενεργά απόβλητα | Απόβλητα που περιέχουν ραδιονουκλίδια όπως υπολείμματα από υγρά που χρησιμοποιούνται για ραδιοθεραπείες, διαγνωστικούς σκοπούς ή εργαστηριακή έρευνα, μολυσμένη συσκευασία, απορροφητικό υλικό ή περιέκτες, ούρα & περιττώματα ασθενών που έχουν υποστεί ραδιοθεραπεία ή έλεγχο με ραδιονουκλίδια, ραδιενεργές πηγές |

Πηγή: ΕΕΔΣΑ, 2017θ

Πίνακας Ι.20 Παραγωγή και χαρακτηριστικά ΙΑ

| Παραγωγή και χαρακτηριστικά ΙΑ |
|--|
| A. Παγκοσμίως |
| <p>Έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν δείξει ότι η παραγωγή των ΙΑ διαφέρει όχι μόνο από χώρα σε χώρα, αλλά και στο εσωτερικό κάθε χώρας. Η παραγωγή ΙΑ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων, το είδος και η ειδικότητα της ΥΜ, το ποσοστό χρήσης ανακυκλώσιμων υλικών, και το ποσοστό των ασθενών που λαμβάνουν θεραπεία ανά ημέρα. Η παραγωγή των ΙΑ σχετίζεται επίσης με την οικονομική κατάσταση κάθε χώρας, καθώς οι μεσαίου και χαμηλού εισοδήματος χώρες παράγουν λιγότερα ΙΑ από τις χώρες υψηλού εισοδήματος (WHO,1999).</p> <p>Στον Πίνακα Ι.21 παρουσιάζεται η παραγωγή ΑΥΜ ανάλογα με την οικονομική κατάσταση κάθε χώρας και στον Πίνακα Ι.22 η παραγωγή ΑΥΜ σε διαφορετικές περιοχές.</p> <p>Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΙΑ, όπως συμβαίνει για όλα τα απόβλητα, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των χωρών αλλά και μεταξύ διαφορετικών ΥΜ της ίδιας χώρας. Στον Πίνακα Ι.23 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των ΙΑ από διαφορετικές χώρες, όπου παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις τιμές. Σύμφωνα με μελέτες για διαφορετικές χώρες, μεγάλες διακυμάνσεις παρατηρούνται και σε άλλες ιδιότητες, όπως η υγρασία (14-50%) και η πυκνότητα (100-594 kg/m³) (WHO, 2014).</p> |
| B. Σε εθνικό επίπεδο |
| <p>Η ελληνική βιβλιογραφία δεν περιλαμβάνει πολλές εργασίες που σχετίζονται με τα ΙΑ. Συγκρίνοντας τους αναφερόμενους στην υπάρχουσα βιβλιογραφία ρυθμούς παραγωγής ΙΑ προκύπτει ότι οι χρησιμοποιούμενες ή εκτιμώμενες τιμές διαφέρουν σημαντικά (Σανίδα, 2011), όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα Ι.24.</p> <p>Σύμφωνα με το Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012), οι συνολικές ποσότητες στερεών ΑΥΜ των ετών 2006 και 2008 παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.25. Παρατηρείται ότι το έτος 2008 παρήχθησαν συνολικά, σε επίπεδο χώρας, περίπου 133.000 τόνοι στερεών ΑΥΜ, εκ των οποίων οι ποσότητες ανά κατηγορία και κατά φθίνουσα σειρά είναι:</p> <ul style="list-style-type: none">• ΑΣΑ, με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα 115.000 τόνους.• ΕΑΑΜ, με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 14.000 τόνων.• ΜΕΑ και ΑΕΑ, με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 3.500 τόνων.• Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων, με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 400 τόνων. <p>Στον Πίνακα Ι.26 παρουσιάζεται η παραγωγή στερεών ΑΥΜ για το έτος 2008, ανά κατηγορία αποβλήτου και ανά περιφέρεια της χώρας. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα Ι.26, οι μεγαλύτερες ποσότητες στερεών ΑΥΜ παράγονται στην Αττική με ποσοστό της τάξης του 43.41%, στην Κεντρική Μακεδονία με ποσοστό 17.99% και στην Θεσσαλία με ποσοστό 6.73%, ενώ ακολουθούν οι υπόλοιπες περιφέρειες. Η ίδια σειρά ισχύει και για την παραγωγή στερεών επικίνδυνων ΑΥΜ με τις μεγαλύτερες ποσότητες να παράγονται στην Αττική με ποσοστό της τάξης του 41.23%, στην Κεντρική Μακεδονία με ποσοστό 18.36% και στην Θεσσαλία με ποσοστό 6.08%, όπως φαίνεται από τα στοιχεία του Πίνακα Ι.27.</p> |

Πίνακας I.21 Παραγωγή ΑΥΜ ανάλογα με την οικονομική κατάσταση κάθε χώρας

| Επίπεδο Εισοδήματος Χώρας | Ετήσια Παραγωγή Αποβλήτων (kg/κάτοικο) |
|----------------------------------|---|
| Χώρες υψηλού εισοδήματος | |
| - Σύνολο ΑΥΜ | 1.1 – 12.0 |
| - Επικίνδυνα ΑΥΜ | 0.4 – 5.5 |
| Χώρες μεσαίου εισοδήματος | |
| - Σύνολο ΑΥΜ | 0.8 – 6.0 |
| - Επικίνδυνα ΑΥΜ | 0.3 – 0.4 |
| Χώρες χαμηλού εισοδήματος | |
| - Σύνολο ΑΥΜ | 0.5 – 3.0 |

Πηγή: Προσαρμογή από WHO, 1999

Πίνακας I.22 Παραγωγή ΑΥΜ ανά περιοχή

| Περιοχή | Ημερήσια Παραγωγή Αποβλήτων (kg/κλίνη) |
|-----------------------------|---|
| Βόρεια Αμερική | 7 – 10 |
| Δυτική Ευρώπη | 3 – 6 |
| Λατινική Αμερική | 3 |
| Ανατολική Ασία | |
| - Χώρες υψηλού εισοδήματος | 2.5 – 4 |
| - Χώρες μεσαίου εισοδήματος | 1.8 – 2.2 |
| Ανατολική Ευρώπη | 1.4 – 2 |
| Ανατολική Μεσόγειος | 1.3 – 3 |

Πηγή: Προσαρμογή από WHO, 1999

Πίνακας I.23 Μέση σύσταση ΑΥΜ

| Συστατικό | Ιορδανία | Περού | Τουρκία | Ταϊβάν | Κουβέιτ | Ιταλία |
|-----------|----------|-------|---------|--------|---------|--------|
| Χαρτί | 38 | 22 | 16 | 34 | 24 | 34 |
| Χαρτόνι | | 5 | 5 | | 8 | |
| Πλαστικό | 27 | 12 | 41 | 26 | 18 | 46 |
| Γυαλί | 10 | 8 | 7 | 7 | 10 | 8 |
| Μέταλλα | 5 | | 2 | 4 | 9 | 0.4 |
| Υφάσματα | 11 | 18 | 10 | 9 | 11 | |
| Τρόφιμα | | | 17 | 15 | 12 | |
| Άλλα | 9 | 35 | 3 | 3 | 8 | 12 |

Πηγή: Προσαρμογή από WHO, 2014

Πίνακας Ι.24 Ρυθμοί παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων στην ελληνική βιβλιογραφία

| Ελληνική βιβλιογραφία | Απόβλητα (kg/κλίνη/ημέρα) | |
|--|------------------------------|------------------------|
| | Συνολικά | Μολυσματικά |
| Σκορδίλης Α., Πανταζοπούλου Α., 1988, Τεύχος «Νοσοκομειακά απορρίμματα», σελ.21, ΥΠΕΧΩΔΕ | 1.7 | 0.5 |
| Ανδρεαδάκης Α., Μπέλια Ε., Ζαχαρίας Μ., Χατζηκωνσταντίνου Γ., 1991, «Διαχείριση νοσοκομειακών απορριμμάτων» Πρακτικά 2 ^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, σελ.64-72 | 4 | 1.2 |
| Σεραφιδίδου Χ., Τάτση Α., Τσιρπάνης Α., 1992, «Διαχείριση νοσοκομειακών απορριμμάτων στην περιοχή της Θεσσαλονίκης», Τεύχος 4, σελ 21-24 | 4.5 | |
| Τάτση Α., Τσιρπάνης Α., Σεραφιδίδου Χ., 1993, «Διαχείριση στερεών νοσοκομειακών αποβλήτωνστην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης», Πρακτικά 3ου Διεθνούς Συνεδρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας | 4.70 | 0.1 |
| Ξηρογιαννοπούλου Α., «Διαχείριση στερεών νοσοκομειακών αποβλήτων», ΑΠΘ, 2000 | 2 | 0.3 |
| ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002, «Η διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα» | 2.2 | 0.54 |
| Μπακοπούλου Σ., Κούγκολος Α., Αραβώσης Κ., 2005, "Sustainable Development and Planning II", WIT Press, Vol.1pp.565-573 | | 1.40* 0.73* |
| Ξενάκης Ν., Στασινός Σ., 2007, Περιοδικό «Υγιεινή και Ασφάλεια της Εργασίας», Τεύχος 31, Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας | | 1.17* 0.61* 0.3* |
| Τσάκωνα Μ., Αναγνωστοπούλου Ε., Γιδαράκος Ε., 2007, "Hospital waste management and toxicity evaluation: A case study", Waste Management, Vol. 27, Issue 7, pp. 912-920 | 7 | 1.4 |

*Για μεμονωμένο νοσοκομείο

Πηγή: Σανίδα, 2011

Πίνακας Ι.25 Συνολικές ποσότητες παραγόμενων στερεών ΑΥΜ – έτη 2006 & 2008

| ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΥΜ | ΤΥΠΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ | | | | ΣΥΝΟΛΟ |
|---------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------------|--------------------------------|--------|
| | ΑΣΑ | ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΕΑΥΜ) | | Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων | |
| | | ΕΑΑΜ | ΜΕΑ και ΑΕΑ | | |
| ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΤΗΣΙΑ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (tn) 2006 | 93395 | 13843 | 2754 | 434 | 110426 |
| ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΤΗΣΙΑ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (tn) 2008 | 114979 | 14025 | 3378 | 435 | 132817 |

Σημείωση: Στις αναφερόμενες ποσότητες του Πίνακα 2.6 δεν έχουν συμπεριληφθεί τα παρακάτω:

1. Οι παραγόμενες ποσότητες ΑΥΜ από κτηνιατρικές κλινικές, κτηνιατρικά διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια και κέντρα αιμοδοσίας.
2. Οι παραγόμενες ποσότητες ΑΥΜ από μονάδες πρωτοβάθμιας υγειονομικής φροντίδας (γηροκομεία, κέντρα αποκατάστασης κ.λπ.).

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας 1.26 Συνολική παραγόμενη ποσότητα στερεών ΑΥΜ (t/έτος) ανά κατηγορία αποβλήτου και ανά διοικητική περιφέρεια της χώρας (έτος αναφοράς 2008)

| ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ | ΤΥΠΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ | | | | ΣΥΝΟΛΟ | ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ |
|------------------------|-----------------|----------------------------|-------------|--------------------------|---------------|-------------------------|
| | ΑΣΑ | ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΕΑΥΜ) | | Ειδικά ρεύματα αποβλήτων | | |
| | | ΕΑΑΜ | ΜΕΑ και ΑΕΑ | | | |
| Αν. Μακεδονίας Θράκης | 5112 | 639 | 162 | 19 | 5932 | 4.47% |
| Κεντρικής Μακεδονίας | 20633 | 2589 | 607 | 63 | 23892 | 17.99% |
| Δυτικής Μακεδονίας | 2606 | 304 | 74 | 9 | 2993 | 2.25% |
| Ηπείρου | 3938 | 523 | 154 | 15 | 4630 | 3.49% |
| Θεσσαλίας | 7845 | 858 | 200 | 31 | 8934 | 6.73% |
| Στερεάς Ελλάδας | 2521 | 348 | 120 | 14 | 3003 | 2.26% |
| Αττικής | 50280 | 5911 | 1265 | 194 | 57650 | 43.41% |
| Δυτικής Ελλάδας | 5253 | 687 | 202 | 23 | 6165 | 4.64% |
| Πελοποννήσου | 4171 | 565 | 179 | 19 | 4934 | 3.71% |
| Ιονίων Νήσων | 1719 | 228 | 66 | 9 | 2022 | 1.52% |
| Βορείου Αιγαίου | 1599 | 212 | 65 | 7 | 1883 | 1.42% |
| Νοτίου Αιγαίου | 2821 | 366 | 98 | 6 | 3291 | 2.48% |
| Κρήτης | 6481 | 795 | 186 | 26 | 7488 | 5.64% |
| ΣΥΝΟΛΟ (t/έτος) | 114979 | 14025 | 3378 | 435 | 132817 | 100% |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας 1.27 Συνολική παραγόμενη ποσότητα επικίνδυνων στερεών ΑΥΜ (t/έτος) και ποσοστιαία αναλογία ανά διοικητική περιφέρεια της χώρας (έτος αναφοράς 2008)

| ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ | ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΕΑΥΜ) | | ΣΥΝΟΛΟ | ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ |
|------------------------|----------------------------|-------------|--------------|-------------------------|
| | ΕΑΑΜ | ΜΕΑ και ΑΕΑ | | |
| Αν. Μακεδονίας Θράκης | 639 | 162 | 801 | 4.60% |
| Κεντρικής Μακεδονίας | 2589 | 607 | 3196 | 18.36% |
| Δυτικής Μακεδονίας | 304 | 74 | 378 | 2.17% |
| Ηπείρου | 523 | 154 | 677 | 3.89% |
| Θεσσαλίας | 858 | 200 | 1058 | 6.08% |
| Στερεάς Ελλάδας | 348 | 120 | 468 | 2.69% |
| Αττικής | 5911 | 1265 | 7176 | 41.23% |
| Δυτικής Ελλάδας | 687 | 202 | 889 | 5.11% |
| Πελοποννήσου | 565 | 179 | 744 | 4.28% |
| Ιονίων Νήσων | 228 | 66 | 294 | 1.69% |
| Βορείου Αιγαίου | 212 | 65 | 277 | 1.59% |
| Νοτίου Αιγαίου | 366 | 98 | 464 | 2.67% |
| Κρήτης | 795 | 186 | 981 | 5.64% |
| ΣΥΝΟΛΟ (t/έτος) | 14025 | 3378 | 17403 | 100% |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας Ι.28 Διαχείριση ΙΑ

Η διαχείριση των ΕΑΥΜ περιλαμβάνει τις ακόλουθες εργασίες, όπως αναφέρονται στις Γενικές Τεχνικές Προδιαγραφές του Παραρτήματος Ι της ΚΥΑ **146163/2012**:

1. Συλλογή – Συσκευασία – Σήμανση ΕΑΥΜ
2. Μεταφορά ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ.
3. Αποθήκευση ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ.
4. Επεξεργασία των ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ. Η επεξεργασία περιλαμβάνει:
 - Αποτέφρωση για το σύνολο των ΕΑΑΜ και των ΜΕΑ. Η αποτέφρωση ΕΑΥΜ εφαρμόζεται σε σταθερές μονάδες επεξεργασίας.
 - Αποστείρωση για τα ΕΑΑΜ, η οποία εφαρμόζεται τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές μονάδες επεξεργασίας.
 - Αποτέφρωση ή άλλες εργασίες ανάκτησης – διάθεσης για τα ΑΕΑ

5. Διαχείριση των αποβλήτων που προέρχονται από τις μεθόδους επεξεργασίας και συγκεκριμένα των τεφρών ή ξηρών υπολειμμάτων της αποτέφρωσης και των αποστειρωμένων αποβλήτων και περιλαμβάνουν:

- Υπολείμματα αποτέφρωσης ΕΑΥΜ

Για τις τέφρες ή ξηρά υπολείμματα ισχύουν τα προβλεπόμενα στο άρθρο 9 της ΚΥΑ 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει. Για την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων της αποτέφρωσης, διενεργούνται δειγματοληψίες, σύμφωνα με το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 14899 για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων και χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών σύμφωνα με τα προβλεπόμενα στο Άρθρο 11 της ΚΥΑ 22912/1177/2005 και την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, όπως εκάστοτε ισχύουν.

- Αποστειρωμένα Απόβλητα

Τα ΕΑΑΜ, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία σε μονάδες αποστείρωσης είναι απόβλητα που προσομοιάζουν με τα αστικά στερεά απόβλητα και διατίθενται σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής σύμφωνα με τις κείμενες διατάξεις.

Σύμφωνα με την ΚΥΑ με αρ. **146163/2012**, ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί για τη διαχείριση των ΑΥΜ:

Αποτέφρωση: Η θερμική επεξεργασία αποβλήτων, με ή χωρίς ανάκτηση της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση, συμπεριλαμβανομένης της αποτέφρωσης αποβλήτων με οξείδωση, καθώς και άλλων τεχνικών θερμικών επεξεργασιών όπως της πυρόλυσης της αεριοποίησης ή της τεχνικής πλάσματος, εφόσον οι ουσίες που προέρχονται από την επεξεργασία αυτή, στη συνέχεια, αποτεφρώνονται.

Αποστείρωση: Κάθε μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες που πετυχαίνει μείωση του μικροβιακού φορτίου των αποβλήτων σε επίπεδα παρόμοια με αυτά των οικιακών αποβλήτων.

Μεταφόρτωση: Η φόρτωση των αποβλήτων από μέσο μεταφοράς, μέσω κινητής μονάδας ή μόνιμης εγκατάστασης, σε άλλο μέσο μεταφοράς. Η μεταφόρτωση μέσω κινητών μονάδων αποτελεί εργασία μεταφοράς, ενώ η μόνιμη εγκατάσταση μεταφόρτωσης αποτελεί εργασία αποθήκευσης.

Υπάρχουν διάφορες **μέθοδοι επεξεργασίας** ΑΥΜ διεθνώς, όπως η πυρόλυση, αεριοποίηση/υαλοποίηση με πλάσμα, αλλά οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι σήμερα είναι η **αποτέφρωση** και η **αποστείρωση**.

Η αποστείρωση είναι κατάλληλη για την επεξεργασία των ΕΑΑΜ επιτυγχάνοντας εξάλειψη της μολυσματικής φύσης τους. Απαιτείται τεμαχισμός των αποβλήτων πριν την εφαρμογή της. Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι αποστείρωσης είναι διάφορες φυσικές και χημικές μέθοδοι, με κυριότερες τις ακόλουθες (Αραβώσης κ. συν., 2008):

- Αποστείρωση με ατμό

- Αποστείρωση με μικροκύματα
- Χημική αποστείρωση / απολύμανση
- Θερμική αδρανοποίηση
- Ακτινοβόληση
- Μέθοδος SANPAC

Η αποτεφρωση κρίνεται ως κατάλληλη για όλα σχεδόν τα είδη των ΙΑ (εκτός των ραδιενεργών), ενώ έχει το πλεονέκτημα ότι μειώνει τον όγκο των αποβλήτων. Οι αποτεφρωτήρες ΙΑ θα πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 900 και 1200⁰C και να πληρούν τα προβλεπόμενα από τη νομοθεσία όρια εκπομπών (WHO, 1999).

Πίνακας Ι.29 Η ευρωπαϊκή και εθνική πολιτική σχετικά με τη διαχείριση των ΙΑ

| |
|---|
| <p>A. Η ευρωπαϊκή πολιτική</p> |
| <p>A.1 Νομοθεσία</p> |
| <p>Το Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο δεν περιλαμβάνει νομοθετικές διατάξεις, (Οδηγία, Απόφαση ή Κανονισμό), που να αναφέρονται ειδικά στη διαχείριση ΑΥΜ. Η διαχείριση των ΑΥΜ ουσιαστικά διέπεται από τις γενικές νομοθετικές ρυθμίσεις που αφορούν στη διαχείριση των αποβλήτων (επικινδύνων και μη) (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012). Η σχετική με τη διαχείριση αποβλήτων νομοθεσία παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.12. Οι πιο σημαντικές διατάξεις της ευρωπαϊκής νομοθεσίας που αφορούν και στα ΑΥΜ είναι οι εξής:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Οδηγία πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα. • Απόφαση 2000/532/ΕΚ, με την οποία θεσπίστηκε ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ), το κεφάλαιο 18 του οποίου αφορά στα απόβλητα ΥΜ. • Οδηγία 1999/31/ΕΚ, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων. • Απόφαση 2003/33/ΕΚ η οποία καθορίζει τα κριτήρια και τις διαδικασίες για την αποδοχή των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής. • Οδηγία 2000/76/ΕΚ σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων. • Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1013/2006 για τις μεταφορές αποβλήτων. |
| <p>A.2 Μέθοδοι διαχείρισης</p> |
| <p>Το 2000, στην ΕΕ τέθηκαν αυστηρά όρια, που αφορούσαν στις εκπομπές των αποτεφρωτήρων νοσοκομειακών αποβλήτων με αποτέλεσμα να κλείσουν πολλοί αποτεφρωτήρες και να αναπτυχθούν άλλες μέθοδοι, όπως η αποστείρωση. Μερικές από τις χώρες που χρησιμοποιούν ευρέως συστήματα αποστείρωσης είναι η Γαλλία, Ιρλανδία, Πορτογαλία, Σλοβενία κ.α. Ωστόσο, η αποτέφρωση αποτελεί ακόμη και σήμερα τη βασικότερη μέθοδο επεξεργασίας των νοσοκομειακών αποβλήτων στην Ευρώπη (Stringer, 2014).</p> <p>Για τις περισσότερες από τις χώρες που εντάχθηκαν στην ΕΕ μετά το 2004, η κατάσταση σχετικά με τη διαχείριση των νοσοκομειακών αποβλήτων δεν είναι ιδιαίτερα ευεπίσημη. Οι αποτεφρωτήρες που λειτουργούν στις περισσότερες νοσηλευτικές μονάδες αυτών των χωρών, όπως για παράδειγμα στην Πολωνία και στη Τσεχία, είναι παλαιοί, ενώ δεν ανταποκρίνονται σε καμία περίπτωση στις προδιαγραφές που θέτουν οι κοινοτικές Οδηγίες. Αξίζει, επιπλέον, να σημειωθεί ότι για την προηγούμενη δεκαετία, η μέθοδος της απευθείας διάθεσης στο περιβάλλον αποτελούσε μέθοδο διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων ακόμα και για τις αναπτυγμένες χώρες της ΕΕ (Αραβώσης κ. συν., 2008).</p> |
| <p>B. Η εθνική πολιτική</p> |
| <p>B.1 Νομοθεσία</p> |
| <p>Αντίθετα με ότι συνέβη σε πολλές ευρωπαϊκές και άλλες χώρες, έως και το 2003, δεν υπήρχε στη χώρα μας νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των ΙΑ (Σανίδα, 2011). Ωστόσο, η Ελλάδα ως Κράτος Μέλος της ΕΕ, προσαρμόζει την εθνική της νομοθεσία στην αντίστοιχη Κοινοτική και εφαρμόζει την απαιτούμενη πολιτική στη διαχείριση όλων των αποβλήτων (βλ. Πίνακα Ι.12), μέρος των οποίων αποτελούν τα ΑΥΜ (ΕΕΣΔΑΥΜ, 2012).</p> <p>Επιπλέον, το ισχύον θεσμικό πλαίσιο για την αποτελεσματική διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων ενσωματώνει τις διατάξεις της ειδικής κοινοτικής νομοθεσίας στο εθνικό Δίκαιο, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.30. Το πλαίσιο των απαιτήσεων στα βασικά ζητήματα της διαχείρισης των ΕΑ βασίζεται στην απόδοση της αποκλειστικής ευθύνης για τη δημιουργία υποδομών διαχείρισης των ΕΑ στους παραγωγούς των αποβλήτων σύμφωνα με τη βασική αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει». Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη χρήση από τους παραγωγούς και φορείς διαχείρισης ΕΑ των θεσμοθετημένων στην ΕΕ κωδικών, τόσο για τα απόβλητα (εξαψήφιοι κωδικοί Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων – ΕΚΑ), όσο και για τις</p> |

εργασίες διάθεσης (κωδικοί D) και αξιοποίησης (κωδικοί R).
Με την υπ. αριθμ. πρωτ. οικ. 33312/4110/3-7-2012 Απόφαση του Γενικού Διευθυντή Περιβάλλοντος του ΥΠΕΚΑ εγκρίθηκε το «Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης **Επικινδύνων** Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΕΣΔΕΑΥΜ)» και ακολούθησαν σχετικές εγκυκλίαι για τη διαχείριση των ΑΥΜ, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι.30.

B.2 Μέθοδοι διαχείρισης

Ο σχεδιασμός διαχείρισης των ΑΥΜ στη χώρα μας βασίζεται στο εγκεκριμένο ΕΕΣΔΕΑΥΜ, που επικαιροποιείται ως προς τις ποσότητες των παραγόμενων ΕΑΥΜ σύμφωνα με τη σχηματική απεικόνιση της διαχείρισης ΑΥΜ που παρουσιάζεται στο Σχήμα Ι.2 (ΕΣΔΑ, 2015).

Στο Παράρτημα 2 της υπ' αρ. οικ. 29960/3800/2012 εγκυκλίου του ΥΠΕΚΑ παρουσιάζονται **ενδεικτικές κατάλληλες εργασίες διαχείρισης των ΑΥΜ με σειρά προτεραιότητας**, ανά κατηγορία αποβλήτων σύμφωνα με τον ΕΚΑ. Ωστόσο, το υφιστάμενο πλαίσιο διαχείρισης των ΑΥΜ στη χώρα μας χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη αρκετών και σοβαρών προβλημάτων ως προς την καταλληλότητα των πρακτικών που χρησιμοποιούνται και την εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας (ΕΕΣΔΑΥΜ, 2012).

Σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ, 2015), η διαχείριση των ΕΑΥΜ στη χώρα μας γίνεται εντός και εκτός των ΥΜ, με αποστείρωση ή αποτέφρωση για τα ΕΑΑΜ, αποκλειστικά με αποτέφρωση για τα ΜΕΑ και με αποτέφρωση ή άλλη διαχείριση (ανάκτηση/διάθεση) για τα ΑΕΑ. Το υφιστάμενο δίκτυο συλλογής και μεταφοράς ΕΑΥΜ περιλαμβάνει 22 αδειοδοτημένες εταιρείες που δραστηριοποιούνται στο σύνολο της επικράτειας. Στο δίκτυο εγκαταστάσεων διαχείρισης περιλαμβάνονται 5 μονάδες αποστείρωσης (συνολικής δυναμικότητας περίπου 24 t/ημέρα) και 1 μονάδα αποτέφρωσης (δυναμικότητας 30 t/ημέρα).

Στην περίπτωση που η διαχείριση των αποβλήτων γίνεται με τη μέθοδο της αποστείρωσης αυτά τοποθετούνται σε σακούλες κίτρινου χρώματος, ενώ σε περίπτωση διαχείρισης με τη μέθοδο της αποτέφρωσης, αυτά τοποθετούνται σε σακούλες κόκκινου χρώματος, και στη συνέχεια σε ειδικούς περιέκτες ίδιου χρώματος (ΚΥΑ 146163/2012).

Συνοπτικά, οι πρακτικές διαχείρισης των ΑΥΜ που εφαρμόζονται σε επίπεδο χώρας, περιγράφονται στη συνέχεια (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012):

A. Πρακτικές διαχείρισης ΑΥΜ εντός των ΥΜ

Εντός των ΥΜ εφαρμόζονται οι ακόλουθες πρακτικές διαχείρισης οι οποίες παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα Ι.31:

- 1. Διαλογή στην Πηγή**
- 2. Συλλογή**
- 3. Αποθήκευση**
- 4. Επεξεργασία στερεών ΕΑΥΜ (ΕΑΑΜ, ΜΕΑ) εντός των ΥΜ**

B. Πρακτικές διαχείρισης ΑΥΜ εκτός των ΥΜ

1. Δίκτυο Συλλογής – Μεταφοράς ΑΥΜ

Η πλειονότητα των ΥΜ παραδίδει τα επικίνδυνα απόβλητα σε αδειοδοτημένους συλλέκτες – μεταφορείς οι οποίοι τα παραδίδουν σε αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις για περαιτέρω διαχείριση.

2. Δίκτυο Εγκαταστάσεων Διαχείρισης ΑΥΜ

Στη χώρα λειτουργούν (βλ. Πίνακα Ι.32):

- Δύο μονάδες αποθήκευσης ΕΑΥΜ.
- Πέντε μονάδες αποστείρωσης, χωρίς όμως την κατάλληλη χωροταξική κατανομή.

- Μία μονάδα αποτέφρωσης ΕΑΥΜ (**Αποτεφρωτήρας Λιοσίων**), σε λειτουργία από το 2002.

Σύμφωνα με στοιχεία του Αποτεφρωτήρα και του ΥΠΕΚΑ (Πίνακας Ι.33), η ποσότητα απορριμμάτων που αποτεφρώθηκαν στην εγκατάσταση το έτος 2008, ανέρχεται στους 4335.25 t, δηλαδή **αποτεφρώθηκε μόνο το 24.9% των ΕΑΥΜ που παρήχθησαν**. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 11.88 t/ημέρα, ποσότητα πολύ μικρότερη από τη δυναμικότητα της μονάδας (30 t/ημέρα). Οι ποσότητες ΕΑΑΜ και ΜΕΑ και ΑΕΑ που αποτεφρώθηκαν στον Αποτεφρωτήρα Λιοσίων, προέρχονται κυρίως από τις περιφέρειες Αττικής, Θεσσαλίας, Δυτικής Ελλάδας και Κρήτης (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

Κατά την αποτέφρωση των ΕΑΥΜ παράγεται τέφρα (τέφρα πυθμένα και ιπτάμενη τέφρα). Σύμφωνα με τα στοιχεία του «Αποτεφρωτήρα Α.Ε.», για το έτος 2007, κατά την αποτέφρωση των ΕΑΥΜ παράχθηκαν 3-3.5 t/ημέρα τέφρα πυθμένα και 1.5-2 t/ημέρα ιπτάμενης. Οι παραπάνω ποσότητες αποθηκεύονται προσωρινά εντός του χώρου του αποτεφρωτήρα και μεταφέρονται σε κατάλληλα αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις του εξωτερικού (ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

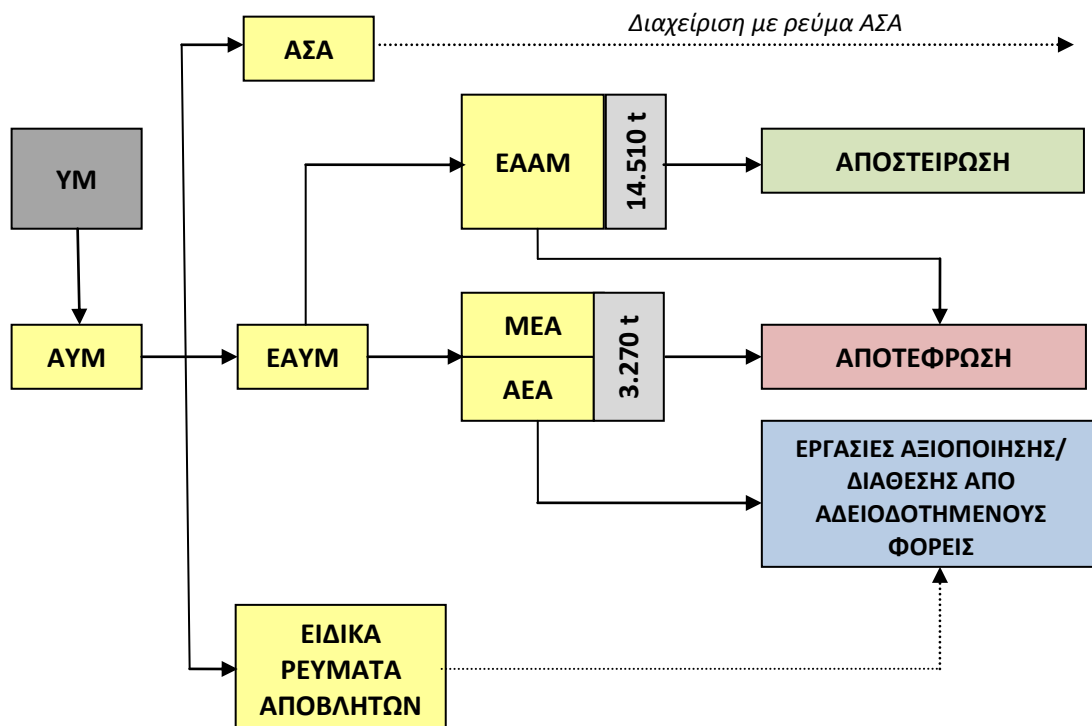
Επιπλέον, σύμφωνα με τις Εκθέσεις των Μονάδων Αποστείρωσης (ΕΕΣΔΑΥΜ, 2012) για το έτος 2008, μόλις το 18.1% των ΕΑΑΜ που παρήχθησαν διατέθηκαν για αποστείρωση (Πίνακας Ι.34).

Ως μία συνολική αποτύπωση της προβληματικής διαχείρισης των ΕΑΥΜ, αναφέρονται τα δεδομένα του 2011 (ΕΣΔΑ, 2015) σύμφωνα με τα οποία σε σύνολο ΕΑΥΜ 16000t/έτος, εργασίες διάθεσης εφαρμόζονται σε 9000t, ενώ για το υπόλοιπο των 7000t δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία διαχείρισης.

Πίνακας 1.30 Το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο για την αποτελεσματική διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων στην Ελλάδα

| |
|--|
| <p>ΚΥΑ 13588/725/2006 (ΦΕΚ 383/Β) - Μέτρα όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12^{ης} Δεκεμβρίου 1991. Αντικατάσταση της υπ'αρ. 19396/1546/1997 κοινής υπουργικής απόφασης «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων»,</p> <p>που ορίζει το γενικό πλαίσιο διαχείρισης και αντικατέστησε την προηγούμενη σχετική νομοθεσία (ΚΥΑ 19396/1546/1997).</p> |
| <p>ΚΥΑ 24944/1159/2006 (ΦΕΚ 791/Β) - Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σύμφωνα με το άρθρο 5 (παρ. Β) της υπ'αρ. 13588/725 κοινής υπουργικής απόφασης «Μέτρα όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων κλπ.» (383 Β) και σε συμμόρφωση με τις διατάξεις του άρθρου 7 (παρ. 1) της οδηγίας 91/156/ΕΚ του Συμβουλίου της 18^{ης} Μαρτίου 1991,</p> <p>με την οποία εγκρίνονται οι γενικές τεχνικές προδιαγραφές διαχείρισης.</p> |
| <p>ΚΥΑ 8668/2007 (ΦΕΚ 287/Β) - Έγκριση Εθνικού Σχεδιασμού Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ),</p> <p>με την οποία εγκρίνεται ο Εθνικός Σχεδιασμός διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων.</p> |
| <p>Νόμος 4042/2012 (ΦΕΚ 24/Α/2012) - Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων –Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής,</p> <p>κατ'εξουσιοδότηση του οποίου εκδόθηκε η ΚΥΑ 146163/2012 (ΦΕΚ 1537/Β/2012) - Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων.</p> |
| <p>Με την υπ. αριθμ. πρωτ. οικ. 33312/4110/3-7-2012 Απόφαση του Γενικού Διευθυντή Περιβάλλοντος του ΥΠΕΚΑ εγκρίθηκε το «Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικινδύνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΕΣΔΕΑΥΜ)» το οποίο έχει ως αντικείμενο:</p> <p>α) το σχεδιασμό διαχείρισης των επικινδύνων αποβλήτων που παράγονται από Υγειονομικές Μονάδες και</p> <p>β) το χωρικό προσδιορισμό των κατάλληλων εγκαταστάσεων για τη διαχείρισή τους. (αυτό το παραπάνω το πήρα από την εγκύκλιο 52384/2015)</p> <p>Για τη διαχείριση των ΑΥΜ ακολούθησαν οι Εγκύκλιοι του Υπουργείου Υγείας:</p> <ul style="list-style-type: none">• Εγκύκλιος οικ. 29960/3800/2012 του Υπουργείου Υγείας (ΑΔΑ: Β4ΛΓΟ-Κ75) «Ενδεικτικές κατηγορίες Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ) – Ενδεικτικές κατάλληλες εργασίες διαχείρισης ΑΥΜ – Διευκρινίσεις επί ορισμένων απαιτήσεων της ΚΥΑ οικ. 146163/2012»• Εγκύκλιος 6972/2014 του Υπουργείου Υγείας (ΑΔΑ: ΒΙΨΡΘ-ΠΦΒ) «Διευκρινίσεις για την Ορθή Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΑΥΜ)»• Εγκύκλιος 52384/2015 του Υπουργείου Υγείας «Σχετικά με τη διαχείριση των Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων» |

Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2017



Πηγή: ΕΣΔΑ, 2015

Σχήμα 1.2 Διάγραμμα σχεδιασμού διαχείρισης ΑΥΜ

Πίνακας Ι.31 Πρακτικές διαχείρισης ΑΥΜ εντός των ΥΜ

| |
|---|
| <p>1. Διαλογή στην Πηγή</p> <p>Η διαλογή στην πηγή ΑΥΜ δεν εφαρμόζεται πλήρως, κυρίως λόγω των σοβαρών ελλείψεων υποδομών και μέσων στις ΥΜ αλλά και λόγω ελλιπούς εκπαίδευσης του προσωπικού. Το αποτέλεσμα είναι απόβλητα με μολυσματικές ιδιότητες (ΕΑΑΜ και ΜΕΑ) να διαφεύγουν στα ΑΣΑ, να αναμειγνύονται επικίνδυνα απόβλητα διαφορετικών κατηγοριών (ΕΑΑΜ με ΜΕΑ) και η περαιτέρω διαχείριση να γίνεται με μη ενδεδειγμένη μέθοδο.</p> |
| <p>2. Συλλογή</p> <p>Σε πολλές κατηγορίες ΥΜ η εφαρμογή ξεχωριστής συλλογής παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Στις περιπτώσεις αυτές όπου δεν διατίθενται αποκλειστικοί κάδοι για τη συλλογή των μολυσματικών, τα ΕΑΑΜ, ΜΕΑ και ΑΕΑ συλλέγονται μαζί και με τα ΑΣΑ.</p> |
| <p>3. Αποθήκευση</p> <p>Όσον αφορά την προκαταρκτική αποθήκευση στις μεγάλες ΥΜ παρατηρείται η χρήση, κυρίως, του ψυκτικού θαλάμου για την προσωρινή αποθήκευση μολυσματικών και κυτταροστατικών /κυτταροτοξικών αποβλήτων. Ο χρόνος παραμονής που παρατηρείται βάση δεδομένων απογραφής, κυμαίνεται από 1 ως 90 μέρες. Οι μη ψυκτικοί θάλαμοι και άλλοι χώροι προσωρινής αποθήκευσης των αποβλήτων χρησιμοποιούνται κατά βάση για την προσωρινή αποθήκευση των ΑΣΑ, μπαταριών και ακτινολογικών αποβλήτων, αλλά και, κατά περίπτωση, για τα ραδιενεργά, τα φάρμακα και τις υπόλοιπες κατηγορίες αποβλήτων, ανάλογα με τον τύπο της μονάδας. Παρατηρείται πως αρκετές μονάδες αποθηκεύουν για αρκετό διάστημα το απόβλητά τους στους χώρους αυτούς, συμπεριλαμβανομένων και των μολυσματικών αποβλήτων τους, ακόμα και για 1 έτος.</p> |
| <p>4. Επεξεργασία στερεών ΕΑΥΜ (ΕΑΑΜ, ΜΕΑ) εντός των ΥΜ</p> <p>Εντός των ΥΜ σε πολλές περιπτώσεις τα ΕΑΑΜ και τα ΜΕΑ υφίστανται επεξεργασία:</p> <ul style="list-style-type: none">• με κινητές μονάδες αποστείρωσης (ΕΑΑΜ), χωρίς όμως η ΥΜ να διαθέτει την απαιτούμενη υποδομή για την σύνδεση και εξυπηρέτηση της κινητής μονάδας.• με εγκαταστάσεις αποτέφρωσης, οι οποίες όμως λειτουργούν χωρίς να πληρούν τις προδιαγραφές της οδηγίας 2000/76/ΕΚ και της αντίστοιχης εθνικής νομοθεσίας (ΚΥΑ 22912/1117/2005), όπως αυτή ισχύει. |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας Ι.32 Υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαχείρισης ΑΥΜ (Ιούνιος 2010)

| ΑΔΕΙΟΔΟΤΗΜΕΝΕΣ ΕΤΑΙΡΙΕΣ | ΘΕΣΗ | ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ | ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ |
|--|----------------------------|--------------------------|--|
| ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΑΣ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ – ΕΣΔΚΝΑ | Αθήνα | Αποτέφρωση | 2 γραμμές αποτέφρωσης δυναμικότητας 15 τόνων/ημέρα έκαστη |
| STERIMED LTD – ΜΟΝ. ΕΠΕ Κέντρο Επεξεργασίας Μολυσματικών Αποβλήτων (ΚΕΜΑ) Βορείου Ελλάδας | ΒΙ.ΠΕ. Θεσσαλονίκης | Αποστείρωση | Ένας κλίβανος αποστείρωσης συνολικής δυναμικότητας 9.600kg/ημέρα και έναν εφεδρικό ίδιας δυναμικότητας |
| MEDICAL WASTE A.E. | ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου Κρήτης | Αποθήκευση - Αποστείρωση | Δύο συστήματα αποστείρωσης ECODAS T1000 με συνολική δυναμικότητα 1200 έως 7200 kg/ημέρα |
| ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ ΑΕ (ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ ΚΕΝΤΡΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΕ) | Β' ΒΙ.ΠΕ. Βόλου - Μαγνησία | Αποθήκευση - Αποστείρωση | Δύο συστήματα αποστείρωσης ECODAS T200 με συνολική δυναμικότητα 9600kg/ημέρα |
| HYDROCLAVE HELLAS | ΒΙ.ΠΕ. Λάρισας - Λάρισα | Αποστείρωση | Σύστημα αποστείρωσης HYDROCLAVE H-100 με μέγιστη δυναμικότητα 3.285 kg/ημέρα Με την εγκατάσταση δεύτερου συστήματος (HYDROCLAVE H-100 DUAL), η συνολική δυναμικότητα θα ανέλθει σε 11.680 kg/ημέρα |
| ECOPRIME SOLUTIONS ΕΠΕ | Τσαΐρι Ρόδου | Αποστείρωση | Δυναμικότητα 160 kg/ημέρα |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας Ι.33 Απόβλητα από ΥΜ προς αποτέφρωση ανά Περιφέρεια (έτος αναφοράς 2008)

| Περιφέρεια | Παραγωγή ΕΑΥΜ (ΕΑΑΜ, ΜΕΑ και ΑΕΑ) (t/έτος) | Ποσότητα αποβλήτων (ΕΑΑΜ και ΜΕΑ και ΑΕΑ) που αποτεφρώθηκαν (t/έτος) | Ποσοστό ΕΑΥΜ αποβλήτων που αποτεφρώθηκε |
|-----------------------|--|---|---|
| Αν. Μακεδονίας Θράκης | 801 | 0 | 0.00% |
| Κεντρικής Μακεδονίας | 3196 | 0.2 | 0.01% |
| Δυτικής Μακεδονίας | 378 | 0.74 | 0.20% |
| Ηπείρου | 677 | 23.98 | 3.54% |
| Θεσσαλίας | 1058 | 556.32 | 52.58% |
| Στερεάς Ελλάδας | 468 | 120.73 | 25.80% |
| Αττικής | 7176 | 2739.25 | 38.17% |
| Δυτικής Ελλάδας | 889 | 339.31 | 38.17% |
| Πελοποννήσου | 744 | 144.99 | 19.49% |
| Ιονίων Νήσων | 294 | 36.47 | 12.40% |
| Βορείου Αιγαίου | 277 | 43.89 | 15.84% |
| Νοτίου Αιγαίου | 464 | 0 | 0.00% |
| Κρήτης | 981 | 329.37 | 33.57% |
| Σύνολο | 17403 | 4335.25 | 24.91% |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας Ι.34 Απόβλητα από ΥΜ προς αποστείρωση ανά Περιφέρεια (έτος αναφοράς 2008)

| Περιφέρεια | Παραγωγή ΕΑΑΜ (t/έτος) | Ποσότητα ΕΑΑΜ που αποστειρώθηκαν (t/έτος) | Ποσοστό ΕΑΑΜ που αποστειρώθηκε |
|-----------------------|---------------------------|---|-----------------------------------|
| Αν. Μακεδονίας Θράκης | 639 | 278.6 | 43.59% |
| Κεντρικής Μακεδονίας | 2589 | 1275.2 | 49.25% |
| Δυτικής Μακεδονίας | 304 | 187.6 | 61.71% |
| Ηπείρου | 523 | 0 | 0% |
| Θεσσαλίας | 858 | 10.4 | 1.21% |
| Στερεάς Ελλάδας | 348 | 3.3 | 0.95% |
| Αττικής | 5911 | 705.2 | 11.93% |
| Δυτικής Ελλάδας | 687 | 0 | 0% |
| Πελοποννήσου | 565 | 0 | 0% |
| Ιονίων Νήσων | 228 | 4.1 | 1.79% |
| Βορείου Αιγαίου | 212 | 11.5 | 5.42% |
| Νοτίου Αιγαίου | 366 | 36.3 | 9.91% |
| Κρήτης | 795 | 26.0 | 3.27% |
| Σύνολο | 14025 | 2538.25 | 18.09% |

Πηγή: ΕΕΣΔΕΑΥΜ, 2012

Πίνακας I.35 Τυπική σύσταση APC υπολειμμάτων μαζικής καύσης ΑΣΑ (mg/kg)

| Στοιχείο | Ιπτάμενη Τέφρα | Υπολείμματα από ξηρό/ ημι-ξηρό σύστημα καθαρισμού αερίων | Υπολείμματα από υγρό σύστημα καθαρισμού αερίων χωρίς ιπτάμενη τέφρα |
|----------|----------------|--|--|
| Al | 49000 - 90000 | 12000 - 83000 | 21000 - 39000 |
| As | 37 - 320 | 18 - 530 | 41 - 210 |
| Ba | 330 - 3100 | 51 - 14000 | 55 - 1600 |
| Ca | 74000 - 130000 | 110000 - 350000 | 87000 - 200000 |
| Cd | 50 - 450 | 140 - 300 | 150 - 1400 |
| Cl | 29000 - 210000 | 62000 - 380000 | 17000 - 51000 |
| Cr | 140 - 1100 | 73 - 570 | 80 - 560 |
| Cu | 600 - 3200 | 16 - 1700 | 440 - 2400 |
| Fe | 12000 - 44000 | 2600 - 71000 | 20000 - 97000 |
| Hg | 0.7 - 30 | 0.1 - 51 | 2.2 - 2300 |
| K | 22000 - 62000 | 5900 - 40000 | 810 - 8600 |
| Mg | 11000 - 19000 | 5100 - 14000 | 19000 - 170000 |
| Mn | 800 - 1900 | 200 - 900 | 5000 - 12000 |
| Mo | 15 - 150 | 9 - 29 | 2 - 44 |
| Na | 15000 - 57000 | 7600 - 29000 | 720 - 3400 |
| Ni | 60 - 260 | 19 - 710 | 20 - 310 |
| Pb | 5300 - 26000 | 2500 - 10000 | 3300 - 22000 |
| S | 11000 - 45000 | 1400 - 25000 | 2700 - 6000 |
| Sb | 260 - 1100 | 300 - 1100 | 80 - 200 |
| Si | 95000 - 210000 | 136000 - 20000 | 78000 |
| V | 29 - 150 | 8 - 62 | 25 - 86 |
| Zn | 9000 - 70000 | 7000 - 20000 | 8100 - 53000 |

Πηγή: IAWG, 1997

Πίνακας 1.36 Οι χρησιμοποιούμενες δοκιμές έκπλυσης (leaching tests) σε διάφορες χώρες

| Πρότυπη δοκιμή | Εφαρμογή | Εκχυλιστικό μέσο | Μέγιστο μέγεθος | Αναλογία L/S (l/kg) | Αριθμός σταδίων | Διάρκεια δοκιμής |
|---|---|---|----------------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| Δοκιμές έκπλυσης ενός σταδίου | | | | | | |
| U.S EPA Ep Tox | Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα | Οξικό οξύ 0.04 M, pH:5.0 | 9.5 mm | 16:1 | 1 | 24 h |
| U.S EPA TCLP | Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα | Οξικό οξύ pH:2.88 ή pH: 4.93 | 9.5 mm | 20:1 | 1 | 18 h |
| U.S EPA SPLP | Εκτίμηση της επίπτωσης των υλικών | Συνθετική όξινη βροχή | 9.5 mm | 20:1 | 1 | 18 h |
| German DIN 38414 S4 | Ιλύες και ιζήματα | Απιονισμένο νερό | 10 mm | 10:1 | 1 ή περισσότερα | 24 h |
| European EN 12457 1-4 | Κοκκώδη υλικά και ιλύες | Απιονισμένο νερό | 90% <4 mm | 2:1 έως 10:1 | 1 | 24 h |
| JLT- 13* | | Απιονισμένο νερό | 0.5–5 mm | 10:1 | 1 | 6 h |
| Δυναμικές Δοκιμές | | | | | | |
| US EPA MEP Serial batch test | Κοκκώδες υλικό | α) οξικό οξύ β) συνθετική όξινη βροχή | 9.5 mm | 16:1 20:1 | 1 ≥9 | 24 h |
| Dutch NEN 7341 | Διαχείριση στερεών στην Ολλανδία. Μέγιστη εκχυλισσιμότητα | Απιονισμένο νερό με α) pH: 7.0 και β) pH:4.0 | 125 μm | 50:1 | 2 | 3 h ανά εκχύλιση |
| Dutch NEN 7343 Column test | Προσομοίωση εκχύλισσιμότητας για μικρή και μεσαία περίοδο (<50 χρόνια) | Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0 | 4 mm | 0.1:1 έως 10:1 | 7 | 21 ημέρες |
| Dutch NEN 7349 Serial batch test | Εκχυλισσιμότητα αποβλήτων σε βάθος χρόνου | Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0 | 4 mm | 20:1 έως 100:1 | 5 | 23 h ανά εκχύλιση |
| US EPA MWEP | Κοκκώδη υλικά / μονόλιθοι | Απιονισμένο νερό | 9.5 mm ή μονόλιθος | 10:1 | 4 | 18 h ανά εκχύλιση |
| Dutch NEN 7345 | Δοκιμή εκχύλισης σε δεξαμενή για μονολιθικά δείγματα και σταθεροποιημένα απόβλητα | Απιονισμένο νερό | 0.1×0.1×0.1 m >40 mm | 5:1 | 8 | 6h έως 64 ημέρες |

*Πηγή: Huang et al. 2006

Πηγή: Ξενίδης, 2007

Πίνακας Ι.37 Διαχείριση των υπολειμμάτων APC από μονάδες καύσης ΑΣΑ σε διάφορες χώρες σύμφωνα με διαφορετικές πηγές της βιβλιογραφίας

| Χώρα | Έτος | Παραγωγή (t) | Σχόλια |
|--------------------|------|----------------------------|--|
| Αυστρία | 2004 | 340000 ^[1] | [1] Κυρίως γέμισμα αλατωρυχείων ή ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων. [6] Υπολείμματα APC, συμπεριλαμβανομένης της τέφρας από τα φίλτρα και της τέφρας του λέβητα: κυρίως σε αλατωρυχεία. |
| Βέλγιο | 2006 | 100000 ^[1] | [1], [6] Στερεοποίηση και ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων. |
| Τσεχική Δημοκρατία | 2006 | 10489 ^[1] | [1] 5000t ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων, 1000t υπόγεια ταφή σε ορυχεία (δεδομένα έτους 2004). |
| Δανία | 2006 | 90000 ^[1] | [1] 100% ανακύκλωση (σε αλατωρυχεία μετά από ειδική επεξεργασία). |
| | 2006 | 90000 ^[8] | [6] Κυρίως σε αλατωρυχεία ως εργασία ανάκτησης ή σταθεροποίηση. [2] Τα υπολείμματα APC και οι ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται ειδικά επικίνδυνα απόβλητα και επί του παρόντος εξάγονται ή αποθηκεύονται προσωρινά σε μεγάλους σάκους. Σημαντική προσπάθεια καταβάλλεται για την ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας που θα μπορούν να εγγυηθούν ότι τα υπολείμματα APC μπορούν να εναποτίθενται με ένα βιώσιμο τρόπο. [3] Προς το παρόν ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων ή αποθήκευση. [7] Εξαγωγή στη Νορβηγία ή στη Γερμανία. Στη Νορβηγία χρησιμοποιούνται για την εξουδετέρωση όξινων αποβλήτων και στη Γερμανία για το γέμισμα αλατωρυχείων. [8] Χαρακτηρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Εξαγωγή στη Νορβηγία και στη Γερμανία. |
| Φινλανδία | 2006 | 3100 ^[1] | [6] Στερεοποίηση με τσιμέντο και ταφή. |
| | | 10000-15000 ^[8] | [8] Χαρακτηρίζονται επικίνδυνα απόβλητα και οδηγούνται σε ταφή. |
| Ισλανδία | 2007 | ~800 ^[8] | [8] Χαρακτηρίζονται επικίνδυνα απόβλητα και αποθηκεύονται για μετέπειτα απόρριψη. |
| Γαλλία | 2002 | 317000 ^[1] | [6] Ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων μετά από σταθεροποίηση. [2] Μετά από στερεοποίηση και σταθεροποίηση, τα απόβλητα αποθηκεύονται σε κλειστές κοιλάδες σε ένα συγκεκριμένο χώρο υγειονομικής ταφής (κατηγορίας I και II για τη Γαλλία). Το υψηλό κόστος αυτής της επεξεργασίας προωθεί τις επιχειρήσεις να αναζητήσουν εναλλακτικές λύσεις διάθεσης. [3] Η ιπτάμενη τέφρα και τα υπολείμματα APC πρέπει να ταφούν σε ειδικό χώρο ταφής κατηγορίας I. [7] Η συνήθης επεξεργασία είναι η σταθεροποίηση και στερεοποίηση των υπολειμμάτων με την προσθήκη χημικών και τσιμέντου. Στη συνέχεια τα επεξεργασμένα απόβλητα εναποτίθενται σε ειδικό χώρο ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Επίσης, μία μονάδα καύσης διαθέτει εξοπλισμό για την θερμική επεξεργασία των υπολειμμάτων APC. Χρησιμοποιείται πυρσός πλάσματος για την υαλοποίηση των υπολειμμάτων. |

| | | | |
|----------|------|-----------------------|---|
| Γερμανία | 2007 | 740000 ^[1] | <p>[1] Χρησιμοποίηση σε αλατωρυχεία και για μικρές ποσότητες ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων.</p> <p>[2] Υπόγεια ταφή, κυρίως σε παλιά αλατωρυχεία.</p> <p>[3] Ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων και σε αλατωρυχεία.</p> <p>[6] Κυρίως σε αλατωρυχεία ως εργασία ανάκτησης. Μικρές ποσότητες σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων ή χρησιμοποίηση.</p> <p>[7] Το 2005, περισσότεροι από 350000 τόνοι υπολειμμάτων APC παρήχθησαν μονάδες WTE στη Γερμανία. Περίπου 200000 τόνοι ανακυκλώθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία ως επιχωματώσεις σε αλατωρυχεία. Περίπου 30000 τόνοι οδηγήθηκαν σε ταφή ως επί το πλείστον σε υπόγειους χώρους. Περίπου 120.000 τόνοι υποβλήθηκαν σε επεξεργασία, εν μέρει με τεχνικές σταθεροποίησης. Λίγα υπολείμματα APC χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ασφαλικών υλικών.</p> |
| Ουγγαρία | 2005 | 13585 ^[1] | [1] Ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων. |
| Ιταλία | 2004 | 71814 ^[1] | <p>[6] Ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων.</p> <p>[2] Διάφορες τεχνολογίες έχουν προταθεί, αλλά πιο ευρέως έχει υιοθετηθεί η στερεοποίηση με μια ποικιλία από υδραυλικά συνδετικά (όπως τσιμέντο ή/και άσβεστος, σκωρία ψφικαμίνων, κλπ).</p> <p>[7] Το 2004 περίπου 4.22 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων αποτεφρώθηκε σε 52 μονάδες WTE με συνολική παραγωγή υπολειμμάτων APC περίπου 200.000 τόνους. Οι περισσότερες εγκαταστάσεις εναποθέτουν τα υπολείμματα σε χώρους υγειονομικής ταφής μετά από μία συγκεκριμένη επεξεργασία, η οποία έχει ως στόχο να σταθεροποιήσει και να στερεοποιήσει τα υπολείμματα μέσω της προσθήκης τσιμέντου και χημικών ουσιών, ώστε να συμμορφώνονται με τις νόμιμες οριακές τιμές για την αποδοχή των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής.</p> |
| Ολλανδία | 2006 | 150000 ^[1] | <p>[1] 50% χρησιμοποιείται σε ορυχεία και σε κατασκευές (π.χ. πληρωτικό υλικό σε ασφάλτο).</p> <p>[2] Τα υπολείμματα APC τοποθετούνται προσωρινά σε μεγάλες σφραγισμένες σακούλες σε έναν ελεγχόμενο χώρο ταφής μέχρι να βρεθεί κάποια καλύτερη λύση. Η χρησιμοποίηση των υπολειμμάτων προς το παρόν δεν αποτελεί επιλογή. Η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων αυτών αποτελεί αντικείμενο έρευνας.</p> <p>[3] Ιπτάμενη τέφρα από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα: ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων η χρησιμοποίηση σε ασφατικά υλικά. Υπολείμματα APC: σε μεγάλες σακούλες σε ελεγχόμενο χώρο ταφής.</p> <p>[6] Σε αλατωρυχεία, σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων, πληρωτικό υλικό σε ασφάλτο.</p> <p>[7] Το ποσοστό ανάκτησης των υπολειμμάτων APC είναι περίπου 50%. Το άλλο μισό εναποτίθεται σε ειδικούς χώρους ταφής μετά από στερεοποίηση με τσιμέντο (για την ιπτάμενη τέφρα) ή σε μεγάλες σακούλες (για την ιπτάμενη τέφρα και τα άλατα από τον χημικό καθαρισμό των αερίων της καύσης).</p> |
| Νορβηγία | | 30000 ^[8] | [7] Η τρέχουσα πρακτική είναι όλα τα υπολείμματα APC να εναποτίθενται σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής |

| | | | |
|------------|------|-----------------------|---|
| | | | (rock structures). Η εταιρεία NOAH Langøya κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο αγοράς. Τα υπολείμματα APC χρησιμοποιούνται για την εξουδετέρωση όξινων αποβλήτων από τη βιομηχανία τιτανίου. Μετά την εξουδετέρωση, τα υπόλοιπα στερεά προϊόντα οδηγούνται σε ταφή. |
| | | | [8] Χαρακτηρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Ταφή στο νησί Langøya της Νορβηγίας. Λίγα χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε τσιμέντο. |
| Πορτογαλία | 2005 | 40000 ^[1] | [1] Αδρανοποίηση πριν τη ταφή σε χώρο επικίνδυνων αποβλήτων [2] Τα υπολείμματα APC υφίστανται επεξεργασία με υδραυλικά συνδετικά (μέθοδος στερεοποίησης /σταθεροποίησης) και εναποτίθενται σε ειδικούς χώρους (monofills). |
| Ισπανία | 2005 | 94420 ^[1] | [1] Ταφή σε χώρο επικίνδυνων αποβλήτων. |
| Σουηδία | 2006 | 180000 ^[1] | [1], [6] Ταφή και χρησιμοποίηση στη Νορβηγία (Langøya). |
| | 2008 | 202920 ^[8] | [2] Επεξεργασία των υπολειμμάτων APC πριν τη ταφή σε ειδικό χώρο. [7] Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι για τη διαχείριση των υπολειμμάτων APC. Ένας τρόπος είναι η ταφή σε χώρους υγειονομικής ταφής μετά από σταθεροποίηση, ο οποίος εξακολουθεί να είναι ο πιο κοινός. Ο άλλος τρόπος είναι η εξαγωγή στη Νορβηγία όπου τα υπολείμματα χρησιμοποιούνται για την εξουδετέρωση όξινων αποβλήτων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται από έναν αυξανόμενο αριθμό μονάδων WTE. Μόνο τρεις από τις 30 μονάδες χειρίζονται τα υπολείμματα APC με άλλους τρόπους από αυτούς που αναφέρονται παραπάνω. Μία μονάδα έχει πετύχει τον χαρακτηρισμό των υπολειμμάτων APC που παράγει ως μη επικίνδυνα απόβλητα οπότε τα στέλνει σε χώρους υγειονομικής ταφής για μη επικίνδυνα απόβλητα. Μία μονάδα που έχει πρόσβαση σε παλιές αποθήκες πετρελαίου στο έδαφος κάτω από τη μονάδα χρησιμοποιεί τα υπολείμματά της σε αυτές τις αποθήκες. Στην τρίτη μονάδα έχει εγκατασταθεί εξοπλισμός για την έκπλυση των υπολειμμάτων APC με στόχο να χαρακτηρίζονται ως μη επικίνδυνα. [8] 75000t εξήχθησαν στη Νορβηγία (Langøya και Mo, Rana). Το υπόλοιπο σε χώρους υγειονομικής ταφής/υπόγειοι στη Σουηδία. Η εξαγωγή αναμένεται να αυξηθεί το 2009. |
| Ελβετία | 2004 | 70000 ^[1] | [6] Αξιοποίηση και υγειονομική ταφή, έκπλυση με οξέα και υγειονομική ταφή με υπολειμματική τέφρα (πυθμένα) ή σε αλατωρυχεία στη Γερμανία. [7] Το 2004, 29 μονάδες αποτέφρωσαν 3131809 τόνους αποβλήτων στην Ελβετία, παράγοντας 60726 τόνους ιπτάμενης τέφρας, η οποία διατέθηκε ως εξής: <ul style="list-style-type: none"> • 18% αφού εκπλύθηκε με οξέα, αναμίχθηκε με υπολειμματική τέφρα (πυθμένα) και εναποτέθηκε σε χώρους υγειονομικής ταφής στην Ελβετία • 36% εξήχθη σε αλατωρυχεία στη Γερμανία |

| | | | |
|------------------|------|--|---|
| | | | <ul style="list-style-type: none"> • 46% αφού εκπλύθηκε και στερεοποιήθηκε με πρόσθετα εναποτέθηκε σε χώρους υγειονομικής ταφής στην Ελβετία • Ένα μικρό μέρος εξήχθη στη Γαλλία σε μεταλλουργική μονάδα <p>Επιπλέον, η ποσότητα λύσος που προκύπτει από τα συστήματα υγρού καθαρισμού των καυσαερίων ανήλθε σε 9460 τόνους το 2004 και διατέθηκε ως εξής:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 32% χωρίς επεξεργασία, κυρίως στα γερμανικά αλατωρυχεία • 12% στερεοποιήθηκε με πρόσθετα και εναποτέθηκε σε ελβετικούς χώρους υγειονομικής ταφής • 56% εξήχθη σε μεταλλουργική μονάδα για ανακύκλωση του ψευδαργύρου |
| Ηνωμένο Βασίλειο | 2000 | 78125 ^[1] (υπολογισμένο) | <p>[1] Ταφή σε χώρο επικίνδυνων αποβλήτων.</p> <p>[4] Η διαχείριση των υπολειμμάτων APC γίνεται ως εξής:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων - τα υπολείμματα APC αναμιγνύονται με υγρά απόβλητα πριν από την ταφή απευθείας σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων (monofill cells). • Ένα σημαντικό μέρος των υπολειμμάτων APC αποστέλλονται για υπόγεια αποθήκευση σε αλατωρυχείο στο Cheshire της Αγγλίας - 170μ κάτω από την επιφάνεια. • Ένας αριθμός εταιρειών διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων στο Ηνωμένο Βασίλειο χρησιμοποιεί υπολείμματα APC για την επεξεργασία όξινων αποβλήτων (συνήθως HCl). Μετά την επεξεργασία τα υπολείμματα APC θεωρούνται μη επικίνδυνα και εναποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων χωρίς την ανάγκη για έλεγχο με δοκιμή έκπλυσης. Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αυτού του είδους. <p>[7] Τα υπολείμματα APC στο Ηνωμένο Βασίλειο είναι περίπου 200000 τόνοι ετησίως και αναμένεται να αυξάνονται συνεχώς. Η πιο συνηθισμένη επεξεργασία είναι η φυσικοχημική επεξεργασία με όξινα απόβλητα με σκοπό τη μερική σταθεροποίηση των υπολειμμάτων. Το προϊόν της επεξεργασίας είναι ένα στερεό μη επικίνδυνο ή επικίνδυνο υπόλειμμα που εναποτίθεται σε χώρο υγειονομικής ταφής. Επιπλέον, υπάρχει ένα αλατωρυχείο στο Cheshire που μπορεί να δέχεται μη επεξεργασμένα υπολείμματα APC για αποθήκευση. Δεν γίνεται εξαγωγή των υπολειμμάτων εκτός της χώρας.</p> |
| Ιαπωνία | | | <p>[2] Η υπτάμενη τέφρα και τα υπολείμματα APC θεωρούνται επικίνδυνα και πριν την ταφή πρέπει να υποστούν κάποια επεξεργασία, όπως τήξη (melting), στερεοποίηση με τσιμέντο, χημική σταθεροποίηση ή έκπλυση με οξέα ή άλλους διαλύτες. Τα στερεοποιημένα υπολείμματα οδηγούνται σε ταφή, ενώ το υπόλειμμα της τήξης μπορεί να</p> |

| | | | |
|---------|------|------------------------|--|
| | | | χρησιμοποιηθεί στην οδοποιία. [3] Θεωρούνται επικίνδυνα και πρέπει να υποστούν κάποια επεξεργασία. |
| Ταϊβάν | | | [3] Η υπάμενη τέφρα θεωρείται επικίνδυνη και πρέπει να υποστεί κάποια επεξεργασία. Προς το παρόν, στερεοποιείται ή σταθεροποιείται και οδηγείται σε ταφή. |
| Καναδάς | | | [2] Επεξεργασία των υπολειμμάτων APC και ταφή σε χώρο επικίνδυνων αποβλήτων. |
| ΗΠΑ | 2006 | 1000000 ^[1] | [2] Τα υπολείμματα APC και η υπολειμματική τέφρα (πυθμένα) στις περισσότερες μονάδες αναμιγνύονται και αναφέρονται ως συνδυασμένη τέφρα (combined ash). Συνήθως, εναποτίθενται σε χώρους ταφής που δέχονται μόνο υπολείμματα από μονάδες καύσης ΑΣΑ (monofills). [6] Κυρίως συνδυασμός με υπολειμματική τέφρα και χρήση στη συντήρηση χώρων υγειονομικής ταφής. |

[1] CEWEP, 2006; [2] Quina et al., 2008b; [3] Huang et al., 2006; [4] Rani et al., 2008; [6] CEWEP, 2008; [7] ISWA, 2008; [8] Hjelmar et al., 2009

Πίνακας I.38 Επισκόπηση των κυριότερων τεχνολογιών επεξεργασίας υπολειμμάτων APC που χρησιμοποιούνται ή μελετώνται

| Τεχνολογία | Είδος Διεργασίας | Ανάπτυξη τεχνολογίας | Εμπορικά Διαθέσιμη | Συμμόρφωση με όρια ΕΕ | Εκτίμηση Κόστους επεξεργασίας €/tonne |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| VKI process | Χημική σταθεροποίηση | LSP | Όχι | Ναι | 69–102 |
| DRH process | Χημική σταθεροποίηση | LSP | Ναι | Μάλλον ναι | Καμία πληροφορία |
| Ferrox | Χημική σταθεροποίηση | LSP | Ναι | Ναι | 65 |
| FLUWA | Έκπλυση/ Έκπλυση με οξέα | FSO | Ναι | Δεν αναφέρεται | 150–250 |
| T.I.L. Integrated LAB | Έκπλυση | FSO | Ναι | Όχι | Καμία πληροφορία |
| WesPhix | Χημική σταθεροποίηση | FSO | Ναι | Μάλλον όχι | 15–25 |
| Inertec | Στερεοποίηση με τσιμέντο | FSO | Ναι | Δεν αναφέρεται | 200–220 |
| Ragn-Sells | Στερεοποίηση με τσιμέντο | FSO | Ναι | Ναι (σύμφωνα με R-S) | 90–146 |
| NOAH, Langøya | Στερεοποίηση με γύψο | FSO | Ναι | Δεν αναφέρεται | ~ 50 |
| Γέμισμα ορυχείων | Στερεοποίηση/ σταθεροποίηση | FSO | Ναι | Δεν αναφέρεται | 70–100 |
| JFE Engineering | Τήξη (ηλεκτρική αντίσταση) | FSO | Ναι | Μάλλον | 100–500 |
| Daido Steel | Τήξη (πλάσμα) | FSO | Ναι | Μάλλον | 100–500 |
| Takuma | Τήξη (φούρνος) | FSO | Ναι | Μάλλον | 100–500 |
| CTU | Τήξη | PS | Όχι | - | 65–112 |
| Watech | Έκπλυση και πυρόλυση | PS | Όχι | - | Καμία πληροφορία |

LSP: Large Scale Pilot

FSO: Full Scale Operation

PS: Pilot Scale

Πηγή: Προσαρμογή από Hjelm et al., 2009

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|----------|-----------|----|---------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|---------|----------|
| H 243 | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li 13 | Be 10 | | | | | | | | | | | B 2 | C 5 | N 9 | O 302 | F 35 | Mg 53 |
| Na 61 | Mg 53 | | | | | | | | | | | Al 105 | Si 21 | P 302 | S 15 | Cl 5 | Ar |
| K 14 | Ca 111 | Sc 1 | Ti 9 | V 5 | Cr 2 | Mn 69 | Fe 122 | Co | Ni 3 | Cu 18 | Zn 13 | Ga | Ge | As 6 | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr 17 | Y 5 | Zr | Nb 5 | Mo 1 | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd 1 | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba 17 | Lanth. | Hf | Ta 1 | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb 16 | Bi 2 | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Act. | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----|----|---------|----|----|----|----|----|----|----|---------|----|----|----|
| La 5 | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er 2 | Tm | Yb | Lu |
| Ac | Th | Pa | U 32 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Σημείωση: ο αριθμός που αναφέρεται σε κάθε στοιχείο αντιστοιχεί στον αριθμό των ενώσεων που σχηματίζει με τα φωσφορικά

Πηγή: Eighmy et al., 2004

Σχήμα 1.3 Τα στοιχεία που συναντώνται σε φυσικά φωσφορικά ορυκτά

Πίνακας Ι.39 Νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με τα υγρά απόβλητα και τη διαχείρισή τους

| |
|--|
| <p>A. Ευρωπαϊκή νομοθεσία</p> <p>Οδηγία 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 24ης Νοεμβρίου 2010, περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης).</p> <p>Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων.</p> <p>Οδηγία 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 σχετικά με πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος στον τομέα της πολιτικής των υδάτων καθώς και σχετικά με την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.</p> <p>Οδηγία 2013/39/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 12ης Αυγούστου 2013, για την τροποποίηση των οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ.</p> <p>Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21ης Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων.</p> <p>Οδηγία 98/15/ΕΚ της Επιτροπής της 27ης Φεβρουαρίου 1998 για τροποποίηση της οδηγίας 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου όσον αφορά ορισμένες απαιτήσεις οι οποίες καθορίζονται στο παράρτημα Ι αυτής.</p> |
| <p>B. Ελληνική Νομοθεσία</p> <p>Η Διαχείριση των αστικών λυμάτων καθορίζεται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ. Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3-1997) με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων". Το 1999 καθορίστηκε ο κατάλογος των ευαίσθητων αποδεκτών (Κ.Υ.Α. 19661/1982/1999 (Φ.Ε.Κ. 1811Β/29-9-1999), ο οποίος επικαιροποιήθηκε το 2002 (Κ.Υ.Α. 48392/939/3-2-2002 (Φ.Ε.Κ. 405Β/3-4-2002) με την προσθήκη δύο ακόμα περιοχών στο Σαρωνικό και Θερμαϊκό κόλπο. Στη συνέχεια παρατίθεται η λίστα με τη σχετική νομοθεσία για τα αστικά λύματα και την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων.</p> |
| <p>Αστικά Λύματα</p> <ul style="list-style-type: none">• Οδηγία 91/271/ΕΟΚ• Εναρμόνιση – ΚΥΑ 5673/400/1997 (B 192) "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων"• ΚΥΑ 19661/1982/1999 (B 1811) "Τροποποίηση της ΚΥΑ 5673 – Κατάλογος ευαίσθητων περιοχών"• ΚΥΑ 48392/939/2002 (B 405) "Συμπλήρωση του καταλόγου ευαίσθητων περιοχών" |
| <p>Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων</p> <ul style="list-style-type: none">• Κοινή Υπουργική Απόφαση 145116/2011: "Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις"• Εγκύκλιος 145447: Διευκρινίσεις σχετικά με την ορθή εφαρμογή της ΚΥΑ 45116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β'354/2011) «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις».• Εγκύκλιος 1589: Διευκρινίσεις σχετικά με την ορθή εφαρμογή της ΚΥΑ 45116/02-02-2011 |

(ΦΕΚ Β' 354/2011) «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις» μετά την έκδοση του Ν. 4014/2011 (ΦΕΚ 209/21-09-2011)

- ΚΥΑ 191002/2013: Τροποποίηση της υπ' αριθ. 145116/2011 κοινής υπουργικής απόφασης "Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Β' 354)" και συναφείς διατάξεις

Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2017

Πίνακας Ι.40 Όρια υγρών αποβλήτων για την αποδοχή τους στο δίκτυο αποχέτευσης όπως προβλέπονται στο ΦΕΚ 286 (13/2/2012): «Έγκριση του Ειδικού Κανονισμού Λειτουργίας Δικτύου Αποχέτευσης (Ε.Κ.Λ.Δ.Α.) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε.»

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ | ΔΙΚΤΥΟ ΑΠΟΧΕΤΕΥΣΗΣ |
|-------------------------------|---|
| ρΗ | 6.0 – 9.5 |
| Θερμοκρασία | 40 ⁰ C |
| Ολικά Αιωρούμενα στερεά | 500 mg/l |
| BOD5 | 500 mg/l |
| COD | 1000 mg/l Τιμές COD >1000mg/L γίνονται αποδέκτες μόνο εάν COD<2.5*BOD5 |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 4000 μs/cm |
| Λίπη – Έλαια (ζωικά – φυτικά) | 100 mg/l |
| Ορυκτά Έλαια | 15 mg/l |
| Αμμωνία – N | 60 mg/l |
| Φωσφορικά – P | 10 mg/l |
| Θειώδη SO ₃ | 1 mg/l |
| Θειικά SO ₄ | 1500 mg/l |
| Θειούχα | 1 mg/l |
| Νιτρώδη | 4 mg/l |
| Νιτρικά | 20 mg/l |
| Αργίλιο | 10 mg/l |
| Αντιμόνιο | 5 mg/l |
| Αρσενικό | 0.5 mg/l |
| Βάριο | 20 mg/l |
| Βηρύλλιο | 30 mg/l |
| Βόριο | 10 mg/l |
| Χρώμιο ³ | 2 mg/l |
| Χρώμιο ⁶ | 0.5 mg/l |
| Κοβάλτιο | 10 mg/l |
| Χαλκός | 1 mg/l |
| Κυανιούχα | 3 mg/l |
| Φθοριούχα | 20 mg/l |
| Σίδηρος | 15 mg/l |
| Μόλυβδος | 5 mg/l |
| Μαγγάνιο | 10 mg/l |
| Μολυβδένιο | 10 mg/l |
| Νικέλιο | 10 mg/l |
| Φαινόλες | 5 mg/l |
| Σελήνιο | 0.2 mg/l |
| Άργυρος | 5 mg/l |
| Θάλλιο | 2 mg/l |
| Κασσίτερος | 10 mg/l |
| Τιτάνιο | 10 mg/l |
| Ουράνιο | 5 mg/l |
| Ψευδάργυρος | 20 mg/l |
| Κάδμιο | 0.5 mg/l |
| Υδράργυρος | 0.01 mg/l |

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

(Παράρτημα κεφαλαίου 4)

Πίνακας II.1 Αποτελέσματα βιβλιογραφικής έρευνας για τη στοιχειακή ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (FA) από καύση ΑΣΑ και υπολειμμάτων APC που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα (FA+APC)

| Πηγή | | [1] | [2] | [2] | [2] | [2] | [3] | [4] | [5] | [6] | [7] | [8] | [9] | [10] | [11] | [12] | [13] |
|-----------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|----------|-----------|
| | | FA | FA | FA | FA | FA | FA | FA | FA | FA | FA+APC | FA+APC | FA+APC | FA+APC | FA+APC | FA | FA |
| Ca | w/w % | 4.63 | | | | | 12 | | 7.603 | 18 | | | 34.88 | | 31.05 | 5-10 | 7.4-13 |
| O | w/w % | | | | | | | | | | | | | | 19.2 | | |
| Cl | w/w % | 23.2 | 7.5 | 13.2 | 6.1 | 2.2 | 5.8 | | | 3.1 | | | | | 11.93 | 3-5 | 2.9-21 |
| C | w/w % | | | | | | | | | | | | | | 4.87 | | |
| S | w/w % | | | | | | | | 5.495 | 8.2 | | | | | 1.45 | | 1.1-4.5 |
| H | w/w % | | | | | | | | | | | | | | 1.11 | | |
| Na | w/w % | 8.4 | 3.3 | 7.5 | 4.4 | 3.7 | 4.3 | | 1.617 | 2.6 | | | 1.92 | | 2.95 | | 1.5-5.7 |
| K | w/w % | 10.9 | 4.8 | 6.1 | 6.6 | 2.6 | 4.0 | | 2.6 | 2.1 | | | 2.53 | | 2.72 | 2-4 | 2.2-6.2 |
| Si | w/w % | 3.8 | | | | | 11.2 | | 0.0236 | 6.7 | | | | | 6.45 | | 9.5-21 |
| Al | w/w % | 2.08 | | | | | 4.2 | | 2.614 | 3.6 | | | 0.45 | | 3.61 | | 4.9-9 |
| N | w/w % | | | | | | | | | | | | | | nd | | |
| Fe | w/w % | <0.16 | 1.71 | 1.71 | 1.94 | 2.3 | 1.9 | 2.58 | 1.097 | 2 | | | | | 1.21 | | 1.2-4.4 |
| Mg | w/w % | <0.11 | | | | | 1.7 | | 0.8741 | 1.8 | | | 0.5 | | | 1-3 | 1.1-1.9 |
| P | w/w % | | | | | | 2.6 | | 0.6204 | 0.5 | | | | | | | 0.48-0.96 |
| Ag | mg/kg | 192 | | | | | | | 3.834 | | | | | 11.75 | | | 2.3-100 |
| As | mg/kg | 960 | 70 | 125 | 80 | 65 | | | 26.44 | 240 | 130.7 | | | 82.43 | | 1-2 | 37-320 |
| B | mg/kg | | | | | | | | 117.1 | | | | | | | | |
| Ba | mg/kg | <2400 | | | | | | | 858.9 | 140 | | | | | | 30-80 | 330-3100 |
| Br | mg/kg | 2380 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | mg/kg | 1660 | 270 | 940 | 220 | 80 | 104 | 25.5 | 36.71 | 83 | 289.7 | 53 | 120 | 72.02 | 72 | 100-300 | 50-450 |
| Co | mg/kg | 13.3 | | | | | | | 1.121 | 34 | | | | 36.94 | | | 13-87 |
| Cr | mg/kg | 494 | 350 | 410 | 600 | 750 | 327 | 118 | 157 | 450 | 366.2 | 318 | 80 | 318.43 | 225 | 10-100 | 140-1100 |
| Cu | mg/kg | 2220 | 950 | 1150 | 750 | 1000 | 1026 | 313 | 563.2 | 840 | 1286 | 658 | 550 | 976.74 | 555 | 300-1000 | 600-3200 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|---------|------|-------------|------------|
| Hg | mg/kg | 9.77 | 15 | 12 | 2.5 | 1.1 | | 52 | 3.578 | 0.05 | 0.435 | | | nd | 12.8 | 1-20 | 0.7-30 |
| Mn | mg/kg | 448 | | | | | | | 704.2 | 1100 | | | | 2034.66 | | | 800-1900 |
| Mo | mg/kg | 47.1 | | | | | | | 27.08 | 22 | | | | | | 20-60 | 15-150 |
| Ni | mg/kg | 69.8 | | | | | | 60.8 | 70.62 | 220 | 74.85 | 121 | 50 | 185.67 | 103 | | 60-260 |
| Pb | mg/kg | 27000 | 9900 | 12000 | 7400 | 3800 | 1667 | 1496 | 1515 | 3000 | 4451 | 1686 | 3050 | 4769.96 | 2143 | 4000-8000 | 5300-26000 |
| Sb | mg/kg | 2073 | 410 | 510 | 250 | 345 | | | 35.76 | 1100 | | | | | | 150-500 | 260-1100 |
| Se | mg/kg | 17.4 | | | | | | | 81.94 | 10 | | | | | | | 0.4-31 |
| Sn | mg/kg | 5900 | | | | | | | 358.5 | 380 | | | | 5879.51 | | | 550-2000 |
| Ti | mg/kg | 6100 | | | | | | | 434.3 | 14000 | | | | | | | 6800-14000 |
| Zn | mg/kg | 104400 | 19300 | 18200 | 12500 | 10000 | 8630 | 4386 | 3269 | 17000 | 5622 | 4244 | 6490 | 6089.93 | 5416 | 10000-20000 | 9000-70000 |

nd: not detected

[1] Eighmy et al., 1995; [2] Derie, 1996; [3] Wang et al., 2001; [4] Youcai et al., 2002; [5] Shi and Kan, 2009b; [6] Tang et al., 2016; [7] Li et al., 2004; [8] He et al., 2004; [9] Geysen et al., 2006; [10] Wan et al., 2006; [11] Quina et al., 2008a; [12] Kosson et al., 1996; [13] IAWG, 1997.

Αποτελέσματα μελετών της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιούν διαφορετικές δοκιμές έκπλυσης για την αξιολόγηση των υπολειμμάτων APC
(Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες II.2, II.3, II.4, II.5, II.6 ξεχωριστά για κάθε δοκιμή έκπλυσης)

Πίνακας II.2 Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης DIN 38414-S4

| Πηγή | Δείγμα | Τεστ | pH | Αγωγιμ. | TDS | DOC | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ⁻ |
|---------------------|--------|-----------|-------|---------|-------|-------|-------|----|------|-----|-----|-------|----|-----|------|----|----|------|-------|-----------------|------------------------------|
| | | | | mS/cm | g/L | mg/kg | mg/kg | | | | | | | | | | | | | g/kg | g/kg |
| Quina et al., 2008a | APC+FA | DIN 38414 | 12.6 | 39.4 | 23.8 | 56.9 | | | 0.18 | 6.4 | 1.1 | 0.189 | | 1.7 | 435 | | | 49.4 | 63.4 | 109 | 18.3 |
| Geysen et al., 2006 | APC+FA | DIN 38414 | 12.5 | | | | | | <1 | 1 | 3 | | | 1 | 1031 | | | 56 | 84 | | |
| | APC+FA | | 9.7 | | | | | | 9 | 7 | 1 | | | 6 | 8 | | | 10 | 143 | | |
| | APC+FA | | 12.1 | | | | | | 1 | 1 | 24 | | | 3 | 3300 | | | 38 | 129 | | |
| Geysen et al., 2004 | APC+FA | DIN 38414 | 12.49 | | 18.8% | | | | <1 | 1 | 3 | | | 1 | 1031 | | | 56 | 84.2 | 16.7 | |
| | APC | | 12.38 | | 22.9% | | | | <1 | 3 | 2 | | | 1 | 1166 | | | 82 | 95.6 | 20.92 | |
| | APC | | 12.25 | | 21.2% | | | | <1 | 1 | 2 | | | <1 | 978 | | | 55 | 82.6 | 19.25 | |
| | APC | | 13.2 | | 72.5% | | | | <1 | 2 | 4 | | | 1 | 1438 | | | 713 | 0.521 | 31.60 | |
| Bipp et al., 1997 | FA | DIN 38414 | 9.0 | 21.6 | | | | | 1.8 | 4.7 | 0 | | | 0 | 0.4 | | | 0.5 | | | |
| Όρια | | | 4-13 | 100 | | 2000 | | | 5 | 50 | 100 | 1 | | 20 | 20 | | | 100 | nd | 100 | 50 |

Όπου δεν αναφέρεται οριακή τιμή οφείλεται στο ότι δεν έχει θεσπιστεί, ή δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία

Με κόκκινο επισημαίνονται τα στοιχεία που υπερβαίνουν τα όρια της δοκιμής έκπλυσης

Πίνακας II.3 Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με δοκιμές έκπλυσης της Κίνας

| Πηγή | Δείγμα | Τεστ | pH | Αγωγιμ. mS/cm | TDS g/L | DOC mg/kg | As mg/l | Ba | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ⁻ |
|---------------------|---------------------|-------------------------------|------------|------------------|------------|--------------|----------------|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----|----------------|----------------|----|-------|----------------|----|-----------------|------------------------------|
| Li et al., 2003 | APC+FA BoilerAsh | GB5086.1-1997 | 9.7 8.4 | | | | 0.685 1.368 | | 1.106 5.465 | 2.622 10.97 | 3.721 6.634 | 0.002 <0.001 | | 0.177 0.969 | 16.04 22.79 | | | 10.11 11.61 | | | |
| Όρια | | GB5085.3-1996 | | | | | 1.5 | | 0.3 | 10 | 50 | 0.05 | | 10 | 3,0 | | | 50 | | | |
| Youcai et al., 2002 | FA | China TCLP stand. | | | | | | | 1.2601 | 0.1368 | 0.7117 | 0.0328 | | 0.3445 | 24.56 | | | 57.23 | | | |
| Όρια | | China toxic standards | | | | | | | 0.3 | 1.5 | 50 | 0.05 | | 25 | 3.0 | | | 50 | | | |
| Shi and Kan, 2009b | APC | GB5086.2-1997 | | | | | | | 1.62 | 2.47 | 8.17 | | | | 26.47 | | | 56.11 | | | |
| Όρια | | China standard | | | | | | | 0.3 | 1.5 | 50 | | | | 3 | | | 50 | | | |
| Qiu et al., 2016 | FA | Chinese standard HJ/T300-2007 | | | | | 0.179 | 0.577 | 1.948 | 2.213 | 64.787 | <0.007 | | 1.521 | 7.851 | | 0.255 | 124.5 | | | |
| Όρια | | GB16889-2008 | | | | | 0.3 | 25 | 0.15 | 4.5 | 40 | 0.25 | | 0.5 | 0.25 | | 0.1 | 100 | | | |

Όπου δεν αναφέρεται οριακή τιμή οφείλεται στο ότι δεν έχει θεσπιστεί, ή δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία
Με κόκκινο επισημαίνονται τα στοιχεία που υπερβαίνουν τα όρια της δοκιμής έκπλυσης

Πίνακας II.4 Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου JLT-13 της Ιαπωνίας

| Πηγή | Δείγμα | Τεστ | pH | Αγωγιμ. mS/cm | TDS g/L | DOC mg/kg | As mg/l | Ba | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | Ca | Na | K |
|-------------------------|--------|-------------------|------|------------------|------------|--------------|------------|----|------|------|------|---------|----|----|------|------|-----|------|------|------|------|
| Mallampati et al., 2015 | FA | JLT-13 (pH=6) | | | | | 1.0 | | 0.96 | 1.8 | | | | | 1.02 | | | | | | |
| Όρια | | | | | | | 0.01 | | 0.01 | 0.05 | | | | | 0.01 | | | | | | |
| Shim et al., 2005 | FA | JLT-13 | | | | | | | | 0.86 | | | | | 3.4 | | | 0.9 | 3400 | 2700 | 2000 |
| | FA | JLT-13 | | | | | 0.1 | | 0.2 | 0.35 | | | | | 0.05 | 0.09 | | 0.02 | 1200 | 4700 | 3900 |
| | FA | JLT-13 | | | | | | | | 0.03 | | | | | 24 | | | 4.4 | 3600 | 1400 | 1400 |
| Mizutani et al., 2000 | FA+APC | JLT-13 | 12.6 | | | | | nd | | | 0.04 | | | | 7.44 | | | 2.54 | | | |
| Uchida et al., 1996 | FA | JLT-13 | 11.7 | | | | <0.01 | | 0.1 | 0.2 | | <0.0005 | | | 22.7 | | | | | | |
| | FA | JLT-13 | 9.6 | | | | <0.01 | | 6.7 | 0.2 | | <0.0005 | | | 2.5 | | | | | | |
| Όρια | | Japanese standard | | | | | 0.3 | | 0.3 | | | | | | 0.3 | | 0.3 | | | | |

Όπου δεν αναφέρεται οριακή τιμή οφείλεται στο ότι δεν έχει θεσπιστεί, ή δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία

Με κόκκινο επισημαίνονται τα στοιχεία που υπερβαίνουν τα όρια της δοκιμής έκπλυσης

Πίνακας II.5 Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης TCLP

| Πηγή | Δείγμα | Τεστ | pH | Αγωγιμ. | TDS | DOC | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ⁻ |
|-------------------|--------|--------------------|------|---------|-----|-------|------|------|------|------|------|-------|----|-------|-------|------|------|------|------|-----------------|------------------------------|
| | | | | mS/cm | g/L | mg/kg | mg/l | | | | | | | | | | | | g/kg | g/kg | g/kg |
| Wang et al., 2001 | FA | TCLP(n=10) | 7.90 | | | | | | 1.40 | 1.46 | 0.14 | | | | 0.72 | | | 2.90 | | | |
| Derie, 1996 | FA | TCLP | | | | | 0.04 | | 18 | 0.9 | 10 | 0.008 | | | 72 | 0.05 | | 170 | | | |
| | FA | TCLP | | | | | 0.03 | | 6.5 | 1.3 | 11 | 0.004 | | | 40 | 0.05 | | 110 | | | |
| | FA | TCLP | | | | | 0.02 | | 2.4 | 2.5 | 8 | 0.004 | | | 28 | 0.07 | | 95 | | | |
| Li et al., 2010 | APC+FA | TCLP | | | | | | 0.04 | 0.13 | 0.38 | | | | 31.98 | | | 2.93 | | | | |
| Tang et al., 2016 | | | | | | | | | 6.40 | 0.85 | 0.19 | | | 1.04 | 15.50 | | | | | | |
| Όρια | | US Standards | | | | | 5 | 100 | 1 | 5 | | 0.2 | | 5 | 5 | | 1 | | | | |
| | | Chinese Standards* | | | | | 5 | | 1 | 5 | 100 | | | 5 | | | | 100 | | | |

Όπου δεν αναφέρεται οριακή τιμή οφείλεται στο ότι δεν έχει θεσπιστεί, ή δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία

Με κόκκινο επισημαίνονται τα στοιχεία που υπερβαίνουν τα όρια της δοκιμής έκπλυσης

*(Πηγή: Xie et al., 2012)

Πίνακας II.6 Αποτελέσματα βιβλιογραφίας με τη δοκιμή έκπλυσης availability test NEN 7341

| Πηγή | Δείγμα | Τεστ | pH | Αγωγιμ. | TDS | DOC | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ⁻ |
|-----------------------|---------|----------|----|---------|-----|-------|-------|----|-----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|-------|------|-----------------|------------------------------|
| | | | | mS/cm | g/L | mg/kg | mg/kg | | | | | | | | | | | | g/kg | g/kg | g/kg |
| Eighmy et al., 1995 | ESP Ash | NEN 7341 | | | | | 86 | 28 | 900 | 0 | 980 | | 32 | | 920 | | | 44300 | 56.2 | | |
| Mizutani et al., 2000 | FA+APC | NEN 7341 | | | | | | | 66 | | 139 | | | | 168 | | | 4490 | | | |

Πίνακας II.7 Αποτελέσματα βιβλιογραφικής έρευνας για τη στοιχειακή ανάλυση ιπτάμενης τέφρας ΙΑ από διάφορες χώρες

| | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Ταϊβάν | Ιαπωνία | Κουβέιτ | Ιταλία | Ελλάδα | Ελλάδα | | |
|-------------|------|------|------|------|-------|--------|------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|-------------|--------------|
| | [1] | [2] | [2] | [3] | [3] | [4] | [5] | [5] | [6] | [7] | [8] | [9] | [10] | | |
| g/kg | | | | | | | | | | | | | | min | max |
| C | 89.6 | 135 | 254 | | | | | | | | | | | 89.6 | 254 |
| H | 19.8 | | | | | | | | | | | | | 19.8 | 19.8 |
| O | 257 | 239 | 355 | | | | | | | | | | | 239 | 355 |
| N | 1.2 | | | | | | | | | | | | | 1.2 | 1.2 |
| S | 2 | | | | | | | | | | 8.2 | | | 2 | 8.2 |
| P | 0.3 | | | | | | | | | | | | | 0.3 | 0.3 |
| Cl | 87 | 172 | 12.8 | | | | | | | | 112 | | | 87 | 172 |
| Si | | 61.7 | 144 | | | | | | | | 22 | | | 22 | 144 |
| Al | 0.8 | 42.8 | 89.5 | 28.3 | 3.9 | 4.78 | | | | | 2 | | | 0.8 | 89.5 |
| Ba | | | | 1.6 | 2.2 | 1.26 | 1.6 | 1.0 | 0.05 | | | 0.54 | | 0.05 | 2.2 |
| Ca | 14.9 | 217 | 85.5 | 91.7 | 25.3 | 91.41 | | | | | 600 | | | 14.9 | 600 |
| Cu | 0.6 | 0.24 | 0.16 | 0.5 | 2.1 | 1.88 | 2.73 | 13.0 | 0.32 | 0.24 | 0.17 | | 0.41 | 0.16 | 13.0 |
| Fe | 1.1 | | | 26.4 | 13.1 | 14.16 | | | 3.6 | | 4 | | | 1.1 | 26.4 |
| K | 3.6 | 15.0 | 15.6 | 18.0 | 31.8 | 36.13 | | | | | 8 | | | 3.6 | 36.13 |
| Mg | 1 | 30.1 | 10.3 | 35.1 | 4.2 | 2.84 | | | 2.2 | | 4 | | | 1 | 35.1 |
| Mn | | | | 0.5 | 0.4 | | | | 0.06 | | 0.1 | | | 0.06 | 0.5 |
| Na | 104 | 17.5 | 9.5 | 40.5 | 183.3 | 147.36 | | | | | 21 | | | 9.5 | 183.3 |
| Pb | 0.11 | 1.44 | 1.17 | 1.4 | 4.3 | 3.16 | 4.34 | 11.8 | 0.44 | 0.89 | 0.96 | 1.56 | 0.55 | 0.11 | 11.8 |
| Ti | | | | 7.2 | 0.2 | | | | | | | | | 0.2 | 7.2 |
| Zn | 3.3 | 8.72 | 4.61 | 31.2 | 94.6 | 52.31 | 48.8 | 37.1 | 1.83 | 3.76 | 3 | 5.14 | 2.2 | 1.83 | 94.6 |

| | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Κίνα | Ταϊβάν | Ιαπωνία | Κουβέιτ | Ιταλία | Ελλάδα | Ελλάδα | | |
|-------|------|------|------|-------|--------|------|------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------------|---------------|
| | [1] | [2] | [2] | [3] | [3] | [4] | [5] | [5] | [6] | [7] | [8] | [9] | [10] | | |
| mg/kg | | | | | | | | | | | | | | min | max |
| Ag | | | | 54.9 | 131.8 | | | | | | | | | 54.9 | 131.8 |
| As | 1.33 | | | 200.0 | 159.5 | 103 | 575 | 81.5 | 28.89 | | 10 | 16.9 | | 1.33 | 575 |
| Bi | | | | 58.4 | 200.1 | | | | | | | 72.8 | | 58.4 | 200.1 |
| Cd | 12.1 | 88.0 | 31.9 | 43.8 | 301.9 | 126 | 84.4 | 60.7 | 13.56 | 5.61 | 85 | 29.4 | 3 | 3 | 301.9 |
| Co | | | | 18.6 | 1.0 | | | | 3.86 | | 45 | 0.6 | | 0.6 | 45 |
| Cr | | 153 | 32.1 | 206.0 | 18.5 | 19 | 95.0 | 234 | 12.65 | 58.10 | 109 | | 54 | 18.5 | 234 |
| Ga | | | | 163.5 | 38.0 | | | | | | | 4.1 | | 4.1 | 163.5 |
| Hg | 63 | | | | | | | | 6.18 | | | 0.32 | | 0.32 | 63 |
| Li | | | | 117.5 | 202.5 | | | | | | | | | 117.5 | 202.5 |
| Mo | | | | | | | | | 7.91 | | | 9.1 | | 7.91 | 9.1 |
| Ni | 10.1 | 82.4 | 21.2 | 47.0 | 32.4 | 154 | | | 19.96 | 31.75 | 45 | 41.10 | 4 | 4 | 154 |
| Sb | | | | 88.1 | 187.7 | | | | | | 6 | 73.2 | | 6 | 187.7 |
| Se | | | | | | | | | | | | 2.0 | | 2 | 2 |
| Sn | | | | 760.0 | 1279.0 | | | | 1514.3 | | 18 | 303.0 | | 18 | 1514.3 |
| Sr | | | | 168.5 | 109.6 | | | | | | | 140.7 | | 109.6 | 168.5 |

[1] Wu et al., 2011; [2] Pan et al., 2013a; [3] Zhao et al., 2008a; [4] Xie and Zhu, 2013; [5] Bo et al., 2009; [6] Sukandar et al., 2009; [7] Al Fares, 2013; [8] Lombardi et al., 1998; [9] Kougemitrou et al., 2011; [10] Χριστόπουλος, 2010.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Δημοσιεύσεις - Ανακοινώσεις

Δημοσιεύσεις - Ανακοινώσεις

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγιναν οι ακόλουθες δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και ανακοινώσεις σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια:

1. C. Vavva, T. Lympferopoulou, K. Magoulas, E. Voutsas, 2017. Chemical stabilization of fly ash from medical waste incineration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* Submitted for publication.
2. C.Vavva, E. Voutsas, K. Magoulas, 2017. Process development for chemical stabilization of fly ash from municipal solid waste incineration. *Chem. Eng. Res. Des.* 125, 57–71.
3. C. Vavva, E. Voutsas, K. Magoulas, 2017. Chemical stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. *5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, Athens, June 21-24.
4. C. Vavva, E. Voutsas, D. Tassios, 2013. Environmental management of fly ash produced from the incineration of municipal solid waste. *13th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST)*, Athens, September 5-7.
5. Χ. Βάββα, Ε. Βουτσάς, Π. Σαμαράς, Ε. Καλογήρου, Δ. Τασιός, 2009. Διαχείριση των υπολειμμάτων του συστήματος καθαρισμού των αερίων από αποτεφρωτήρες αστικών στερεών απορριμμάτων. *3ο Διεθνές Συνέδριο ΕΕΔΣΑ*, Αθήνα, 30 & 31 Οκτωβρίου.
6. C. Vavva, E. Voutsas, P. Samaras, D. Tassios, 2009. Environmental Management of APC residues produced from the Incineration of Municipal Waste with Energy Recovery. *2nd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 09) and SECOTOX Conference*, Mykonos, June 21-26.
7. E. Voutsas, C. Vavva, G. Pappa, D. Tassios, 2008. Treatment and energy utilization of municipal solid waste with the plasma gasification technology. *3rd International Conference ENERTECH*, Athens, November 20-23.